

anno VII - N° 1 - GENNAIO/FEBBRAIO 2023



La Chimica e Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2023

1



**La decarbonizzazione nell'industria chimica
Premi a giovani ricercatori SCI**

ISSN 2283-544X



Resine Poliesteri Insature a basso Carbon Footprint

Un esempio concreto del continuo impegno di Polynt al raggiungimento degli obiettivi Europei di transizione ecologica è rappresentato dallo sviluppo di una resina poliesteri insatura, con carbon footprint inferiore del 50% rispetto al prodotto equivalente di origine fossile.

Il Gruppo di Ricerca e Sviluppo ha utilizzato il proprio know-how formulativo per mettere a punto la resina Polynt 9759 IB, che contiene il 60% di materie prime da fonte biologica e/o riciclabile, e che viene usata industrialmente per la produzione di ponti in materiale composito per uso pedonale in Olanda e Germania.

Applicando il modello di Mass Balance con catena di custodia, di cui la Federazione europea dell'industria chimica Cefic ha chiesto il formale riconoscimento alle Autorità Europee, il contenuto rinnovabile della resina Polynt 9759 IB raggiunge il 100%, con ulteriore risparmio del 20% di emissioni di CO₂eq, portando ad un miglioramento del Carbon Footprint del 60% rispetto al prodotto equivalente di origine fossile.

La base formulativa bio/rinnovabile sviluppata costituisce una piattaforma tecnologica che può essere trasferita a resine poliesteri insature suscettibili di utilizzo per la realizzazione di manufatti in materiale composito per la maggior parte dei processi produttivi esistenti.

contact@polynt.com - www.polynt.com





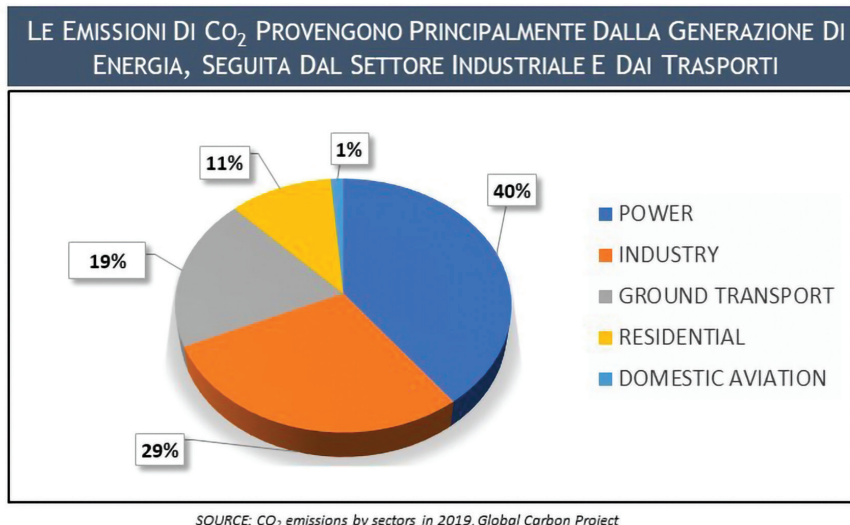
DECARBONIZZAZIONE DELL'INDUSTRIA “HARD-TO-ABATE”: “A ZERO-CARBON PUZZLE”?

Il settore industriale è uno dei principali responsabili delle emissioni globali di CO₂ antropica, intorno al 25-30%, secondo solo alla produzione di potenza elettrica a partire da fonti fossili. Mentre esistono diverse alternative per la produzione di energia elettrica a basse emissioni di carbonio, le fonti rinnovabili *in primis*, molto più complessa si presenta la situazione per il settore industriale, soprattutto la cosiddetta industria “hard-to-abate”, responsabile della frazione più significativa delle emissioni. Stiamo parlando

sia di industrie Oil & Gas, come la petrolchimica e la raffinazione (che è anche un'importante fonte di prodotti petrolchimici come propilene, olefine, aromatici...), sia di altre industrie, come acciaierie, cementifici, cartiere, industria dei metalli (alluminio *in primis*), ceramica...

Il problema è particolarmente intrigante perché queste industrie, oltre a essere assai *energy-intensive* (richiedendo anche temperature molto alte), presentano spesso il carbonio al centro del loro prodotto, come la petrolchimica e le acciaierie, o, lo stesso carbonio, gioca comunque un ruolo rilevante nel ciclo di produzione (cementifici): quindi il nostro target, affatto banale, dovrebbe essere quello di raggiungere un'efficienza totale nel gestire il solo carbonio che rimarrà nel prodotto cercando di evitare di impiegarne per generare l'energia che serve al processo.

È curioso, al proposito, rilevare, come ben descritto nell'articolo di Perego e Ricci, che, tra i settori



industriali, “il comparto chimico sia quello responsabile del maggior consumo di combustibili fossili ed energia. Tuttavia, le sue emissioni di CO₂ sono sensibilmente inferiori a quanto ci si potrebbe attendere in base ai suoi consumi energetici. Il motivo di questo paradosso è che circa la metà dei combustibili fossili consumati è utilizzata come materia prima anziché come fonte di energia, così che il relativo carbonio non viene rilasciato nell'atmosfera, o almeno non nel breve termine, ma si ritrova nei prodotti finali del comparto”.

Questi processi si distinguono, inoltre, per operare su larghissima scala, con produzioni continue, con durate superiori alle 8.000 ore/anno, e assai ottimizzate; questo è l'esempio tipico dell'ammoniaca (uno dei cinque *top-chemical* per produzione annuale, circa 8 milioni di t/a), ma simili ragionamenti possono essere estesi anche alle altre industrie “hard-to-abate”.

La chimica può fare molto per offrire delle soluzioni sia alla propria tipica industria, sia a tutte le altre ed è al centro di molte delle soluzioni attualmente proposte per la decarbonizzazione di questo settore. A questo proposito, abbiamo quindi cercato di capire in questo numero de *La Chimica e l'Industria* quali possano essere le principali soluzioni per le differenti industrie:

- l'industria chimica di larga scala, trattata nell'articolo di Carlo Perego e Marco Ricci, con anche alcune riflessioni di Ferruccio Trifirò nel suo focus sugli sforzi della chimica italiana;
- l'industria della raffinazione, integrata con la petrolchimica, trattata da Claudio Allevi e Gianluca Colombo;
- l'industria del ferro e dell'acciaio nell'articolo di Gaetano Iaquaniello e Giorgio Vilardi, che estendono il loro trattato anche ai cementifici, e dei materiali di costruzione, argomento trattato con maggiore specificità da Giorgio Ferrari.

Ogni settore presenta la sua peculiarità e Vi rimando ai singoli articoli, che trattano i diversi aspetti in maniera molto puntuale; cercando però di fare una sintesi, i principali approcci per diminuire l'impronta carbonica possono essere nel seguito riassunti:

- Efficienza energetica (anche tramite la digitalizzazione) e/o impiego di energie rinnovabili con conseguente elettrificazione, in particolare, per decarbonizzare il calore di processo;
- Sostituzione di feedstock fossili con biomasse;
- Produzione e impiego di idrogeno verde, possibilmente con re-impiego anche dell'ossigeno prodotto;
- Combinazione con tecnologie CCUS (*Carbon Capture, Utilization, and Storage*), incluso l'uso di CO₂ come building block;
- Approcci di economia circolare, con riferimento soprattutto al recupero e riciclo di scarti plastici.

Tutte queste soluzioni possono dare un contributo molto significativo ma comportano anche l'insorgenza di altri vincoli, come, a puro titolo di esempio:

- la disponibilità di superficie legata all'enorme bisogno di energia rinno-

vabile (comprendendo anche la necessità di aree disponibili per gli stoccaggi e gli elettrolizzatori), come anche sottolineato dal Prof. Campanella in un post del 24 dicembre sul blog *La Chimica e la Società*;

- l'accesso o meno a siti di stoccaggio della CO₂, questo sarà possibile in certe aree geografiche, meno in altre;
- gli aspetti di logistica, permissistica e qualità del rifiuto (in relazione alla tecnologia impiegata) nel campo dell'economia circolare che condizionano la scala e la locazione della produzione rispetto alla quantità di prodotto desiderato.

Questi sono solo degli esempi, ma danno un'idea della complessità della situazione.

In conclusione, ritengo che queste misure, impiegate singolarmente o in sinergia, porteranno l'industria "hard-to-abate" a ridurre progressivamente e significativamente le emissioni, e questo sarà già un risultato molto rilevante ma, come mi piace definire, si tratta comunque di uno "zero-carbon puzzle" (almeno per le emissioni) e, certamente, la riduzione totale rimane un obiettivo assai ambizioso. A quest'ultimo riguardo, e con ottica decisamente più dirompente, Vi consiglio anche la lettura del corsivo "Il Libro dei Sogni" di Claudio Della Volpe nella sua rubrica e, passando dal futuro al passato remoto, anche l'articolo di Marco Taddia, nella sua rubrica storica, con uno sguardo verso Antoine L. Lavoisier, uno dei miei chimici preferiti, particolarmente in gioventù. La sua prospettiva era più "carbonizzante" che "decarbonizzante", possiamo certamente concederle considerando il periodo storico, ma anch'essa era indirizzata a un'industria tuttora "hard to abate"... in un altro senso ma purtroppo è proprio così.



Costruiamo insieme un futuro **SOSTENIBILE**



Costruire in modo sostenibile è un impegno fondamentale: **Mapei** da sempre investe in ricerca e sviluppo per mettere a disposizione di progettisti, imprese, applicatori e committenti **prodotti sicuri, affidabili, duraturi e con il minor impatto sulla salute e sull'ambiente.**

**È TUTTO OK,
CON MAPEI**

Scopri di più su mapei.it



Immagine di copertina per gentile concessione Saras SpA



EDITORIALE

- 3** **DECARBONIZZAZIONE DELL'INDUSTRIA "HARD-TO-ABATE": "A ZERO-CARBON PUZZLE"?**
Mario Marchionna

ATTUALITÀ

- 9** **PUBBLICARE IN OPEN ACCESS SU CHEMISTRY EUROPE: LE RIVISTE IBRIDE E GLI ACCORDI TRASFORMATIVI**
Gianluca Maria Farinola, Francesco De Angelis

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

- 12** **LE ATTUALI INNOVAZIONI DELL'INDUSTRIA CHIMICA PER L'ECOSOSTENIBILITÀ**
Ferruccio Trifirò

CHIMICA & INDUSTRIA

- 14** **DECARBONIZING CHEMICAL INDUSTRY**
Carlo Perego, Marco Ricci
- 22** **DECARBONIZZAZIONE NELLA RAFFINAZIONE E NELL'INDUSTRIA CHIMICA: L'APPROCCIO SARAS**
Claudio Allevi, Gianluca Colombo
- 28** **QUALE STRATEGIA ADOTTARE PER UNA DECARBONIZZAZIONE DELL'INDUSTRIA HARD-TO-ABATE?**
Gaetano Iaquaniello, Giorgio Vilardi
- 40** **I NUOVI ADDITIVI LCCA PER IL CALCESTRUZZO SOSTENIBILE**
Giorgio Ferrari
- 46** **OSSIDAZIONE DI ALCOLI PROMOSSA DA ORO IN UN MICROREATTORE: STUDIO CINETICO E MODELLISTICO**
Luca Mastroianni
- 50** **DESIGN DI CONIUGATI POLIMERO-GRAFENE OSSIDO**
Angelo Nicosia

CHIMICA & FARMACEUTICA

- 54** **REAZIONI BIOORTOGONALI: LA CHIMICA APPLICATA AI SISTEMI VIVENTI**
Francesco Saccoliti, Elisa Romeo, Fabio Bertozzi

- 62** **(PRO)ELETTROFILI VS NEUROINFIAMMAZIONE**
Filippo Basagni

- 65** **STUDI COMPUTAZIONALI SULLA NAAA**
Laura Scalvini

CHIMICA & TEORICA E COMPUTAZIONALE

- 68** **LA FISSIONE DI SINGOLETTO STUDIATA AL COMPUTER**
Davide Accomasso

- 71** **HDO DELL'ISOEUGENOLO SU CLUSTER DI PLATINO**
Chiara Nania

CHIMICA & NOI

- 74** **IL SISTEMA PRODUTTIVO E IL NON EQUILIBRIO DELLA SOSTENIBILITÀ**
Gennaro Durante

RECENSIONI LIBRI

- 79** **L'APPRENDISTA STREGONE**
Consigli, trucchi e sortilegi per aspiranti studiosi
Marco Taddia

PAGINE DI STORIA

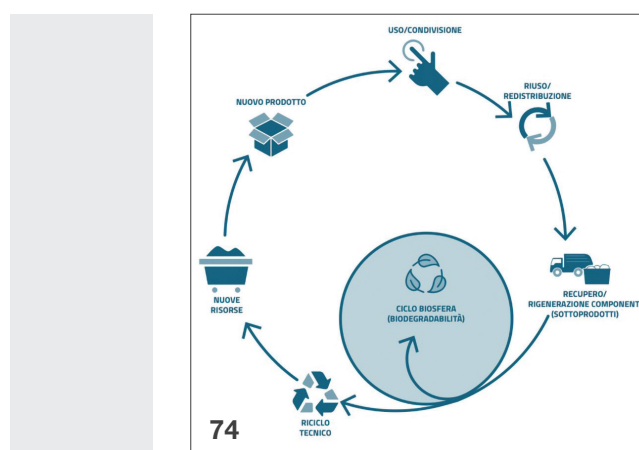
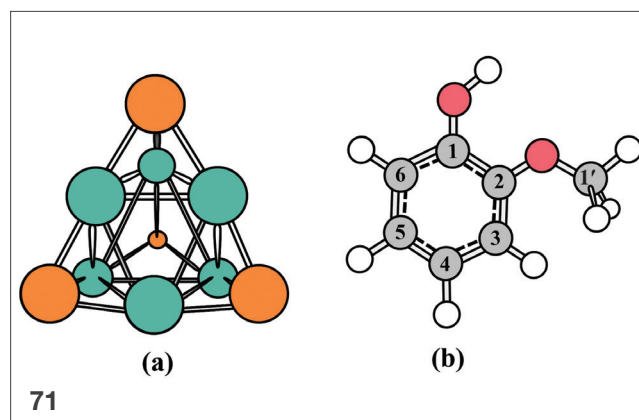
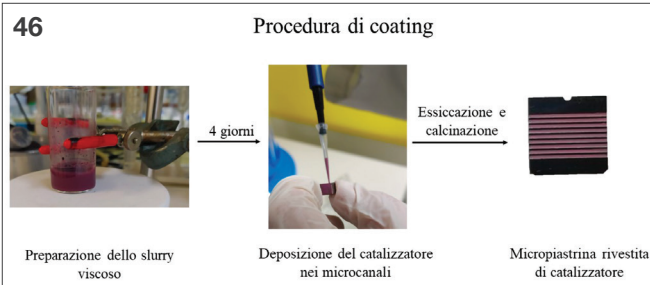
- 80** **UN MANOSCRITTO DI ANTOINE L. LAVOISIER SUGLI IMPIEGHI DEL CARBONE**
Marco Taddia

DALLA LETTERATURA

- 86** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

- 88** **IL LIBRO DEI SOGNI**
Claudio Della Volpe



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini
 Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
 anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Catia Arbizzani, Tiziano Bandiera, Silvia Bordiga, Martino Di Serio,
 Matteo Guidotti, Mario Marchionna, Carmela Maria Montone,
 Oreste Piccolo, Anna Simonini, Adalgisa Sinicropi, Marco Taddia,
 Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Alessandro Abbotto, Eleonora Aquilini,
 Michael Assfalg, Maria Laura Bolognesi, Paolo Caliceti,
 Luigi Campanella, Sergio Carrà, Silvia Colombo,
 Claudio Greco, Gaetano Guerra, Alceo Macchioni,
 Piero Mastrorillo, Moreno Meneghetti,
 Luigi Mondello, Antonio Proto, Raffaele Riccio

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,
 Silvia Cauteruccio, Monica Civera

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
 Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
 Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
 domenicacipriani@agicom.it
 Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
 Roma

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

ISSN 2283-544X

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





**KAHLBERG
CONSULTING**

UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA

REACH Europeo

REACH – Gestione e supporto amministrativo
di consorzi/lead registrant

POLIMERI – Registrazione REACH

POLIMERI – Gestione e supporto amministrativo

PRODUCT SAFETY (GHS; SEA; CLP; GB-CLP)

KKDIK – REACH Turco

UK REACH

K-REACH – Corea

COSMETICA

BIOCIDI

MOCA – Materiali/oggetti a contatto con alimenti

EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - RESTO DEL MONDO
www.kahlbergconsulting.com





Gianluca Maria Farinola

Presidente SCI 2023-2025

Professore ordinario Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"

Delegato SCI alle riviste europee dal 2022

Chemistry Europe Fellow

Francesco De Angelis

Già Presidente SCI 2005-2007

Professore onorario Università degli Studi dell'Aquila

Delegato SCI alle riviste europee 2004-2021

Honorary Fellow Chemistry Europe

PUBBLICARE IN OPEN ACCESS SU CHEMISTRY EUROPE: LE RIVISTE IBRIDE E GLI ACCORDI TRASFORMATIVI



Copertina del nuovo giornale gold open access ChemistryEurope

Fondata nel 1995 con un nome diverso dall'attuale per attività di pubblicistica scientifica, Chemistry Europe è oggi una associazione di 16 società chimiche nazionali di 15 Paesi europei, in rappresentanza

di oltre 75.000 chimici (<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/>). Chemistry Europe opera in partnership con la Wiley-VCH, la quale garantisce ad essa visibilità globale oltre che una piattaforma editoriale di alta professionalità. Chemistry Europe attualmente pubblica una famiglia, in costante espansione, di 19 giornali scientifici di elevata qualità ed impatto, distribuiti su tutti gli aspetti della chimica e su aree scientifiche adiacenti che evidenziano il ruolo della chimica come scienza centrale; inoltre pubblica il web magazine *ChemistryViews*. Dal corrente anno si aggiunge la rivista "Gold Open Access" *ChemistryEurope*, la quale vuole rappresentare il giornale di punta, il "flag journal" di Chemistry Europe.

La Società Chimica Italiana è una delle società proprietarie del consorzio di riviste Chemistry Europe, essendo, tra l'altro, uno dei soci fondatori dell'associazione e membro di diritto del consiglio direttivo formato da 5 delle 19 società. La SCI è fortemente impegnata nel coinvolgimento dei ricercatori italiani nella pubblicazione dei loro più importanti risultati sulle riviste di Chemistry Europe. Con tale attività pubblicistica, a ideale continuazione della storica rivista *Gazzetta Chimica Italiana* nata nel lontano 1871, la SCI si inserisce a buona ragione nel novero delle più blasonate società chimiche internazionali, come ACS e RSC, la quali, da sempre, affiancano alle attività organizzative di stampo scientifico anche quelle proprie di imprenditoria editoriale, senza fini di lucro. Non è inoltre irrilevante considerare

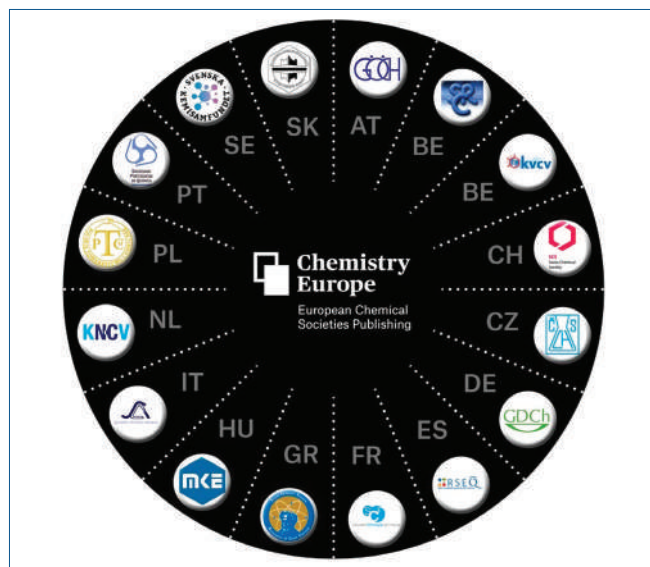


Fig. 1 - Le società chimiche europee partner di Chemistry Europe

come, per la SCI, le *royalty* che provengono da tale attività costituiscano una porzione molto larga del bilancio annuale, senza la quale le attività statutarie e la stessa sopravvivenza della Società sarebbero fortemente a rischio.

La politica dell'*Open Science* abbracciata dalla Commissione Europea come approccio alla condivisione della ricerca scientifica, specie di quella finanziata attraverso i fondi pubblici, rappresenta una sfida straordinaria per tutti i *publisher*, non priva di difficoltà e di controversie. La pratica delle pubblicazioni ad accesso aperto sta, infatti, generando un intenso dibattito che mette in discussione gli esercizi stessi di pubblicazione, gli indici di impatto sovrastimati di alcune riviste e la qualità dei lavori pubblicati. Il punto che rimane fermo comunque, è che il consorzio Chemistry Europe, di cui Wiley-VCH fa parte, è dal suo inizio impegnato in progetti editoriali attenti al rigore ed all'eccellenza scientifica a garanzia di qualità, autorevolezza e trasparenza. E con questi principi fondanti Chemistry Europe sta conducendo una politica di *open access* volta al futuro del publishing globale della chimica.

Nello specifico Chemistry Europe, che già da tempo offre riviste full open access (*ChemistryOpen*) e che, come detto, ha appena lanciato la nuova rivista gold open access *ChemistryEurope*, ha avviato di recente la transizione di alcuni dei suoi giornali tradizionali allo schema open access: primo di questi è stato *ChemElectroChem*.

È sempre, tuttavia, possibile pubblicare articoli scientifici ad accesso aperto anche in giornali non statu-

ariamente open access e che, per questo, vengono definiti riviste ibride. La pubblicazione degli articoli ad accesso aperto ha dei costi di pubblicazione (i cosiddetti APCs "Article Processing Charges"), che possono essere coperti da contratti tra le istituzioni pubbliche di ricerca e gli editori dei giornali Chemistry Europe, definiti *accordi o contratti trasformativi*. Questi contratti, che in questa fase riguardano per lo più le riviste ibride, dovrebbero accompagnare gli editori verso la trasformazione in interamente open access, suddividendo così i costi della trasformazione fra editori e istituzioni pubbliche.

Conoscere questi meccanismi di copertura dei costi è molto importante per diffondere la pratica della pubblicazione open access, ed anche per promuovere attivamente i nostri giornali Chemistry Europe, ovvero per pubblicare in essi la nostra più autorevole produzione scientifica.

Il seguito di questo breve articolo vuole spiegare come operano questi meccanismi di pubblicazione ad accesso aperto con copertura delle spese da parte di enti pubblici di ricerca.

Un accordo trasformativo prevede, per le istituzioni firmatarie, l'accesso alla lettura di praticamente tutti i contenuti delle riviste Wiley a partire dal 1997, circa 1400 distribuite su tutte le aree scientifiche ed umanistiche, nonché la copertura delle spese di pubblicazione ad accesso aperto su riviste ibride per gli autori e gli articoli idonei. Vi è un massimo di articoli all'anno che, attualmente, supera le previsioni di pubblicazione sulle riviste Wiley nel nostro Paese.

In particolare Wiley, e quindi con essa il consorzio Chemistry Europe, ha stipulato un accordo con la CRUI (accordo trasformativo) che comprende una serie di istituzioni (<https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/institutional-funder-payments.html#Italy>).

Le istituzioni che fanno parte dell'accordo garantiscono ai loro autori sia la lettura sia la pubblicazione nelle riviste ibride dell'elenco riportato al seguente link <https://authorservices.wiley.com/asset/Wiley-Journal-APCs-OnlineOpen.xlsx>. L'accordo ha una durata di 3 anni (dal 2022 al 2024) e per ogni anno è previsto un massimo di articoli per istituzione; le pubblicazioni necessitano dell'approvazione della richiesta da parte dei responsabili di ciascuna istituzione (gestori dell'accordo). Per il momento, comunque, gli autori non devono preoccuparsi del superamento del tetto massimo del numero

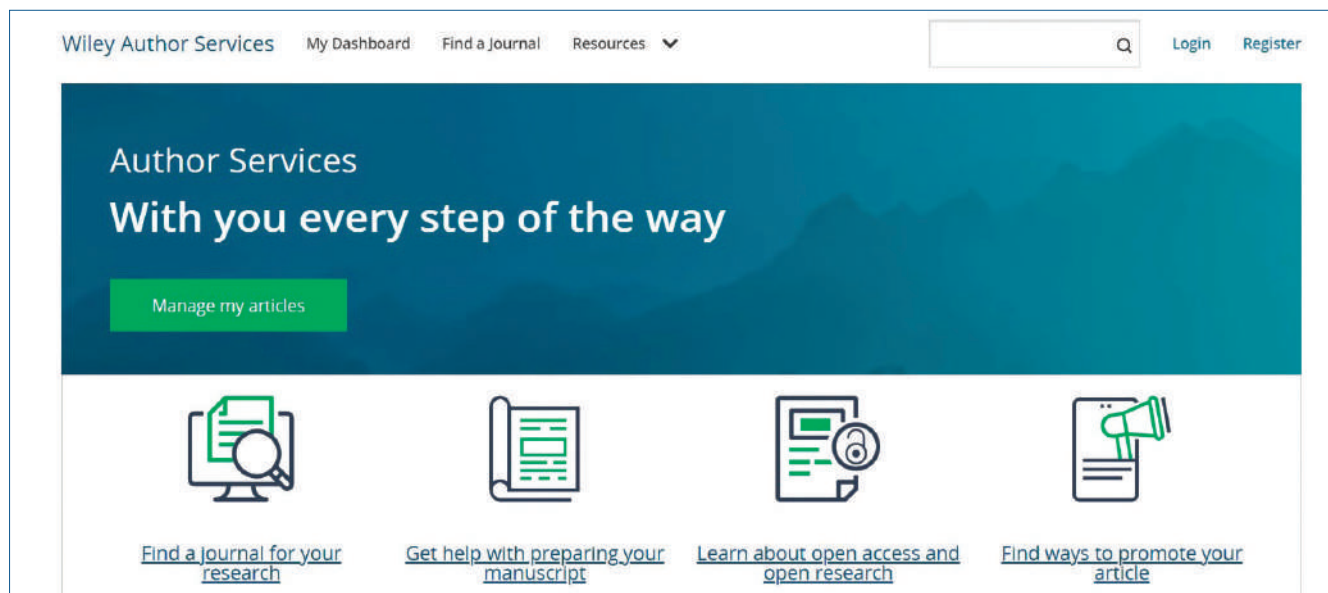


Fig. 2 - La homepage del sito di “servizio” agli autori di Wiley

di lavori per i quali si può ottenere l'esenzione dal pagamento per pubblicare open access poiché la negoziazione effettuata dalla CRUI è stata fatta in modo tale che il numero di articoli/anno che possono essere pubblicati in formato aperto è talmente elevato da superare le previsioni di pubblicazione degli autori italiani sulle riviste Wiley. Se un autore, quindi, decide di pubblicare il proprio lavoro in formato aperto in una delle riviste ibride, ciò non comporta alcun costo aggiuntivo e l'autore non deve preoccuparsi delle restrizioni, dato l'ampio margine calcolato per la sua istituzione nell'accordo.

Qualsiasi ricercatore di una delle istituzioni che hanno firmato l'accordo può prendere in considerazione la pubblicazione aperta del proprio lavoro in una qualunque delle riviste ibride riportate nell'elenco prima citato.

Tale elenco è composto da tutte le riviste con modello ibrido di Wiley, ossia quelle che non sono puramente open access, ma che consentono anche la pubblicazione di articoli che è possibile leggere nelle condizioni dell'abbonamento al giornale.

Come sopra accennato la procedura di pubblicazione open access prevede che ogni istituto nomini un responsabile (gestore dell'accordo) che si occupa della gestione del processo. La persona o le persone responsabili possono trovarsi nelle biblioteche, nei servizi per i ricercatori, o in un altro dipartimento. Il loro compito non è ovviamente quello di valutare gli articoli, ma unicamente di

verificare e garantire correttezza e congruità delle procedure rispetto all'accordo. Una volta che l'articolo è stato accettato dalla rivista, è sufficiente verificare che il richiedente appartenga a una delle istituzioni firmatarie, sia autore corrispondente dell'articolo e che si tratti di un articolo scientifico o di una *review*.

La procedura per richiedere un finanziamento ad accesso aperto attraverso l'accordo è disponibile all'indirizzo: <https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/crui-agreement.html>.

L'obiettivo finale dell'editoria aperta è quello di rendere i dati e i risultati della ricerca scientifica disponibili immediatamente e senza barriere. In breve, che le informazioni scientifiche siano, senza alcuna limitazione, accessibili a tutti. La pubblicazione aperta aumenta significativamente la visibilità del lavoro scientifico, il che dovrebbe portare ad un aumento degli indicatori di qualità degli autori.

Gli autori della Società Chimica Italiana potranno, grazie agli accordi trasformativi, trovare nelle riviste Chemistry Europe ancora una volta un valido veicolo alla diffusione delle loro ricerche in giornali che pongono il rigore, l'eccellenza ed i valori della pubblicistica europea alla base della politica editoriale.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Prof. Mario Ventura, responsabile della linea di Azione Pubblicazioni Open Access dell'Università degli Studi di Bari Aldo Moro.

LE ATTUALI INNOVAZIONI DELL'INDUSTRIA CHIMICA PER L'ECOSOSTENIBILITÀ



pri". È utile ricordare la seguente quota di mercato nel mondo delle industrie chimiche per nazione: la Cina 43%, l'Europa dei 27 Paesi 15% e gli USA 11%. L'industria chimica in Europa copre l'8% del mercato ed è il quarto settore manifatturiero, con circa 1,2 miliardi di addetti e, inoltre, circa 1,2 milioni di addetti hanno un impiego collegato alla chimica. Fra le 20 società chimiche mondiali come fatturato la prima è la Basf (EU), la seconda la Sinopec (Cina), la terza la Dow (USA), la quarta l'Ineos (EU), la quinta la LyondellBasell (EU), la sedicesima la Covestro (EU) e la diciottesima la Evonik (EU).

Il ruolo dell'industria chimica per un futuro più sostenibile

In un documento del Consiglio Europeo dell'Industria Chimica (CEFIC) sono riportati i seguenti settori industriali, dove l'industria chimica già interviene nel realizzare uno sviluppo sostenibile, investendo sulla ricerca e creando innovazioni nelle loro produzioni per migliorare la vita e la salute delle persone e degli animali: abitazioni e costruzioni (isolamenti, tubazioni, rivestimenti, cappotto, infissi, vernici, adesivi, condizionamento, dispositivi di sicurezza, pannelli solari e illuminazione); auto e moto (materiali leggeri, rivestimenti, batterie, catalizzatori, additivi per carburanti e protezioni per le carrozzerie); agricoltura e alimentazione (fertilizzanti, agrofarmaci, imballaggi, conservanti, additivi e zootecnia); prodotti per la salute (principi attivi, nano- e biotecnologia, farmaci di automedicazione, farmaci veterinari, gas medicinali, attrezzature mediche, protesi, immagini mediche e disinfettanti); prodotti per la cura della persona e della casa (cosmetici, profumi, saponi, detersivi, prodotti da bagno e biocidi); trattamento delle acque (produzione acqua potabile, trattamenti acque reflue, tecnologia di dissalazione di acqua marina e tuba-

In questa nota sono riportati alcuni dati tratti dal volume **"L'industria chimica in cifre 2022"** di Federchimica: in particolare sono indicati degli aspetti della produzione chimica europea e mondiale, già realizzati e su cui puntare maggiormente nel futuro per raggiungere uno sviluppo più ecosostenibile. Nella definizione delle Nazioni Unite del 1987: "Lo sviluppo sostenibile deve soddisfare i bisogni delle generazioni presenti senza compromettere la possibilità per le generazioni future di soddisfare i pro-



zioni per trasporto acqua in plastica); elettronica, comunicazioni, editoria e sport (schermi, cavi, batterie, circuiti integrati, inchiostri, prodotti di stampa, attrezzi sportivi e tecnologie dell'informazione); tessile (abbigliamento impermeabile, antivento, antimacchia, autoriparante e tessuti antimicrobici e antiallergici).

Sono elencate di seguito alcune innovazioni che l'industria chimica europea sta già realizzando in alcuni settori industriali, come appena indicato dal CEFIC, per una maggiore sostenibilità della loro produzione.

Interventi per realizzare la neutralità climatica

Sono riportate le seguenti strategie che l'industria chimica utilizza e lo dovrà fare maggiormente nel futuro, per raggiungere gli obiettivi del "Green Deal", la strategia dell'UE per conseguire la neutralità climatica entro il 2050, senza sacrificare il benessere delle attuali popolazioni: trasformare i rifiuti in risorse di valore; favorire lo sviluppo di energia eolica e solare; catturare e convertire la CO₂ in una fonte utilizzabile; far adottare ad un maggiore numero di industrie europee il programma "Responsible Care" dell'industria chimica mondiale; assicurare la "Smart Mobility" del futuro (che è uno strumento per ottenere uno sviluppo sostenibile delle città e migliorare le infrastrutture per la mobilità); continuare a contribuire a tutti i 17 obiettivi di sostenibilità dell'ONU; assicurare salute e benessere all'umanità; favorire la bioeconomia; aiutare a progettare prodotti totalmente riciclabili, affinché non finiscano mai a rifiuto; ridurre ancora maggiormente le emissioni di gas serra, di sostanze tossiche in aria ed in acqua ed il consumo energetico delle sue produzioni; garantire la sicurezza delle sostanze prodotte nel rispetto di normative stringenti; potenziare l'evoluzione delle costruzioni con materiali e processi intelligenti (illuminazione efficiente, pitture, isolamento, tetti e finestre).

Le innovazioni realizzate in alcune attività industriali per una maggiore sostenibilità

Nel volume sono esposti i seguenti settori delle attività industriali, dove l'industria chimica è già intervenuta per renderli più ecosostenibili e lo dovrà maggiormente nel prossimo futuro: autoveicoli, abitazioni e settore alimentare.

Per rendere gli autoveicoli più sicuri ed ecocompatibili l'industria chimica ha realizzato i seguenti interventi nei loro diversi componenti: parabrezza in materiali indistruttibili; solventi per batterie agli ioni litio; parti del motore in plastica più leggera del metallo; additivi, carburanti e catalizzatori alternativi che abbattano le emissioni inquinanti; elastomeri innovativi ed additivi bio per pneumatici che riducono la loro usura, migliorano la sicurezza, l'attrito ed il consumo di carburante; vernici che proteggono i sensori dal freddo e dallo sporco; nuove batterie per le auto elettriche.

Nella costruzione di abitazioni l'industria chimica ha conseguito le seguenti innovazioni nei diversi settori, per renderle più ecosostenibili e per ridurre il consumo energetico: modifica dei vetri (con soluzioni con più elevato isolamento acustico); illuminazione (gas tecnici per lampade a basso consumo); arredo (fibre tessili ignifughe e atossiche); muri (pitture termo-riflettenti per conservare le temperature interne); riscaldamento (energie e combustibili ecocompatibili come GPL e H₂); tetti (materiali innovativi per impermeabilizzare tetti e solai); pavimenti (plastiche per l'isolamento di pavimenti e pareti); rivestimenti (adesivi, vernici e coloranti a basso impatto ambientale); infissi (materiali polimerici per l'isolamento delle finestre); acqua (tecnologie e sostanze per la potabilizzazione ed una maggiore depurazione delle acque); tubazioni (plastiche per tubi più economici e durevoli); energia (gas tecnici, siliconi e solventi per pannelli solari); pulizia (prodotti per l'igiene e la pulizia concentrati ed efficaci a bassa temperatura).

Gli interventi dell'industria chimica per ottenere più sicurezza alimentare, meno sprechi e per contribuire alla lotta alla fame ed alla sete nel mondo sono stati i seguenti: nuovi trattamenti dell'acqua per la depurazione e la potabilizzazione; utilizzo della biotecnologia per raccolti abbondanti anche in condizioni sfavorevoli; nuovi fertilizzanti per raccolti ricchi in elementi nutritivi e più abbondanti; agrofarmaci meno tossici; medicinali veterinari più efficaci; imballaggi e coperture in materie plastiche per proteggere e conservare gli alimenti in modo efficace, efficiente e sostenibile ed evitare lo spreco alimentare; ingredienti specialistici per la conservazione, la maggiore appetibilità ed un alto valore nutrizionale degli alimenti.



Carlo Perego^a, Marco Ricci^b

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.1.14>

^aSenior Advisor, DucktoSwan Srl (Italy)

caregoperlo54@gmail.com

^bVia Fra Dolcino 19, Novara

riccimontironi@libero.it

DECARBONIZING CHEMICAL INDUSTRY

Chemistry is the largest industrial energy consumer since it uses fossil fuels as both energy sources and raw materials. Most of the sector's CO₂ emissions are due to the production of hydrogen, ammonia, methanol, and light olefins. Several strategies will be discussed which may contribute to decarbonize their production even if the goal is hindered by the increase of their demand.

Introduction

Transition to carbon neutrality requires drastic changes to happen as summarized by the International Energy Agency in “Net Zero by 2050” report, which defines a roadmap to reach the net-zero CO₂ emissions (NZE) within 2050 [1]. Decarbonization of chemical manufacturing is crucial for achieving Net Zero 2050, as this sector is responsible for around 14.5% of all industrial CO₂ emissions (1,342 Mt vs 9,316 Mt) [2]. The chemical industry is particularly challenging to decarbonize due to its fundamental reliance on the inputs of fossil feedstock (coal, crude oil and natural gas), used both as energy source and raw material. Indeed, the chemical industry ranks as the largest industrial energy consumer even if it is just the third largest industry subsector in terms of

direct CO₂ emissions because a substantial portion of the carbon (and the energy) of the feedstock remains locked into its products. Thus, the CO₂ emissions of the overall chemical industry are lower than it may be expected from its energy demand (Fig. 1) [3].

However, should any organic chemical be burnt as a fuel, the carbon locked into it would soon result in CO₂ emissions. This actually happens for final products with a short life-cycle (e.g. single-use plastic) which are incinerated instead of recycled or buried in the landfills. While these emissions do not necessarily

happen within the physical boundary of the plant, they are a direct consequence of manufacturing strategies deployed at the production site [4].

To deeply decarbonize the chemical sector, few technology areas can be considered [5]:

- Energy efficiency and renewable energy, particularly to decarbonize process heat;
- Substitution of fossil feedstock for biomass;
- Production and use of green hydrogen;
- Use of CO₂ as building block;
- Combination with CCUS (Carbon Capture, Utilization, and Storage) technologies;
- Circular economy, including the recovery and recycle of plastic waste.

In the following, few examples will be discussed of the application of these technologies to the chem-

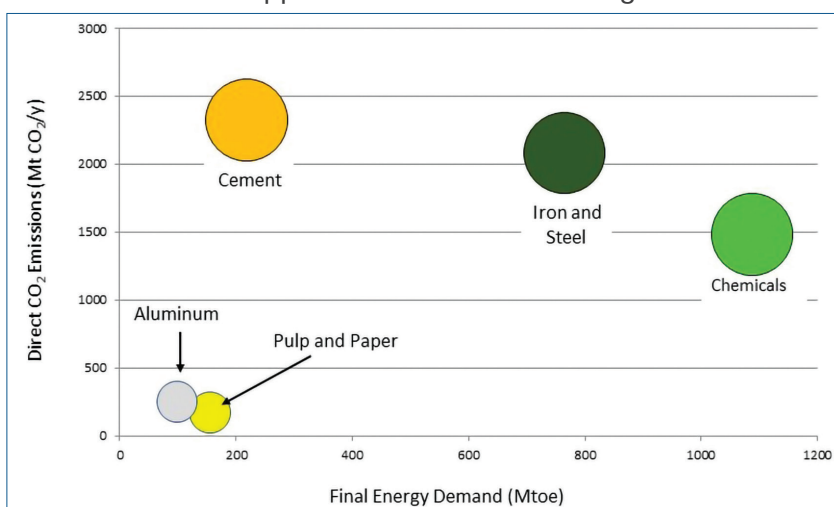


Fig. 1 - Energy demand and CO₂ emissions for different industrial productions. Mtoe (Million Tonnes of Oil Equivalent) (adapted from [3])



	Use as energy source, EJ/y	Use as feed-stock, EJ/y	Total, EJ/y
Oil	2.6	18.9	21.5
Natural gas	5.7	7.7	13.4
Coal	4.5	0.1	4.6
Electricity	4.6	-	4.6
Heat	2.4	-	2.4
Biomass and waste	0.1	1.0	1.1
Total	19.9	27.7	47.6

Tab. 1 - Energy and non-energy use of raw materials, heat, and electricity for petrochemical production (data 2017; EJ: exajoule, 10^{18} joule) [5]

ical productions which are the main responsible of CO₂ emissions.

Chemical production and energy

As already stated, in the case of the chemical and petrochemical sector, a large share of the energy inputs is used as feedstock, and around two-thirds of all carbon input is stored in chemicals.

Tab. 1 reports a breakdown of the energy sources used in the chemical industry, distinguishing between their energy and non-energy (*i.e.* as feedstock) uses [5]. Oil represents the main feedstock, followed by natural gas and biomass. On the other hand, energy is mainly provided by natural gas, electricity or coal.

Few major chemical productions account for more than 60% of the sector's total global energy and non-energy uses and related CO₂ emissions: high value chemicals (HVC, which include ethylene, pro-

	EJ/y
High value chemicals	21.2
Ammonia	6.2
Methanol	2.7
Carbon black	1.0
Total	31.1

Tab. 2 - Estimated global energy and non-energy use of raw materials, heat, and electricity for main petrochemical productions (data 2017) [5]

pylene, butadiene, butenes, and BTX: benzene, toluene, and xylenes), ammonia, methanol and carbon black (Tab. 2) [5].

Global chemicals demand is projected to growth at around 2.5 fold from 2017 to 2050, even according to the ambitious 1.5 °C scenario of the pathway designed by IRENA to accelerate the energy transformation limiting climate change to 1.5 °C above pre-industrial levels. Accordingly, the energy and non-energy uses of raw materials, heat, and electricity are expected to increase from 47.6 EJ to 88 EJ [5].

Chemical production and GHG emissions

The climate-changing emissions include other gases beside CO₂ (*e.g.* CH₄, F-gas, N₂O), even having a more detrimental impact. Therefore it is compulsory to take into account the global GHG emissions. For instance the CO₂ emissions in 2019 accounted for 36.9 Gt but, while considering the global GHG emissions taking into account the different impact of each one and referring them as CO₂ equivalent, the figure for 2019 becomes 49.8 Gt [6]. Again, while the chemical sector contributes with around 14.5% of CO₂ emissions of the industries, referring to the whole GHG emissions its contribution rises to 21%. As a matter of fact, the chemical and petrochemical industry is the top emitter among all the industrial sub-sectors.

Adding also the emission of oil refining (which is also the precursor of practically all the petrochemical productions), the contribution becomes 30% of the industry emissions which, in their turn, represent the 31% of the world emissions. Therefore oil refining and chemical industry contributes with over 9% on the overall GHG emissions.

A detailed analysis of the impact of chemical production on GHG emissions has been recently reported by Isella and Manca [7]. Their analysis deals with commodity chemicals which are produced in quite huge amounts and are consequently associated to high direct and indirect GHG emissions. The analysis is based on the gate-to-gate GHG emission factor: this parameter, expressed in mass of CO_{2eq} per mass of product, quantifies the carbon footprint associated with a production plant from the entrance "gate" to the exit "gate".

Tab. 3 reports annual production, average gate-to-gate GHG factors and annual emissions for select-

	Annual production (2020), Mt	Average gate-to-gate GHG emissions, t CO ₂ eq/t	Annual GHG emissions as CO ₂ eq, Mt
Ammonia	185.4	2.37	440.3
Ethylene and Propylene (steam cracking)	239	0.95	227.6
Methanol	102.3	1.65	168.4
Chlorine	99	1.45	143.3
Nitric acid	65.9	1.55	102.4
PET including TPA	155.8	0.64	99.9
BTEX	163.9	0.49	80.1
Soda ash	60.3	1.09	65.6
PVC (including EDC and VCM)	130.4	0.4	52.7
Polyethylene	121.9	0.37	45.4
Adipic acid	2.7	16.67	45.0
Monoethylene glycol	27.6	1.11	30.7
Propylene (Fluid Catalytic Cracking)	34.8	0.87	30.2
Polypropylene	74	0.35	25.8
Ethylene oxide	29.1	0.88	25.6
Phosphoric acid	86.6	0.28	24.4
Propylene oxide	9.3	1.91	17.8
Styrene	31.1	0.51	15.9
Acrylonitrile	6.1	2.39	14.6
Phenol	11.2	0.88	9.9
Sulphuric acid	256	0.01	2.56
Cumene	15.1	0.12	1.8
Urea	181.5	-0.66	-120.2

Tab. 3 - Production, average GHG gate-to-gate emissions, and GHG emissions per year of main chemical commodities. BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes); EDC (Ethylene dichloride); PET (Polyethylene terephthalate); PVC (Polyvinyl chloride); TPA (Terephthalic acid); VCM (Vinyl chloride monomer)

ed chemical commodities according to the data reported in [7]. The table is ranked according to the annual GHG emissions of each chemicals, obtained multiplying the annual production with the gate-to-gate GHG factor.

Ammonia is the most pollutant chemical, due to the sources of hydrogen utilized for its synthesis (e.g. natural gas, oil, or coal). Next are ethylene, propylene and other olefins produced by steam cracking (SC) of ethane, propane, virgin naphtha or condensate. These olefins are the building blocks of several chemicals and polymers. Third in the rank is methanol for reasons similar to those of ammonia. On the opposite of the rank, urea is the only carbon-negative major chemical as it is produced from CO₂, together with ammonia.

ammonia, light olefins, and methanol productions are the most polluting processes of oil refining and petrochemistry and deserve the harder efforts to decarbonization.

Decarbonizing H₂ production

In the last years, a color coding scheme has been introduced to label the production routes of several chemical commodities according to their carbon intensity. Most of the hydrogen currently produced is “grey” H₂, produced from methane via steam reforming (SMR, Steam Methane Reforming). Grey H₂ has a high CO₂ footprint, that can be even worse if oil fraction partial oxidation or coal gasification are used to produce it. This is why alternative production methods to make “blue” and “green” H₂ have been

Looking at the gate-to-gate GHG factor, the most pollutant production is that of adipic acid, because of its emissions of NO_x. On the opposite side, next to urea is sulfuric acid showing the lowest gate-to-gate factor, of course not including the contribution of sulfur.

Tab. 3 lacks of the contribution of hydrogen since it has been, so far, mainly used in oil refining rather than in the chemical industry: 87 Mt of hydrogen were produced from unabated natural gas, oil and coal in 2020 [8]. According to its gate-to-gate factor (7.24 t CO₂ eq/t H₂) [7], the overall emission is 630 Mt of CO₂ eq, so becoming the main contributor to GHG emissions.

Therefore hydrogen,



	Technology	Feedstock	Energy source	CO ₂ footprint, kg CO ₂ /kg H ₂
Green	Electrolysis	Water	Wind	0.4
Green	Electrolysis	Water	Solar	1.5
Blue	ATR wit CCS	CH ₄		4
Blue	SMR with CCS	CH ₄		4.6
Grey	SMR	CH ₄		9
Pink	Electrolysis	Water	Nuclear Power	0
Turquoise	Electric plasma pyrolysis	CH ₄	Nuclear Power	-

Tab. 4 - Proposed classification of hydrogen production from different feedstock. The carbon footprint values (kg CO₂/kg H₂) are estimated according to cradle-to-grave life cycle assessments, so that they are larger than the corresponding gate-to-gate values. They are shown just for comparison purposes: actual figures are matter of debate. ATR (Auto Thermal Reforming); CCS (Carbon Capture and Storage); SMR (Steam Methane Reforming)

considered. Blue H₂ is also made from methane, oil fractions or coal, but has CO₂ capture added on the outlet. Green H₂ does not use at all fossil sources as a feedstock and is made by the electrolysis of water, using renewable energy in an electrolyzer (~70% efficiency). Electrolyzers are based upon alkaline, proton exchange membrane (PEM) or solid-oxide electrolysis (SOE) cells: a PEM electrolyzer requires 50 MW of electricity to produce 1 t of green hydrogen. Beside the technologies for producing blue and green hydrogen, other routes have been proposed recently. Tab. 4 summarizes them according to Buehler [9].

Hydrogen, with its low- or zero-carbon footprint, will play a key role not only in oil refining and petrochemistry but also as a fuel, specifically in the production of renewable fuels, biofuels and e-fuels (electrofuels). This is why hydrogen consumption could increase by 6-10 times its current demand. Green, blue and pink hydrogen will likely meet this increased demand [9].

Decarbonizing ammonia production

The production of ammonia is still based on the Haber-Bosch process, first industrialized in 1913, which involves the catalytic reaction of hydrogen and nitrogen at high temperature and pressure. As previously reported, hydrogen is today mainly produced from fossil fuels and the ammonia so obtained is labeled as brown ammonia. Low-carbon

ammonia produced from blue hydrogen is referred to as blue ammonia, while green ammonia is obtained when green hydrogen is utilized. There are, however, other recognized routes to green ammonia. Among them, it is worth to cite the direct electrochemical production. This technology produces green ammonia directly from water and nitrogen using electricity. This way avoids the separate hydrogen production process step and would be ideal for distributed, small-scale generation and more suitable to intermittent power supplies. Haldor Topsoe is developing a demonstrator that integrates a solid oxide electrolysis cell (SOEC) to produce ammonia synthesis gas (H₂:N₂ = 3:1). This is then converted to ammonia

via the conventional process. The process operates at high temperatures and can separate oxygen from air without using an air separation unit (ASU). This results in some reduction of the energy consumption per t of ammonia: 5-10% lower with respect to a conventional SMR-based process.

The production of green ammonia will positively impact the transition towards zero-carbon through the decarbonization of its current major use in fertilizer production: it should be indeed emphasized that, according to the figures already provided, ammonia synthesis accounts for almost 1% of global GHG emissions. Moreover, green ammonia may have other potential uses [10]:

- as a medium to store and transport chemical energy. Then the energy may be released either by combustion with air or by the full or partial decomposition to release hydrogen;
- as a transport fuel, by direct combustion in an engine or through chemical reaction in a fuel cell to produce electricity to fuel a motor;
- to store thermal energy through phase changes between material states. In fact ammonia can also store and release significant energy on changing between its liquid and gas forms (1371.2 kJ/kg at atmospheric pressure). This property may be valorized in heat pumps, using low-grade waste heat to generate heated water.

With its quite high energy density (~3 kWh/L) and existing global transportation and storage infra-

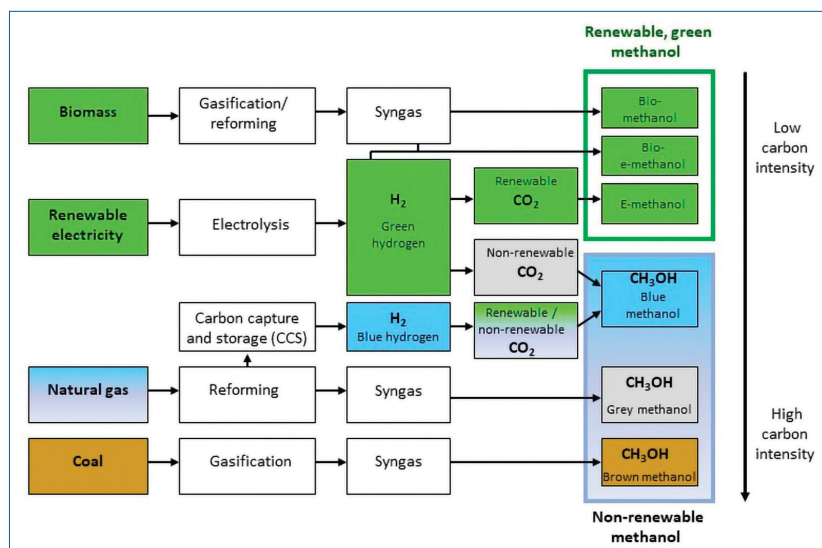


Fig. 2 - Proposed classification of methanol production from different feedstock. Renewable CO₂: from bio-origin and through direct air capture; Non-renewable CO₂: from fossil origin (adapted from [12])

structure, ammonia could supply a new integrated renewable energy storage and distribution solution. Accordingly the ammonia demand is forecasted to grow of a CAGR (Compound Annual Growth Rate) of 8% from now to 2031, with green ammonia growing of a CAGR of 75% [11].

Decarbonizing methanol production

Methanol can be produced from different carbon sources, such as natural gas, coal, biomass, or even CO₂. Fig. 2 summarizes the possible production routes of methanol as recently reported by IRENA and Methanol Institute [12].

According to Fig. 2, the production of methanol can be categorized as high or low carbon intensity, depending on the feedstock and associated carbon emissions. It will be considered as high carbon intensity if fed with coal or natural gas without CO₂ capture, nor renewable power input (brown and grey methanol). Productions based on renewable energy and feed or on fossil fuels with CO₂ capture, or a combination thereof, will be considered as low-carbon intensity (blue and green methanol). To be classified as renewable, methanol must be produced from biomass or water using renewable energy, *i.e.* solar, wind, hydro, geothermal, etc. energy.

At any rate, for economic reasons methanol is currently produced almost exclusively from fossil fuels. About 65% of methanol production is based on nat-

ural gas *via* SMR (grey methanol), while the rest (35%) is largely based on coal (gasification, brown methanol) [13]. Currently, only about 0.2% comes from renewable sources (green methanol).

The conventional production of methanol is based on the catalytic reaction of synthesis gas (shortly syngas), a mixture of CO and H₂ which is obtained from natural gas or coal and which is an intermediate also in the productions of hydrogen and ammonia, already discussed. Then syngas is converted into methanol by a catalytic reaction, usually over copper-zinc catalysts on alumina. Methanol plants from natural gas have typical production capacities of 1-1.7 Mt/y [14].

Renewable methanol can be produced by two main routes:

- bio-methanol from biomass. Sustainable biomass feedstocks include forestry and agricultural waste, biogas, sewage sludge, municipal solid waste (MSW), and black liquor from the pulping industry;
- e-methanol obtained from captured CO₂ and green hydrogen.

The technologies used in the production of methanol from biomass or MSW are similar to that used in the gasification-based industry, where the feedstock is usually coal or heavy oil residues. Also for biomass or MSW the main process steps are: feedstock pretreatment, gasification (syngas production), water gas shift (WGS) reaction to increase the hydrogen content of syngas, gas cleaning, methanol synthesis and purification. Several companies have been developing technologies for the production of methanol from MSW. Among them Enerkem in Edmonton Canada has been operating a demo plant since 2015. 60 kt/y of MSW feedstock is gasified and converted to methanol. In 2017 a methanol to ethanol conversion unit was installed, therefore the plant is since producing ethanol from MSW. In Italy NextChem, Maire Tecnimont Group's company, is proposing a chemical recycling technology to produce Circular Methanol™ from MSW, refuse derived fuel (RDF, a fuel produced from various types of waste) as well as non-recyclable plastic waste (PW) [15].



E-methanol is obtainable from CO₂ and green hydrogen through a one-step catalytic process. E-methanol is considered an electrofuel (e-fuel) and its production is classified as a Power-to-X (P2X) process. The reaction of CO₂ with hydrogen from water electrolysis is currently the only practical method to produce e-methanol. Each molecule of CO₂ requires three molecules of hydrogen and produces one molecule of water for each molecule of methanol. The catalytic step is very similar to that of methanol synthesis from syngas but the traditional CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst has been slightly modified to accommodate the formation of larger amounts of water during the production of e-methanol [16].

The first commercial CO₂-to-methanol plant has been operated in Iceland by Carbon Recycling International (CRI) since 2011. This demo-unit has a capacity of 4 kt/y of methanol. Hydrogen is produced by water electrolysis using cheap geothermal electricity. The produced methanol, called Vulcanol, is currently mixed with gasoline or used for biodiesel production [12].

Renewable methanol could play a larger role in decarbonizing certain sectors, e.g. as a feedstock in the chemical industry or as a fuel in road or marine transport. This is why the global methanol consumption is expected to reach 500 Mt by 2050 [5], practically 5 times the 2020 demand.

Decarbonizing the light olefin production

Steam cracking (SC) is the thermal processing of fossil feedstock (e.g. ethane, propane, virgin naphtha, condensate) affording HVC, i.e. ethylene, propylene, butenes, butadiene, and BTX. It is one of the most energy intensive processes of petrochemistry. As its products, mainly ethylene, serve as the major building blocks of the polymer industry, the critical issues regarding the broader environmental impacts of plastic products adds further relevance. The SC process was estimated to emit 227,6 million tons of CO_{2eq} globally in 2020. SC is initiated by thermally breaking C-C and C-H bonds (above 800 °C) forming radicals which propagate, isomerize, and terminate to form a distribution of products (olefins and aromatics) and byproducts (hydrogen, methane and tars). The products

yields depend on feedstock and furnace run conditions, such as temperature and residence time. The process is endothermic and the emissions comes from the use of byproducts methane and hydrogen as a fuel in the furnace.

To reduce these emissions, direct electrification is currently proposed by a number of chemical companies. The “Cracker of the Future” consortium, aimed to develop a technology for the electrification of the steam cracking process, includes Borealis (member of the OMV Group), BP, Total Energies SE, Repsol and Versalis (Eni). The consortium covers ~1/3 of the European Union’s SC capacity with units in Austria, Belgium, Finland, France, Germany, Italy, Portugal, Spain, and Sweden [17].

Shell Chemicals and Dow have started up an experimental unit to electrically heat steam cracker furnaces at the Energy Transition Campus Amsterdam, The Netherlands, in June 2022 [18].

More recently BASF, Sabic and Linde have announced to have signed a cooperation agreement for the development and demonstration of solutions for electrically heated steam cracker furnaces [19].

The extent of emission reduction by direct electrification is obviously dependent on the electricity source. However, direct electrification of SC alone, even with renewable electricity, cannot bring emissions to a level compatible with a carbon neutral economy, because of the residual emissions from oil refining and the energetic utilization of fossil-based off-gas, that make up 70% of the overall emissions [20]. For such a reason the olefins obtained by SC, even electrified with green electricity, are still considered grey olefins [21].

Better emission reduction could be obtained by indirect electrification, i.e. combining water electrolysis with methane oxidative coupling (OCM) to ethylene [20]. The process scheme is summarized in Fig. 3. However OCM can supply only ethylene, without the other olefins, in particular propylene and butadiene.

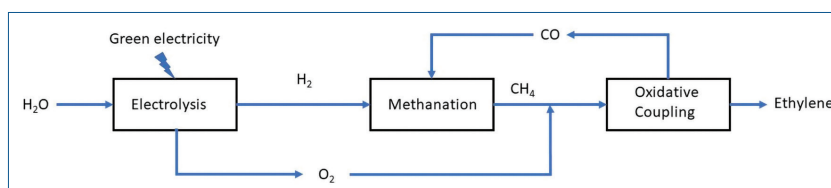


Fig. 3 - Process scheme of ethylene production by the combination of OCM with generation of hydrogen and oxygen by electrolysis powered with green electricity

	Feedstock	Technology	Notes
Brown	Coal	Gasification/MTO	
Grey	Ethane, Propane, Virgin Naphtha, Condensate	Steam Cracking	
Grey	Ethane, Propane, Virgin Naphtha, Condensate	Electro-Steam Cracking	Renewable electricity
Blue	CH ₄	SMR/MTO	In combination with CCS
Purple	Coal	Gasification/MTO	In combination with CCS
Pink	Plastic waste	Gasification/MTO	
Pink	Plastic waste	Pyrolysis	
Green	Bioethanol	Dehydration	
Green	Biomass	Pyrolysis - Liquefaction/ Cracking	Bio-crude stabilized by green H ₂
Green	Biomass	Gasification/MTO	
Green	CO ₂	P2X/MTO	P2X by green H ₂

Tab. 5 - Comparison of different olefin production routes [21]

Another way to produce olefins is the Methanol-to-olefins (MTO) process, among the most important C1 conversion routes enabling the production of basic olefins and petrochemicals from methanol. Many institutions and companies have put great effort to the research and development of MTO reaction since it was pioneered by Mobil Corporation in 1977. The reaction of methanol is catalyzed by acidic zeolites, properly selected to selectively drive the formation of light olefins, in particular ethylene and propylene. Depending on the origin of methanol, the obtained olefins can be considered brown, blue, purple, pink or green as summarized in Tab. 5.

Brown olefins *via* MTO represent a relevant share (40%) of olefin production in China, where coal is particularly utilized. However this coal-to-olefins (CTO) process is by far more carbon intensive compared to e.g. naphtha cracking [21]. Several routes have been proposed for the production of green olefins from biomass. The most promising are: the dehydration of cellulosic ethanol obtained by fermentation of sugar derived by saccharifica-

tion of lignocellulosic biomass; the upgrading and cracking of bio-oils produced from biomass by liquefaction or pyrolysis; the MTO process fed with methanol obtained from any biomass *via* gasification to syngas followed by methanol synthesis. These routes are depicted in Fig. 4.

Finally, olefins can be produced from recycled plastics according to a circular economy approach. The plastic waste properly collected can be recycled into low molecular weight olefins which can then be further upgraded to monomers to produce again polymer resins. Two main thermochemical processes based on pyrolysis and gasification are the most mature technologies in the field. Olefins produced from recycled plastics

are classified as pink. Pink olefins have generally higher production costs than grey olefins, however the difference is not prohibitively high [21].

According to [5] the production of HVC will slightly increase from 2017 to 2050, passing from 369 to 448 Mt (+21.4%). In the meantime plastics will almost double, moving from 348 to 659 Mt. This will be possible as the contribution of recycled plastics will increase significantly (6.5 times). Moreover, the contribution of biomass feedstock will increase for both HVC and plastics. The combination of these two contributions will result in ~25% reduction of fossil feedstock for HVC production.

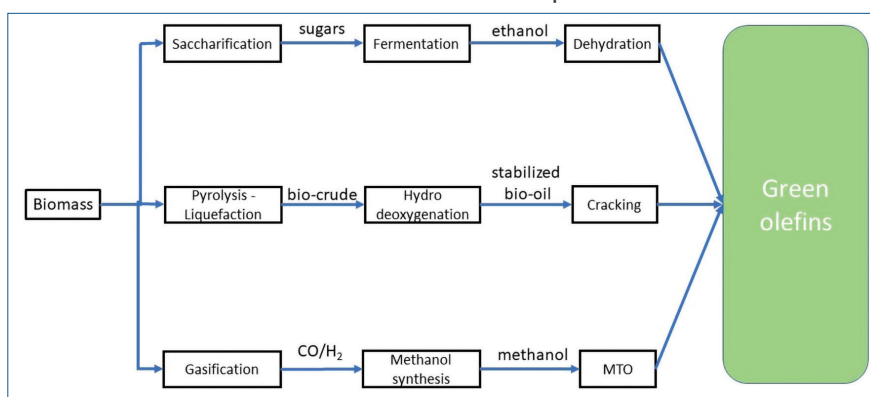


Fig. 4 - Green olefins from biomass (adapted from [21])



Conclusion

Carbon neutrality of chemical and petrochemical industry is a feasible target for 2050. Today, fossil feedstock (coal and hydrocarbons) is at the core of the chemical and petrochemical industries, making CO₂ mitigation strategies very challenging. A set of options have been identified that can be deployed for this purpose, mainly devoted to the most carbon intensive productions, *i.e.* hydrogen, ammonia, methanol and light olefin monomers.

These options include the development of renewables-based process heating (*e.g.* electrification of steam cracking), substitution of fossil feedstock for biomass (*e.g.* in the production of green olefins), circular economy approach (*e.g.* by recycling plastic waste), synthetic chemicals (*e.g.* ammonia) from green hydrogen, and CO₂ capture and utilization (*e.g.* in the methanol production).

Lower-carbon routes to chemicals will likely be more expensive than today's routes: according to Bloomberg NEF, decarbonizing petrochemicals by 2050 will cost nearly \$800 billion [22]. However, this target may no longer be postponed.

REFERENCES

- [1] International Energy Agency, "Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector", May 2021.
- [2] International Energy Agency, World Energy Outlook 2022.
- [3] K.J. Holmes, E. Zeitler *et al.*, *Earth's Future*, 2021, **9**(11).
- [4] M.H. Barecka, J.W. Ager, *arXiv:2201.02335* [physics.chem-ph], 2022.
- [5] D. Saygin, D. Gielen, *Energies*, 2021, **14**, 3772.
- [6] https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?breakBy=sector&chartType=area&end_year=2019&gases=all-ghg§ors=total-including-lucf&start_year=1990, visited December 5, 2022.
- [7] A. Isella, D. Manca, *Energies*, 2022, **15**, 7560.
- [8] <https://www.rechargenews.com/energy-transition/a-net-zero-world-would-require-306-million-tonnes-of-green-hydrogen-per-year-by-2050-iea/2-1-1011920>, visited December 15, 2022.
- [9] J. Buehler, *Hydrocarbon Processing*, May 2022.
- [10] "Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store", The Royal Society of Chemistry, February 2020.
- [11] <https://www.precedenceresearch.com/green-ammonia-market>, visited December 19, 2022.
- [12] IRENA and Methanol Institute, "Innovation Outlook : Renewable Methanol", International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2021.
- [13] G.A. Dolan, "Methanol: emerging global energy markets", Methanol Institute, presentation for 16th Annual State of the Energy Industry Forum, Washington, DC, January 23, 2020.
- [14] D. Sheldon, "Methanol production - A technical history", *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2017, **61**, 172.
- [15] <https://nextchem.it/what-we-do/technologies/waste-chemicals>, visited December 19, 2022.
- [16] Q.I. Roode-Gutzmer, D. Kaiser, M. Bertau, *ChemBioEng Rev.*, 2019, **6**, 209.
- [17] <https://www.hydrocarbonprocessing.com/news/2021/09/accelerating-electrification-with-the-cracker-of-the-future-consortium>, visited December 20, 2022.
- [18] <https://www.chemengonline.com/dow-and-shell-start-up-electrified-steam-cracker-unit/?printmode=1>, visited December 20, 2022.
- [19] <https://www.sustainableplastics.com/news/electric-steam-cracking-moves-further-towards-reality>, visited December 20, 2022.
- [20] L.S. Layritz, I. Dolganova *et al.*, *Applied Energy*, 2021, **296**, 117049.
- [21] A. Reznichenko, A. Harlin, *SN Appl. Sci.*, 2022, **4**, 108.
- [22] A.H. Tullo, *C&EN*, May 26, 2022.

Decarbonizzare l'industria chimica

Tra i vari comparti industriali, quello chimico è responsabile del maggior consumo di energia e combustibili fossili. Più del 60% delle sue emissioni di CO₂ sono dovute alla produzione di idrogeno, ammoniacale, metanolo e olefine leggere. Sebbene la domanda di queste *commodities* sia in continuo aumento, si stanno delineando più strategie per la decarbonizzazione delle loro produzioni.



DECARBONIZZAZIONE NELLA RAFFINAZIONE E NELL'INDUSTRIA CHIMICA: L'APPROCCIO SARAS

Alla luce degli obiettivi ambientali europei e delle caratteristiche del settore industriale definito "hard-to-abate", Saras ha adottato un percorso di decarbonizzazione che prevede l'elettificazione delle principali macchine motrici, l'efficienza energetica, l'ottimizzazione dei cicli di operazione attraverso la digitalizzazione e la produzione di biocomponenti. Il piano prevede anche la possibilità di un nuovo impianto di produzione di idrogeno verde, uno studio per cattura e stoccaggio della CO₂ e alcune indagini sul riciclo dei rifiuti plastici per generare combustibili liquidi.

Introduzione

Gli obiettivi ambientali previsti dai vari protocolli e direttive europee vedono i diversi settori industriali particolarmente coinvolti nella riduzione dei gas effetto serra attraverso un processo non solo mirato al contenimento delle emissioni puntuali ma anche alla formulazione di prodotti a minor impronta carbonica che il mercato richiede, con caratteristiche più stringenti dal punto di vista ambientale e prestazionale. In tale contesto, ed alla luce degli attuali scenari, il settore della raffinazione risulta più che mai determinante e strategico per il sostentamento di transizione e sicurezza energetica, attraverso un percorso virtuoso di riduzione dell'impronta carbonica



Veduta della raffineria Saras

a garanzia della fornitura di combustibili e vettori energetici in generale.

Data la caratteristica del settore industriale, definito "hard-to-abate" rispetto alla possibilità di riduzione delle emissioni di CO₂, tale percorso non si esaurisce con un'unica soluzione ma attraverso un portfolio di azioni che concorrono in maniera complementare alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica.

In questo scenario, Saras, si è dotata di un percorso di decarbonizzazione nell'ambito del suo piano industriale che prevede, per la raffinazione, un incremento dell'elettificazione delle principali macchine motrici, l'efficientamento energetico attraverso l'implementazione di integrazioni termiche e la sostituzione di alcune apparecchiature datate, l'ottimizzazione di cicli produttivi e assetti impianti con un programma di digitalizzazione e la produzione di biocomponenti utilizzando oli vegetali, lavorati in miscela con le frazioni idrocarburiche classiche.

Il piano prevede, inoltre, la possibilità di realizzare un impianto di elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno verde che consentirà di ridurre la produzione di idrogeno da un impianto di reforming catalitico riducendone la severità.

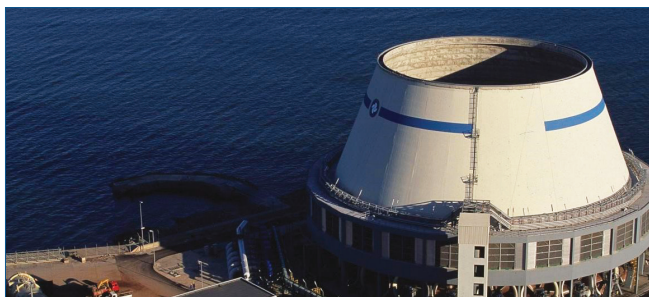


Fig. 1 - L'unità IGCC



Fig. 2 - Il parco eolico di Ulassai

Sono anche in fase di studio un impianto per la cattura e lo stoccaggio della CO₂ (CCS) di 1,5 Mt/a ed alcuni processi nell'ambito della circolarità per produrre combustibili liquidi da rifiuti plastici.

Gruppo Saras

La raffineria della Saras, leader nel Mediterraneo, è ubicata a Sarroch (CA) ed è una delle raffinerie più grandi e più complesse d'Europa. Tratta circa 15 Mt/a (300.000 bbl/g) di grezzo, corrispondente a circa il 20% della capacità di raffinazione nazionale, con una capacità di conversione in distillati superiore all'85%. Grazie alla sua integrazione con la petrolchimica e alla presenza di un complesso di gassificazione delle frazioni pesanti del grezzo è considerata una raffineria complessa ad alta conversione secondo benchmarking internazionali (Nelson complexity index 11,7, che rappresenta la complessità impiantistica e strutturale della raffineria verso una media europea di circa 9).

Per la propria configurazione ed ubicazione è in grado di lavorare grezzi di varia natura, che vanno dai leggeri ai pesanti, ai grezzi alto zolfo e basso zolfo, incluso grezzi acidi e condensati. Nel 2020 ha processato circa 40 grezzi di diversa tipologia.

Il gruppo Saras, oltre alla produzione di combustibili da grezzo, è produttore di energia elettrica convenzionale con un impianto di gassificazione della frazione pesante non convertita del barile di grezzo; il gas prodotto, integrato ad un ciclo combinato (IGCC) genera una potenza installata che può arrivare fino a 600 MW (circa 40% fabbisogno sardo), producendo anche 60 KNm³/h di idrogeno e 180 t/h di vapore per la raffineria. Oltre a queste produzioni Saras opera nel campo dell'energia elettrica da rinnovabili con due parchi eolici per complessivi 170 MW nell'Ogliastra e nel Cagliariitano (Fig. 1 e Fig. 2). Gli scenari previsionali non vedono una flessione sensibile nei consumi di grezzo nel medio periodo (il fabbisogno energetico mondiale nel 2050 sarà ancora basato su combustibili fossili, vedi Fig. 3) e, sebbene alcuni combustibili tradizionali ridurranno la loro presenza sul mercato, a seguito della penetrazione delle vetture elettriche, altri settori (soprattutto quello avio) vedono invece una crescita della domanda.

Al fine di traguardare gli obiettivi ambientali e rimanere competitivi e resilienti sul mercato creando valore e crescita, Saras si è dotata di un portfolio di attività ed investimenti mirati a mantenere un profilo tecnologico aggiornato di alto livello in aree importanti per la transizione energetica, migliorando le

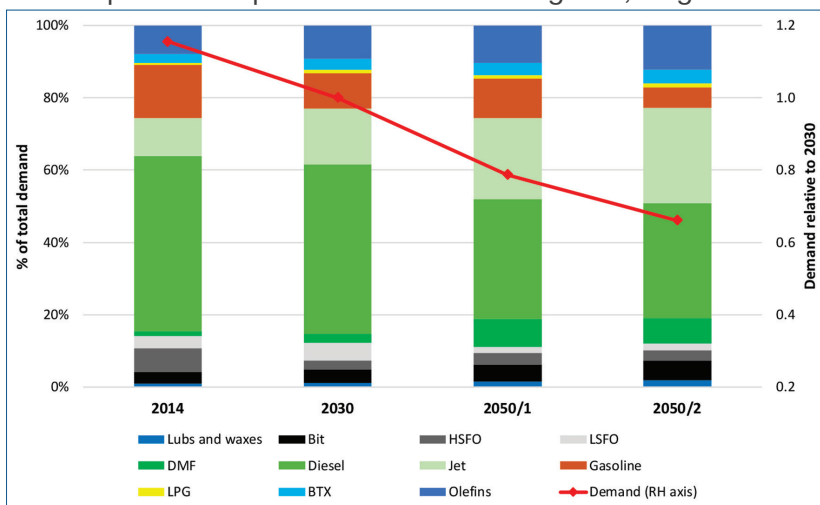


Fig. 3 - Scenari previsionali della domanda (da [3])

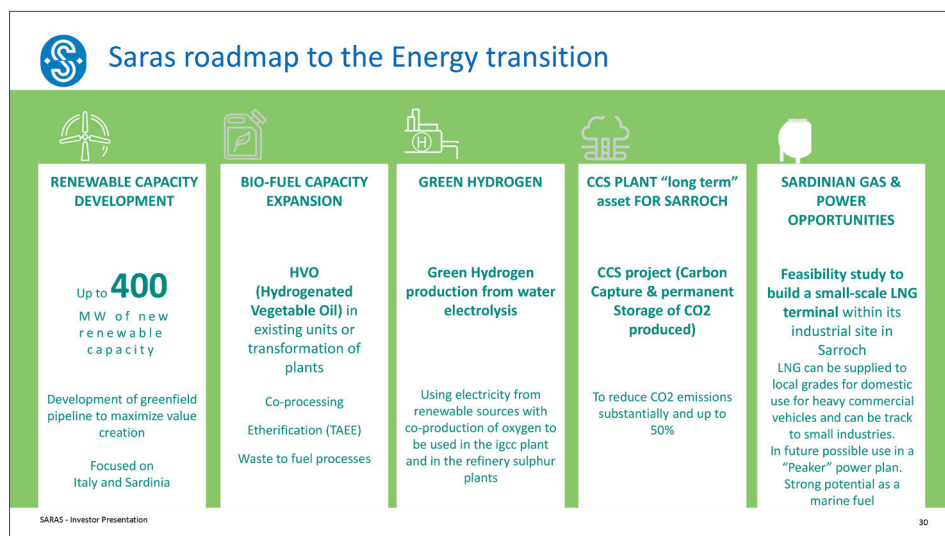


Fig. 4 - Pillar Saras per il percorso della decarbonizzazione

prestazioni dell'intero ciclo produttivo, rispondendo alla crescita della domanda energetica e riducendo le emissioni di CO₂.

Strategia e portfolio

Il percorso di decarbonizzazione è uno dei capisaldi della transizione energetica di Saras e ha visto, oltre alla definizione di una road map tecnologica che prevede, oltre a elettrificazione dei processi produttivi, utilizzo di biocomponenti, produzione di idrogeno verde e cattura della CO₂ (CCS), anche una riconfigurazione del gruppo che ha coinvolto diversi settori del business portando al potenziamento delle attività *green*, creando Sardeolica per le energie rinnovabili (Fig. 4 e Fig. 5).

Riduzione intensità carbonica dei processi

L'elettrificazione delle macchine operatrici principali attraverso la sostituzione delle turbine a vapore con motori elettrici ha coinvolto principalmente l'impianto FCC, con la sostituzione del blower del rigeneratore del catalizzatore ed i compressori della wet zone, con macchine di nuova generazione più efficienti dal punto

di vista dei consumi elettrici. Tutto ciò ha permesso la riduzione di 80 t/h dei consumi di vapore corrispondente a 50 kt/a di olio combustibile risparmiato e a 160 kt/a di CO₂. Inoltre, tale riconfigurazione, unitamente agli investimenti sull'efficiamento energetico e alle integrazioni termiche degli impianti di conversione, ha permesso la riduzione di ulteriori 60 kt/h di vapore e la chiusura di tre caldaie della centrale termoelettriche della raffineria con un'ulteriore

riduzione delle emissioni di CO₂ per circa 60 kt/a. La produzione biocarburanti prevede, senza la necessità di grandi investimenti, la possibilità di esercire gli impianti di desolfurazione e di hydrocracking con cariche di natura vegetale in contemporanea a cariche convenzionali provenienti dagli impianti primari di distillazione. Grazie alla configurazione e alla dimensione degli impianti, è possibile proporre in co-produzione gasoli con caratteristiche bio fino a circa 200 kt/a riducendo l'apporto fossile alla formulazione dei combustibili. Altre possibilità sono in corso di valutazione per la formulazione delle benzine veicolando bioetanolo attraverso la sintesi di bioeteri (TAAE).



Fig. 5 - Struttura Gruppo Saras

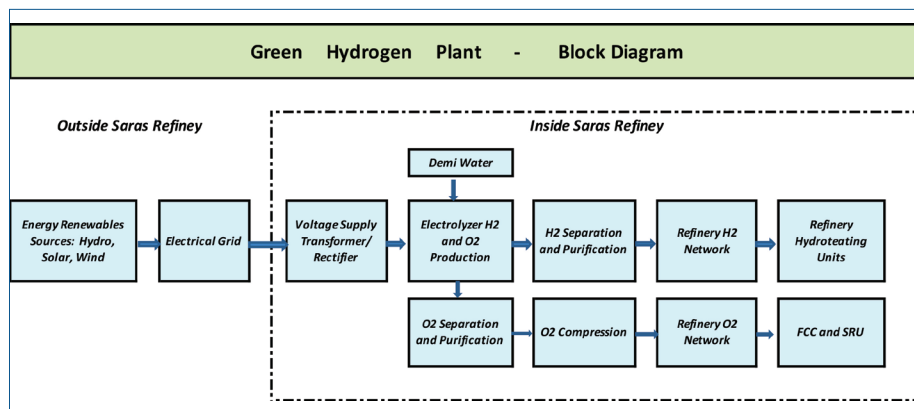


Fig. 6 - Schema a blocchi Impianto Green Hydrogen

Riduzione intensità carbonica del sito

Attraverso una collaborazione con Enel Greenpower (EGP) si sta sviluppando un progetto di produzione di “idrogeno verde” da elettrolisi dell’acqua che prevede la fornitura di 4.000 Nm³/h di idrogeno e 2.000 Nm³/h di ossigeno verso il network della raffineria con una riduzione di circa 20 kt/a di CO₂ a seguito della riduzione della severità di esercizio di un impianto di reforming catalitico (Fig. 6).

Tale progetto, riconosciuto nell’ambito dei progetti IPCEI, è tra i 4 autorizzati in Italia e prevede l’installazione in raffineria di un elettrolizzatore da 20 MW alimentato da un paniere di energie rinnovabili (fotovoltaiche, idriche ed eoliche) con un funzionamento previsto per 7500 ore/anno a sostegno dei processi produttivi della raffineria riducendo l’apporto di quantitativi equivalenti di idrogeno da fonti fossili.

Rappresenta una significativa realizzazione ai fini della sostenibilità industriale (economica ed operativa) e un primo step verso produzioni più significative con potenze installate fino a 100 MW per attività industriali ed applicazioni in altri settori di business.

Il gruppo Saras è attivo anche in altre aree sulle quali mantiene un presidio tecnologico; è stato infatti sviluppato con Air Liquide uno studio di fattibilità per la cattura della CO₂ (CCS) per circa 1,5 milioni di tonnellate anno (circa il 30% delle emissioni dell’intero sito). Tale studio alternativo a quanto già sviluppato negli anni precedenti

con Foster Wheeler, poi Wood, prevede la cattura della CO₂ con processo criogenico, il suo stoccaggio in sito ed in ultimo il suo trasporto, via nave, in hub nel Mediterraneo (Fig. 7).

L’impianto selezionato per lo studio è quello della IGCC, che presenta una rilevante sorgente concentrata di CO₂ rispetto agli altri emettitori della raffineria; prevede l’inserimento di uno stadio di shift della CO a CO₂ ed

interventi di adeguamento nel ciclo combinato oltre alla logistica e modifiche al pontile per il trasporto via nave.

Ottimizzazione produzione

Interventi *digital* sullo scheduling di produzione e ottimizzazione assets hanno permesso di ridurre i fuori servizio agli impianti incrementando affidabilità e resilienza; si ottimizza così la produzione sia sotto il profilo dei consumi energetici che di stabilità di esercizio, riducendo le emissioni del sito e abbassando l’impronta carboniosa dei combustibili prodotti. Inoltre, è possibile ottimizzare l’intera filiera della catena produttiva partendo dalle materie prime, valutando a priori la compatibilità dei grezzi in miscela e definire di conseguenza l’allineamento più opportuno ed efficiente delle unità produttive mirando all’assetto più sostenibile dal punto di vista economico-ambientale.

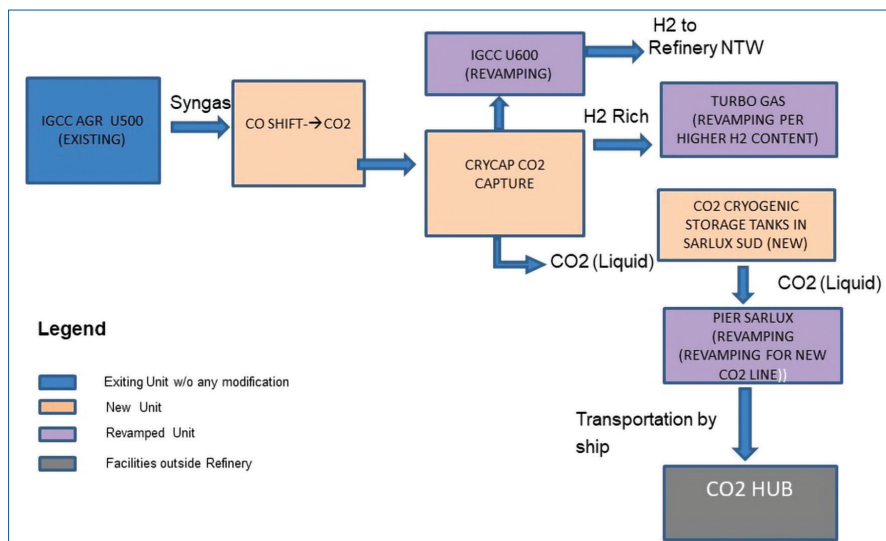


Fig. 7 - Schema a blocchi Impianto CCS

Attività di scouting

Sono in corso valutazioni per la trasformazione di rifiuti plastici in fuels WTF (Waste To Fuel) nell'ambito della circolarità che consentirebbero di trasformare circa 20 kt/a di rifiuti in combustibili per il trasporto aereo attraverso un processo di pirolisi e il successivo trattamento della parte liquida negli impianti di trattamento della raffineria.

Sono anche allo studio possibilità di conversione della CO₂ catturata in e-fuels (CCU) e nuove configurazioni del bilancio elettrico del sito industriale tra produttori e consumatori.

Sardegna

Il gruppo Saras è attivo nella produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili dal 2005 con il parco eolico di Ulassai, che si configura come il più grosso parco eolico nazionale, e due parchi eolici a Macchiarreddu (CA), per una capacità installata di circa 171 MW, pari a una produzione a regime di circa 300 GWh/anno, corrispondenti al fabbisogno annuale di circa 85 mila persone e a 233 mila tonnellate di emissioni di CO₂ evitate. Recentemente ha avuto l'autorizzazione per la costruzione di un parco fotovoltaico di 79 MW, sempre nell'area industriale di Macchiarreddu, portando la potenza totale installata a 250 MW. Il Gruppo Saras prosegue la propria strategia di ampliamento delle fonti rinnovabili attraverso lo sviluppo di una pipeline di progetti che porteranno all'acquisizione di ulteriore capacità eolica e fotovoltaica per un totale di 500 MW entro il 2025.

Conclusioni

Mai come ora la raffineria rappresenta un settore industriale strategico per la sicurezza di fornitura dei vettori energetici e un ponte indiscusso per il sostentamento della transizione energetica. Il gruppo Saras si è dotato di un percorso di decarbonizzazione del processo produttivo e dell'intero sito industriale nell'ambito della transizione energetica, con il proponimento di ridurre in modo non trascurabile la sua impronta carboniosa e con l'ambizione di contribuire anche alla riduzione delle emissioni degli utenti finali che utilizzano prodotti energetici formulati dal gruppo attraverso la realizzazione di combustibili a bassa impronta carbonica.

Tale programma prevede investimenti a breve, come l'ottimizzazione dell'assetto energetico del sito con ulteriori elettrificazioni delle macchine operatrici,

produzioni di biocarburanti e una prima fase di produzione idrogeno verde, ed interventi più a lungo periodo, che includono la valutazione della sostenibilità industriale della cattura e dello stoccaggio della CO₂ con attività di presidio tecnologico sulla possibilità di conversione della stessa in combustibili e-fuels (CCU), compresa la fattibilità di una unità per la conversione dei waste a fuels ed un programma intensivo di crescita dei progetti energetici da fonti rinnovabili attraverso la consociata Sardeolica.

Per raggiungere quanto sopra è necessario un approccio trasversale integrato delle attività consuete di raffinazione con quelle inerenti a nuove aree di business meno attinenti al mondo petrolifero ma complementari alla sua sostenibilità attraverso un lavoro che Saras ha identificato grazie a collaborazioni ed interazioni con altri gruppi leader nel settore energetico.

Nomenclatura

IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle

WTF: Waste to Fuel

CCR: Continuous Catalytic reforming

CCS: Carbon Capture and Storage

CCU: Carbon capture and utilization

HVO: Hydrotreated Vegetable Oil

Bibliografia

[1] **Rapporto Bilancio di sostenibilità Saras, 2021.**

[2] **Investor Presentation Saras, November 2021.**

[3] **Refinery 2050: Conceptual assessment Concawe Report September 2019.**

Decarbonization in the Refining and Chemical Industry: the Saras Approach

Considering the European environmental objectives and the characteristic of industrial sector defined as "hard-to-abate", Saras has adopted a decarbonization path that foresees main driving machines electrification, energy efficiency, optimization of operation cycles with a digitalization program and the production of biocomponents. The plan also includes the possibility of a new plant for green hydrogen production, a study for the CO₂ capture and storage and some investigation on recycling plastic waste to produce liquid fuels.

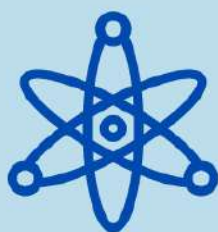


THE SAFER THE BETTER

Regulatory Affairs Services

Chemsafe è una società di consulenza in Affari Regolatori che opera nel settore chimico, farmaceutico, dispositivi medici, cosmetico, agrochimico ed alimentare con un forte background in Tossicologia Regolatoria. La società è composta da 30 persone specializzate nella valutazione di sicurezza di sostanze e prodotti chimici. Chemsafe opera in collaborazione con la società sorella IntusLegereChemia, ILC Srl che opera nel settore GMP effettuando audit ed attività correlate

CHEMICAL



PHARMA



FOOD



**MEDICAL
DEVICES**



Chemsafe Srl

Sede Legale: Via Ribes 5, 10010 Colletterto Giacosa (TO)

Sede Operativa: Via Provinciale 4, 10010 Quagliuzzo (TO)

Tel.: +39 0125 538888

E-mail: chemsafe@chemsafe-consulting.com



QUALE STRATEGIA ADOTTARE PER UNA DECARBONIZZAZIONE DELL'INDUSTRIA HARD-TO-ABATE?

La decarbonizzazione di un settore industriale consiste in una serie di azioni volte principalmente a ridurre le emissioni dirette e indirette di gas serra, principalmente anidride carbonica, generate durante i processi produttivi. I settori del cemento e dell'acciaio sono oggi responsabili di circa il 15% delle emissioni totali antropiche di anidride carbonica; per questo motivo una loro decarbonizzazione risulta essere di fondamentale importanza per tentare di conseguire gli obiettivi europei di riduzione dell'impronta carbonica dei vari comparti produttivi al 2030 e al 2050. Il presente articolo riporta una valutazione critica delle possibili azioni, sia in upstream che in downstream, che sugli specifici processi, che potrebbero effettivamente rendere l'industria hard-to-abate un settore virtuoso e a minore impatto ambientale.

La definizione di una strategia di decarbonizzazione o decarbonazione dell'industria italiana non può non partire dall'analisi dell'evoluzione della produzione di energia negli ultimi settant'anni. Se lo sviluppo industriale fino agli anni Cinquanta si è basato sull'utilizzo di energia idroelettrica, il boom economico degli anni Sessanta si è basato sostanzialmente su un utilizzo di una nuova fonte di energia, derivante da fonti fossili che risultava, almeno fino a metà degli anni Settanta, particolarmente economica e disponibile in quantità crescente, come si evince dalla Fig. 1. Nel 2020 i consumi elettrici in Italia sono stati così ripartiti:

- 44,1% industria (125,4 TWh);
- 30,2% servizi (85,8 TWh);
- 23,3% domestico (66,2 TWh);
- 2,2% agricoltura (6,3 TWh).

L'industria italiana assorbe quindi poco meno del 50% del consumo e, al netto dell'importazione estera, la frazione rinnovabile è circa 1/3. Il nostro viaggio sul percorso della decarbonazione si snoderà quindi alla ricerca di soluzioni che nei prossimi anni consentano non solo la sostituzione di circa 80-85 TWh con conseguente abbattimento delle emissioni di CO₂, ma anche la "elettrificazio-

zione estera, la frazione rinnovabile è circa 1/3. Il nostro viaggio sul percorso della decarbonazione si snoderà quindi alla ricerca di soluzioni che nei prossimi anni consentano non solo la sostituzione di circa 80-85 TWh con conseguente abbattimento delle emissioni di CO₂, ma anche la "elettrificazio-

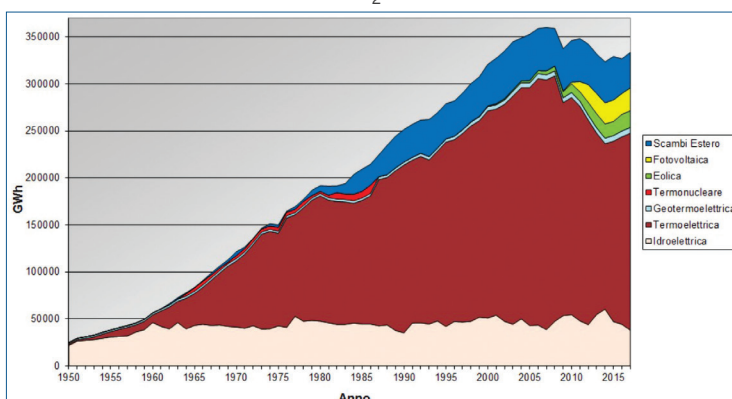


Fig. 1 - Riepilogo storico della produzione di energia in Italia dal 1950. Elaborazione da dati pubblicati da Terna



Fig. 2 - Cambiamenti nell'intensità di carbonio dal 2015 al 2050

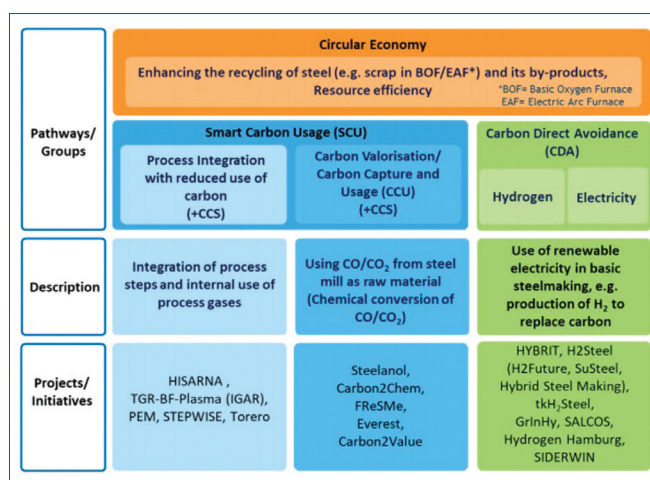


Fig. 3 - Percorsi tecnologici per la riduzione della CO₂ [10]

ne” dei processi industriali a cominciare dalla sostituzione del processo di combustione [1]. A livello europeo, con eccezione della Francia, la frazione rinnovabile nella produzione di energia superava di poco il 20% nel 2020 [2].

Va infine sottolineato un aspetto importante nell’ambito di questa sostituzione, ossia la necessità di prevedere dei sistemi di stoccaggio energetici importanti che facciano fronte all’intrinseca discontinuità delle fonti rinnovabili. Prendendo spunto da un recente articolo apparso sul *The Economist* [3], l’industria dell’acciaio e quella del cemento, note come *hard-to-abate*, sono certamente per intensità delle emissioni di CO₂ le prime ad essere considerate nel nostro percorso di decarbonazione.

L’industria dell’acciaio

L’industria siderurgica mondiale, con una produzione di poco meno di 2 miliardi di tonnellate, rap-

presenta attualmente il 24% delle emissioni industriali di CO₂ attribuibile alla produzione di acciaio e tra il 7 ed il 9% delle emissioni globali antropiche di CO₂ [4]. Dato che la domanda globale di acciaio è destinata ad aumentare a 2,5 miliardi di tonnellate da qui al 2050 [5] sarà di fondamentale importanza abbattere le emissioni dell’industria siderurgica dalle attuali 1,85 t di CO₂ per t di acciaio da altoforno al valore di 0,2 t (Fig. 2) [6]. Per raggiungere questo obiettivo sarà necessaria una vera e propria rivoluzione dei processi produttivi con massicci investimenti, dell’ordine di centinaia di miliardi di €. Una recente stima di McKinsey, gennaio 2022, valuta in 145 miliardi di € per anno i nuovi investimenti per i prossimi trent’anni, con un impatto sui costi di produzione di circa il 30% [7]. A prima vista modificare questi processi produttivi sembra una missione impossibile per un’industria che ha attualmente ricavi annuali superiori a 2 trilioni di €. Le infrastrutture associate, che hanno una vita media economica tra 20 e 40 anni, rappresentano oggi un grosso freno al cambiamento (*sunk cost*). Ma, al di là della dimensione di questa industria e della quantità di investimenti necessari per arrivare a una sensibile riduzione delle emissioni di CO₂, è necessario implementare nei prossimi trent’anni tecnologie nuove e *disruptive* per la riduzione degli ossidi di ferro in acciaio, tecnologie che impiegano l’idrogeno dall’elettrolisi dell’acqua da energia elettrica rinnovabile o dalla stessa energia elettrica direttamente in un processo di tipo elettrochimico. La strategia nei prossimi 10/15 anni dovrà puntare sulla riduzione delle emissioni dove e come è possibile, sul recupero della CO₂ e sulla trasformazione delle emissioni in chemicals, dove non sarà possibile avere uno stoccaggio della CO₂ o la sua mineralizzazione. L’Europa che attualmente produce circa poco meno del 10% della produzione mondiale di acciaio, è oggi all’avanguardia nel definire soluzioni e processi alternativi, anche perché l’aumento della *carbon tax* nell’ultimo anno sta mettendo una grande pressione sui profitti aziendali. A gennaio 2022 la *carbon tax* ha superato i 90 €/t, per poi stabilizzarsi a 72 €/t in marzo [8]. Il costo delle emissioni di CO₂ diventerà un acceleratore dei cambiamenti tecnologici in quanto già a partire da metà degli anni Venti i produttori di ac-

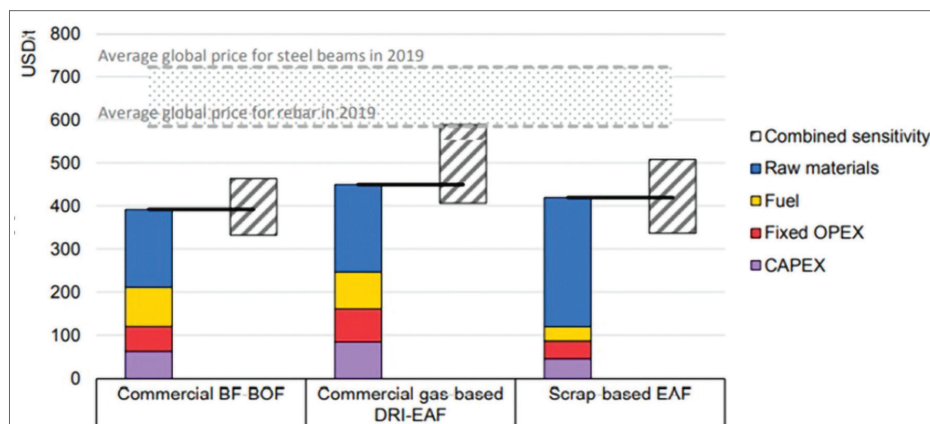


Fig. 4 - Costi di produzione per i processi convenzionali: BF-BOF, DRI-EAF e rottami EAF [11]

acciaio europei perderanno le cosiddette “free allocation” relative ai permessi ricevuti dalla Comunità Europea in relazione all’Emission Trading System (ETS). Questo aumento dei costi dovrebbe essere compensato da un meccanismo di aggiustamento “carbon-border” da applicare alle importazioni di acciaio altamente inquinante [9]. I due principali percorsi tecnologici per la riduzione della CO₂ nel settore siderurgico possono essere ricondotti a: Smart Carbon Usage (SCU) e Carbon Direct Avoidance (CDA), come riportato nella Fig. 3. Vedremo in dettaglio come si articolano questi due percorsi ed alcune iniziative specifiche [10].

È importante, nel chiudere questa parte, dare un’indicazione dei costi di produzione relativi alla produzione di acciaio primario, BF (Blast Furnace) + BOF (Basic Oxygen Furnace), a quello basato sulla riduzione diretta, DRI (Direct Reduced Iron) + EAF (Electric Arc Furnace, nonché a quello basato sul riciclo del rottame, come mostrato nella Fig. 4 [11].

È evidente che i dati riportati in [11] danno una indicazione di massima, in quanto il costo di produzione, oltre che dalla materia prima, viene determinato per esempio dal costo del gas naturale e da quello dell’elettricità. Ma, in generale, si può affermare che il DRI+EAF è la produzione più costosa, mentre la produzione da rottami è legata alla disponibilità e che comunque, nella previsione di aumento consistente della doman-

da di acciaio da qui al 2050, è chiaro che questa domanda non potrà essere soddisfatta che dalla produzione di acciaio primario sia per via BF+BOF che per via DRI+EAF. Nell’ambito dei progetti SCU possiamo ricordare la proposta di integrare gas di sintesi nell’altoforno (Fig. 5) o la produzione di etanolo dagli off-gas di altoforno (BFG) e convertitore basico (BOFG) (Fig. 6). La riduzione delle emissioni di CO₂

può in questi casi variare dal 15 al 30%.

In un altro progetto finanziato dalla Comunità Europea, INITIATE [12] si sta, invece, realizzando la conversione di BFG e BOFG in ammoniaca e poi in urea. I BF-gas possono, inoltre, essere riciclati direttamente al BF, come nel Progetto IGAR, sempre di ArcelorMittal a Dunkerque in Francia, dove la CO₂ separata dal BFG viene riconvertita in syngas e reintrodotta nel BF. Un’alternativa a questo schema è rappresentata dall’uso di un reattore di combustione parziale catalitico del metano (CPO) dove il BF gas, opportunamente trattato, viene convertito a gas di sintesi con l’aggiunta di gas naturale e/o di biogas [13]. La riduzione delle emissioni di CO₂ può variare dal 25 al 40% rispetto al valore convenzionale, qualora parte della CO₂ possa essere riciclata al reattore CPO.

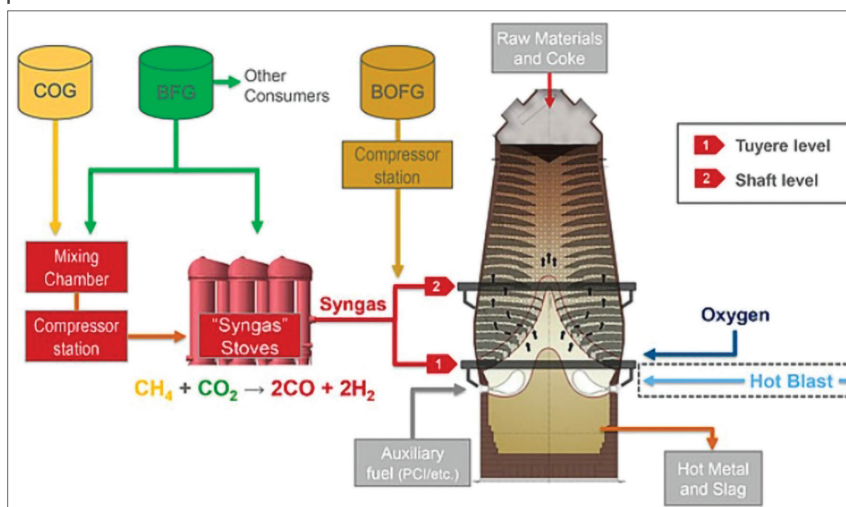


Fig. 5 - Sostituzione di una parte del coke con syngas (per cortesia di Paul Wurth Italia)



Fig. 6 - Reattore di fermentazione per la produzione di etanolo da off-gas da BF/BOF (courtesy of LanzaTech)

Nel processo di riduzione diretta del minerale cosiddetto DRI, il coke viene sostituito dal gas naturale. L'interesse crescente verso questo processo è dettato dal fatto che in virtù di questa sostituzione le emissioni di CO₂ per t di prodotto sono nettamente inferiori, potendo arrivare ad un terzo di quelle del BF+BOF. La sostituzione del gas naturale con idrogeno verde e l'integrazione con EAF, potrebbe essere la strada del futuro, riducendo le attuali emissioni del 90%, anche se per procedere lungo questa strada si avrebbe bisogno di idrogeno ed energia elettrica verde a prezzi competitivi ed in grandi quantità, condizione, questa, non facilmente raggiungibile nei prossimi 10-15 anni. Una modifica all'EAF è il Submerged Arc Furnace (SAF), caratterizzato dal fatto che gli elettrodi sono immersi nella massa fusa e che oggi trova applicazioni nella produzione di acciai speciali ma che in futuro potrebbe essere interessante in quanto permetterebbe di utilizzare nel DRI il minerale BF-grade. Con que-

sta configurazione per produrre 1 t di ghisa (circa 1,2 t di acciaio liquido dopo convertitore) servono circa 660 Nm³ di H₂, 30 kg di carbone, 700 kWh di energia, 60 Nm³ di ossigeno con una carica di 1,4 t di BF grade pellets. Le emissioni di CO₂ sono circa 150 kg (circa l'8% di un ciclo BF+BOF attuale) [14].

A differenza degli altiforni, la carica al reattore DRI è costituita da pellets, e deve derivare da minerali ricchi in Fe, almeno per il 65% in massa. In generale, il consumo di minerale grezzo per t di DRI è di circa 1,5 volte. La specificità della carica pone il problema della supply chain o, in alternativa, dei cambiamenti tecnologici nella filiera DRI+EAF che permettano un utilizzo di una cari-

ca BF-grade.

Una variante in fase avanzata di elaborazione è quella di sostituire il gas di sintesi con l'idrogeno, tecnologia portata avanti da un gruppo di aziende svedesi che include una società mineraria, la LKAB, un'acciaieria, la SSAB, e una energy company, la Vattenfall. Nel progetto Hybrit [15], si cerca di de-

carbonizzare l'intero processo di produzione dell'acciaio attraverso l'uso di idrogeno prodotto da elettrolisi, dove l'energia viene prodotta per via eolica a basso costo nelle regioni settentrionali della Svezia (non è però chiaro come verrà garantita la continuità nella fornitura). Nel 2020 è stato terminato un impianto pilota DRI a Lulea che, in una prima fase, ha funzionato a gas naturale e dove, dal maggio scorso, sono cominciati i primi test con idrogeno. In alternativa all'uso dell'idrogeno si sta pensando ad un utilizzo diretto dell'energia elettrica nella produzione dell'acciaio. Ne è un esempio il lavoro del MIT americano che attraverso un suo spin-off, il Boston

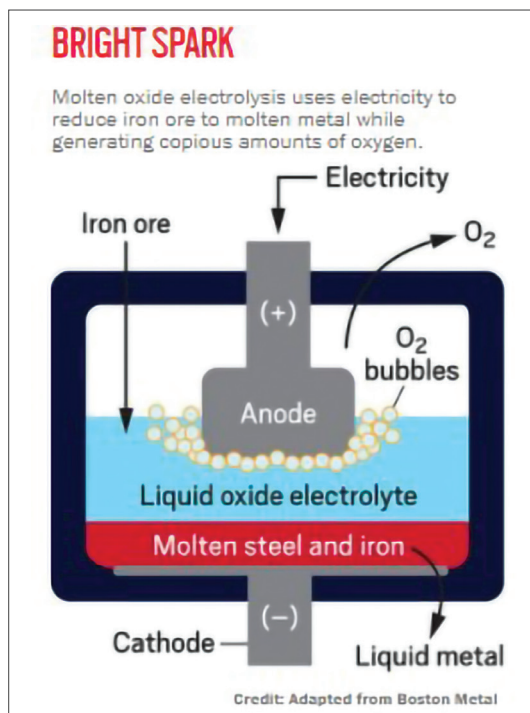


Fig. 7 - Il processo di elettrolisi a Sali fusi proposto dalla Boston Metal [16]

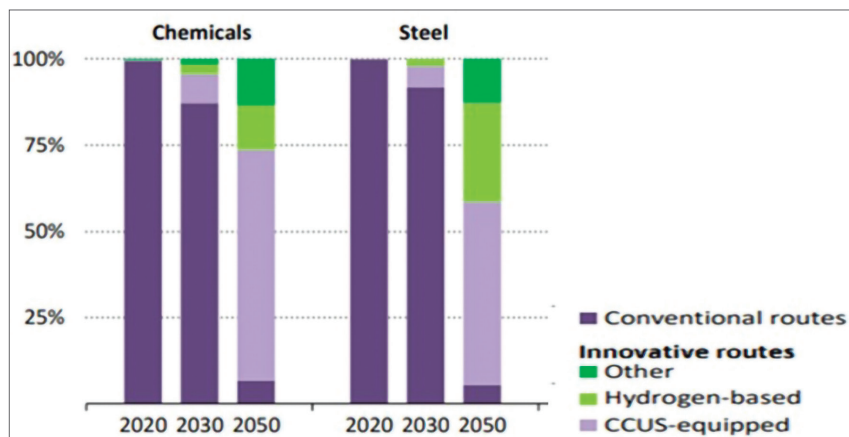


Fig. 8 - Possibili scenari dei cambiamenti tecnologici nella produzione dell'acciaio nel periodo 2020-2050 [18]

Metal [16], sta sviluppando un processo di elettrolisi ad ossidi fusi per la riduzione diretta dei minerali. Il processo è schematizzato nella Fig. 7 dove in un reattore con refrattario interno, l'anodo (+) è piazzato verticalmente al centro, mentre il catodo (-) ha uno sviluppo orizzontale.

Va fatto, infine, notare che mentre ci sono sul tavolo svariate alternative tecnologiche, la loro scala è comunque ancora molto lontana da quella richiesta a livello industriale, almeno per quelle alternative di carattere fortemente innovativo. Se è in parte vero che il prezzo dell'energia rinnovabile e quindi dell'idrogeno "verde" sta diminuendo, il costo di investimento per i nuovi impianti e per la chiusura di quelli esistenti rappresenta oggi la barriera più importante all'implementazione di una produzione di acciaio a bassa emissione di CO₂, insieme alla disponibilità di quantità notevoli di energia rinnovabile. Su questo specifico punto, il centro di ricerca K1-Met di Linz in Austria ha calcolato che per poter sostituire la produzione europea di acciaio attraverso il processo DRI alimentato ad idrogeno, la produzione elettrica dovrebbe aumentare di 5 volte fino a raggiungere i 400-500 TWh per anno [17]. Questa domanda addizionale corrisponde a circa il 18% del consumo europeo e potrebbe essere sviluppata da 50 mila turbine eoliche. Un problema analogo si avrebbe con gli elettrolizzatori che attualmente hanno una capacità massima di 20 MW, per cui un impianto DRI da 2 milioni di t all'anno di acciaio avrebbe bisogno di 1000 MW (1 GW) di elettrolizzatori per la sola produzione di idrogeno. Un andamento, sviluppato dalla IAE [18], nel pe-

riodo 2020-2050, relativo ai cambiamenti tecnologici è mostrato nella Fig. 8: come si può vedere l'idrogeno coprirebbe non più del 30% e le nuove tecnologie il 10%.

La sostituzione di una parte della produzione di acciaio con la tecnologia DRI+EAF certamente faciliterà il raggiungimento degli obiettivi al 2030/35, almeno dove il minerale a base ematite sia già presente. La sostituzione della tecnologia EAF con SAF potrebbe risolvere il problema di flessibilità della carica permettendo di utilizzare materiali BF-grade.

La produzione di gas di sintesi a costi competitivi potrebbe essere raggiunta attraverso la conversione di rifiuti urbani, plastiche o rifiuti assimilabili. Per quanto detto in questa nota, valutare quello che succederà nell'industria siderurgica a partire dal 2035 è tutt'altro che facile e non è detto che l'impiego di idrogeno elettrolitico possa rappresentare l'unica soluzione. L'utilizzo diretto dell'energia elettrica nella produzione dell'acciaio (il lavoro del MIT attraverso un suo spin-off Boston Metal) attraverso un processo di elettrolisi ad ossidi fusi, ne è un esempio interessante.

Come detto prima la produzione di energia elettrica rinnovabile rimarrà il tema centrale di questa transizione. Considerando le limitazioni connesse al FV (fotovoltaico) e all'uso del vento, sembra doveroso chiedersi se questa domanda crescente non por-

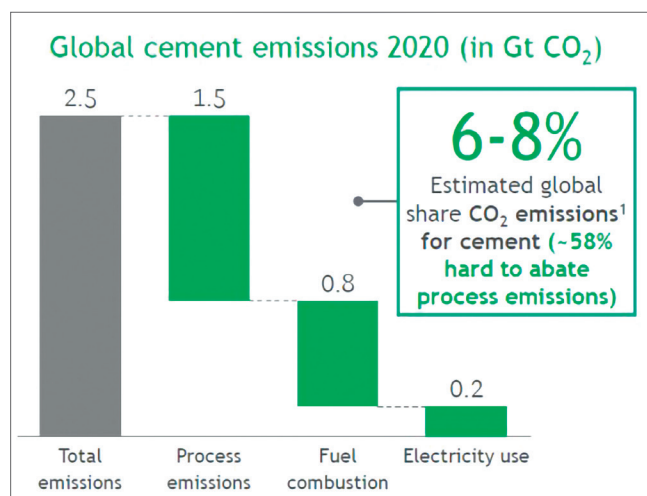


Fig. 9 - Emissioni totali di CO₂ nell'industria del cemento



terà alla rinascita del nucleare, in un'ottica di accoppiare una piccola centrale nucleare, rendendo la stessa produzione completamente indipendente dalla rete e priva di emissione di CO₂.

L'industria del cemento

Con emissioni di CO₂ pari a 2,5 Gt per anno, l'industria del cemento contribuiva nel 2020 al 6-8% delle emissioni totali antropiche di GHG [19], di cui quasi il 45% prodotto in Cina. Le emissioni della produzione di cemento in Cina superano di fatto la totalità delle emissioni globali della Germania [20, 21] (Fig. 9).

La IEA raccomanda di ridurre le emissioni globali a 0,8 Gt CO₂eq per anno al 2050, anche considerando l'atteso aumento di produzione [22]. Questa riduzione può essere ottenuta attraverso una riduzione nell'uso del clinker, del combustibile fossile e attraverso il CCS [23-25], oltre che nell'impiego di una materia prima che permetta una riduzione a monte dell'impronta carbonica del processo (argille calcinate, rocce carbonatiche sintetiche da mineralizzazione della CO₂).

La produzione del cosiddetto cemento Portland consiste infatti in quattro fasi distinte: la preparazione della carica, la calcinazione, la clinkerizzazione, il mescolamento con gesso e altri eventuali composti e la riduzione a polvere. Nella prima fase i componenti principali, quali rocce carbonatiche calciche e magnesiche e minerali argillosi vengono trasportati al sito di produzione, triturati e mescolati. La carica così preparata viene trattata a 850 °C nel forno di calcinazione, dove il carbonato si decompone in calce viva (ossido di calcio) e CO₂. La calcinazione usualmente avviene in una prima fase (pre-calcinazione), iniziando in una serie di cicloni (torre ciclonica) per terminare nel forno rotativo (fra il clinkerizzatore e i cicloni può esserci eventualmente un forno verticale, *i.e.* il pre-calcinatore). I prodotti vengono poi portati a 1450 °C per far avvenire le reazioni di clinkerizzazione e la fine della calcinazione, in modo tale da ottenere i 4 noti costituenti del clinker di cemento. Al clinker, rapidamente raffreddato, si aggiunge circa il 5% in massa di gesso prima della polverizzazione finale del prodotto (Cemento di tipo I). I processi di produzione sono divisi in processi a umido, a secco, a 4 o sei fasi di pre-riscaldamento e con o senza fase di pre-calcinazione e, infine, in processi

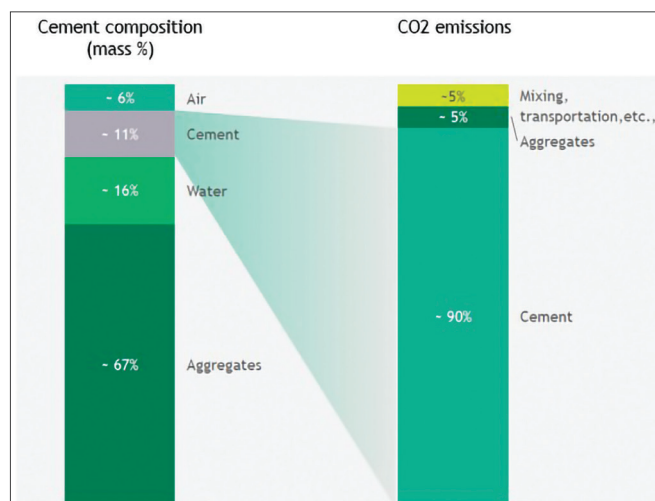


Fig. 10 - Composizione del calcestruzzo e relative emissioni di CO₂

con forno verticale. A seconda della tecnologia impiegata, variano i consumi termici per t di clinker, che si aggirano quindi in un intervallo tipico di 2,9-6,8 GJ, con valori maggiori per i processi umidi e a forno verticale. La tecnologia più performante rimane quella a 5 o 6 stadi di pre-riscaldamento con torre di pre-calcinazione, con intensità energetiche dell'ordine dei 2,9-3 GJ per t di clinker prodotto. Oltre il 90% della produzione di cemento europea è basata su tecnologie a secco con forni rotativi. Per quanto riguarda i consumi di combustibile associati, il consumo di carbone per t di clinker si aggira intorno ai 70-100 kg.

Le emissioni totali variano fra 810 e 980 kg CO₂/t clinker, così suddivise: 490-530 kg CO₂/t clinker pari al 60% nella fase di calcinazione, 230-350 kg CO₂/t clinker come combustibile pari al 28% e 90-100 kg CO₂/t clinker pari al 12%, associato all'uso di energia elettrica, in particolare nelle fasi di macinazione [26, 27]. Uno dei parametri più importanti per valutare le emissioni associate alla produzione del cemento Portland è il rapporto tra clinker e cemento. Visto che le emissioni sono associate principalmente al clinker, si cerca di abbassarlo dall'attuale 81% a livello mondiale al 70% [28]. Dalla Fig. 10 si può vedere come il cemento è uno dei componenti del calcestruzzo, con circa l'11% del totale, gli inerti tra ghiaia e sabbia rappresentano circa 2/3 in peso. Il cemento rappresenta l'elemento aggregante della miscela attraverso la sua reazione con l'acqua. È evidente che al fine di limitare le emissioni di CO₂, a parità delle carat-

teristiche meccaniche, il tenore del cemento deve essere mantenuto al minimo.

Considerando le composizioni riportate nella Fig. 10, si può calcolare che le emissioni di CO₂ per t di prodotto finale sono comprese tra 75 e 90 kg di CO₂. Ne segue che la riduzione del contenuto di cemento nel calcestruzzo, a parità di caratteristiche chimico-fisiche, e la sua sostituzione con materiali cementizi supplementari (SCMs), è certamente una valida alternativa [29, 30]. Oggi la produzione di questi cementi con materiali SCM, quali le scorie d'alto forno o le ceneri volanti, sta diventando più comune del cemento tradizionale Portland. Il problema principale risiede però nella quantità limitata di questi materiali, stimata in non più del 15% della produzione di cemento [31] con tendenza ad una decrescita come conseguenza di un ridotto consumo di carbone, e quindi di ceneri volanti, e di un aumento moderato nel consumo dell'acciaio relativamente alla disponibilità di scorie. In questo contesto argille calcinate e calcare rappresentano gli unici SCM disponibili in quantità tali da portare ad una sensibile riduzione (30-50% in peso) di cemento nel calcestruzzo [32, 33]. Le argille sono strutture multistrato (fillosilicati) con un'alternanza di silice ed allumina. Le tre argille più abbondanti sono la caolinite, (con un rapporto di strati di silice e di allumina di 1 a 1), la illite e la montmorillonite, caratterizzate dall'aver 2 strati di silice ed 1 di allumina. L'aggiunta di argille e calcare in sostituzione di una parte del cemento porta ai cosiddetti LC3, *limestone calcinated clay cement* [34-36]. Altri materiali sostitutivi del cemento sono i noti *alkali activated materials* (AAM), come detto in precedenza, che partono dall'attivazione alcalina di precursori allumino-silicatici, come scorie di altoforno e ceneri volanti da processi di combustione di carbone e biomasse (o rifiuti). Tali materiali risultano possedere resistenze a compressione superiori rispetto a quelle generate dal classico cemento Portland, grazie alla formazione di geli più densi del tobermoritico. Il problema relativo però all'uso degli AAM è l'attivatore, cioè il materiale impiegato per produrre, di fatto, i geli e quindi portare all'ottenimento delle caratteristiche meccaniche desiderate della miscela. Alcuni attivatori, come per esempio il silicato di sodio o l'idrossido di sodio, sono caratterizzati da un'impronta carbo-

nica rilevante, anche superiore a 1,5 t CO₂ per t di composto, per cui nel computo finale dell'impronta del SCM è bene tenere in conto globalmente la sua produzione, provando ad adottare una filosofia basata sul Life Cycle Assessment (LCA). La modifica del rapporto clinker-cemento con materiali SCM permette una riduzione delle emissioni di CO₂, ma unitamente a questa strategia ne esistono delle altre, quali:

- 1) la sostituzione dei combustibili fossili tradizionali con gas naturale, con rifiuti o con biomasse e, successivamente, con idrogeno verde prodotto tramite elettrolisi (con tutti i limiti del caso). Dal 2007 in particolare l'impiego di biomasse nella miscela combustibile è arrivato a un valore medio di circa il 25%, ma alcuni impianti lavorano con sostituzioni dell'ordine del 70-80%;
- 2) produzione e/o acquisto di elettricità da fonti rinnovabili e iniziative di efficientamento energetico sfruttando il calore recuperato dalla fase di combustione;
- 3) ossicombustione del combustibile nel forno rotativo e cattura delle emissioni di CO₂ dai fumi che non possono essere evitate. La CO₂ catturata può essere utilizzata per creare nuovi prodotti o stoccata. Si consideri che per arrivare al 2050 con emissioni nette nulle da questo settore sarebbe necessario sequestrare ogni anno 1,37 miliardi di CO₂;
- 4) bio-ossicombustione, ovvero accoppiamento di un fotobioreattore con biomassa algale o cianobatteri o analoga, che permetta la riconversione di una parte della CO₂ presente nei fumi combustibili a ossigeno e organici volatili, in parte da riciclare insieme al resto dei fumi non convertiti direttamente in camera del forno rotativo, per migliorare le performance del processo di combustione (che risulterebbe una combustione con aria arricchita in ossigeno) e ridurre le emissioni nette di CO₂, producendo nuova biomassa che potrebbe essere valorizzata in successivi processi a valle. Tale processo può essere accoppiato alla classica ossicombustione, andando a ridurre il carico all'unità di produzione dell'ossigeno (di separazione dell'aria o elettrolizzatore).

È interessante infine notare gli obiettivi della *road map* preparata dall'International Energy Agency, IEA, al 2030 e riportati nella Fig. 11. A parte miglioramenti incrementali relativi ad una riduzione dei



	2DS low-variability case	
	2014	2030
Clinker to cement ratio	0.65	0.64
Thermal energy intensity of clinker (gigajoule per tonne of clinker [GJ/t clinker])	3.5	3.3
Electricity intensity of cement (kilowatt hour per tonne of cement [kWh/t cement])	91	87
Alternative fuel use (percentage of thermal energy)	5.6	17.5
CO ₂ captured and stored (million tonne of carbon dioxide per year [MtCO ₂ /yr])	-	14
Direct CO ₂ intensity of cement (tonne of carbon dioxide per tonne of cement [tCO ₂ /t cement])	0.54	0.52

Notes: Thermal energy intensity of clinker does not include any impact related to other carbon mitigation levers beyond improving energy efficiency (e.g. carbon capture). Electricity intensity of cement production does not include reduction in purchased electricity demand from the use of EHR equipment or any impact related to other carbon mitigation levers beyond improving energy efficiency (e.g. carbon capture). Alternative fuel use includes biomass, and biogenic and non-biogenic wastes. Direct CO₂ intensity refers to gross direct CO₂ emissions, after carbon capture.

Fig. 11 - Obiettivi della road map preparata dall'International Energy Agency al 2030 [31]

consumi elettrici ed una riduzione del cemento nel clinker, gli assi portanti di questa strategia sono la captazione della CO₂ ed il suo stoccaggio (CCS) e l'uso di combustibili alternativi [37].

Il progetto europeo "Cleanker" [38], portato avanti da Buzzi Unicem nel sito di Vernasca (PC) e concluso a fine 2021, andava nella direzione di un recupero della CO₂ attraverso una tecnologia di recupero molto promettente che si basa su "Calcium looping" [39]. Altri interessanti progetti di decarbonizzazione di questo settore, la cui implementazione inizierà entro i prossimi tre anni sono:

- Progetti Boral e Adbri, ancora in via di sviluppo, condotti dal consorzio del progetto Leilac, in cui si andranno a sperimentare azioni volte alla sostituzione del combustibile fossile nel forno rotativo (produzione sia di cemento che calce) sia azioni volte al sequestro della CO₂ dal fumo combusto. In particolare, il progetto è basato sulla tecnologia Calix di calcinazione a scambio di calore indiretto che permette di ottenere direttamente una corrente pura di CO₂ (i carbonati vengono calcinati senza contatto diretto con i fumi combusto, per cui la CO₂ generata non viene diluita, esattamente come nei calcinatori elettrici);
- Progetto Leilac-2, in cui dal 2023 si passerà alla fase costruttiva-implementativa del progetto presso il cementificio tedesco in Hannover della Heidelberg Materials, con l'obiettivo di sequestrare circa 100.000 t annue di CO₂;

- Cemento Solare, nato dalla partnership fra la CEMEX e la Synhelion [40] (uno dei leader nel solare da concentrazione). CEMEX per la prima volta è riuscita a ottenere clinker di cemento lavorando con un impianto solare su scala semi-industriale in Móstoles, Spagna [41].

Conclusioni

L'abbattimento delle emissioni di CO₂ nell'industria dell'acciaio e del cemento attraverserà, nei pros-

simi anni, una vera e propria rivoluzione dei processi produttivi, coadiuvati da un utilizzo crescente di idrogeno verde ed energia rinnovabile. Almeno in una prima fase, però, la captazione della CO₂ ed il suo stoccaggio (CCS) saranno essenziali per raggiungere gli obiettivi di abbattimento a breve. Abbiamo visto nelle sezioni precedenti la produzione di acciaio primario produzione che in Italia però si concentra all'80% sull'acciaio "elettrico" da rottame. L'impiego dell'idrogeno insieme all'uso di energia rinnovabile potrebbe ridurre le emissioni di CO₂ per t di prodotto primario a meno di 200 kg. A livello di singoli prodotti si può notare la carenza di produzione di prodotti piani, che, quindi, vengono importati (ca. 4 milioni di t/anno). La necessità di migliorare, inoltre, le caratteristiche meccaniche di questo acciaio rende però necessaria la produzione di acciaio primario (da minerale), a meno di considerare l'opzione di importare tutto l'acciaio primario da aggiungere a quello elettrico. Scartata l'opzione importazione, dato l'elemento strategico della produzione di acciaio primario nell'ambito dell'industria nazionale, ci rimane da vedere quali sono le opzioni disponibili allo stabilimento di Taranto, che, al momento, rimane l'unico polo produttivo di acciaio.

Ci si potrebbe, inoltre, chiedere se in questo nuovo assetto produttivo, a livello italiano, l'acciaieria di Piombino potrebbe avere un ruolo.

In tutto ciò, non ci può dimenticare del surplus di

capacità esistente in Europa, *surplus* che abbassa il tasso di utilizzo degli impianti e aumenta il costo di produzione. Ci si deve, dunque, chiedere quali stabilimenti chiuderanno per eliminare i 25-30 milioni di t/anno di *surplus*. In quest'ottica una ripresa delle attività su Piombino forse ci sembra difficile da auspicare. L'opzione più semplice, ma forse anche quella più banale, è senz'altro la sostituzione di tutta la produzione BF+BOF, con una produzione basata su DRI+ EAF, ma, certamente, non ai livelli di capacità produttiva attuali, ricordando che Taranto ha una produzione potenziale di almeno 8 milioni di t annuali.

La riduzione della capacità produttiva e la contestuale sostituzione di tutti i BF+BOF con la tecnologia DRI+EAF certamente faciliterebbe il raggiungimento degli obiettivi al 2030/35 e la sostituzione del gas naturale con idrogeno quelli al 2050. Il problema centrale di questa opzione - oltre alla ridotta capacità produttiva ed al problema occupazionale - rimane nell'elevato costo di produzione a causa del costo elevato del gas naturale e dell'elettricità che porterebbe fuori mercato il prodotto. Il mantenimento di una produzione via BF+BOF necessita la cattura della CO₂ emessa, il suo stoccaggio o, in alternativa, la produzione di chemicals o, meglio ancora, la presenza di ambedue i sistemi in un rapporto 80/20.

La sostituzione di una parte del coke con gas di sintesi da rifiuti municipali o derivati e da rifiuti plastici, pur interessante dal punto di vista economico e nell'avviare un'economia circolare, vorrebbe dire concentrare nella zona di Taranto, tutti i rifiuti prodotti dalla regione Puglia e non solo. Questa soluzione ci sembra non facilmente accettabile a livello locale ma potrebbe limitarsi all'utilizzo di rifiuti plastici: il loro impatto quantitativo sulla riduzione delle emissioni sarebbe del 10-15%.

La cattura e lo stoccaggio della CO₂, al di là della necessità di individuare dove fare lo stoccaggio in Italia o all'estero, avrebbe un impatto di costo tra 200-300 € a tonnellata di prodotto, considerando un costo del CCS tra i 75 e i 150 €/t di CO₂ rimossa. Anche limitando il costo aggiuntivo a 200 € per tonnellata di acciaio, questo aggravio non ci sembra sostenibile per la nostra industria.

La conversione degli off-gas alla produzione di fertilizzanti, quali urea o prodotti quali etanolo/me-

tanolo potrebbe essere un'alternativa percorribile, considerando che tali prodotti possono avere sul mercato un valore superiore ai prodotti convenzionali in quanto sottoprodotti da "economia circolare". Ma per usare tutto il carbonio degli off-gas sarebbe necessaria una produzione dell'ordine di 200-300.000 Nm³/h di H₂, dovendo quindi installare dai 4 ai 5 GW_{el} nell'area di Taranto, dedicati allo stabilimento.

Si prefigura allora, a nostro avviso, una prima strategia mista collegata all'integrazione dell'attuale filiera BF+BOF con una produzione di fertilizzanti da off-gas e alla cattura e stoccaggio della CO₂ eccedente. Ricordiamo, infatti, che il rapporto carbone/idrogeno all'interno dei BFG e BOFG non è sufficiente all'utilizzo di tutto il carbonio presente. La produzione di fertilizzanti potrebbe partire con un assetto legato alla disponibilità di H₂ dagli off-gas e crescere man mano che la disponibilità di idrogeno verde aumenterà, riducendo la quantità di CO₂ da mandare allo stoccaggio. Una seconda strategia mista consiste nella parziale sostituzione dei BF+BOF con DRI+EAF, integrando gli off-gas da BF+BOF al gas naturale di carica al DRI. In questa seconda strategia diventa estremamente importante il tema della supply chain del minerale per il DRI. Alimentare al DRI una carica BF-grade comporta la sostituzione del EAF con la tecnologia SAF (OBF nella versione della Paul Wurth), ancora con esperienza limitata, che renderebbe più sostenibile la supply chain.

Questa strategia appare a prima vista completamente diversa da quella portata avanti dall'Unione Europea e, in particolare, dalla Francia, dalla Svezia e dalla Germania, che punta ad una chiusura graduale degli altoforni e all'utilizzo di H₂ verde. Nella sostanza si tratta di privilegiare la produzione di energia elettrica verde da idroelettrico (Svezia), da energia nucleare (Francia) e da eolico off-shore (Germania) per EAF e poi attraverso l'elettrolisi dell'acqua produrre idrogeno per il DRI, il tutto sostenuto da finanziamenti europei e nazionali. Occorre però osservare e tener conto che l'Italia possiede già una consistente e predominante filiera di produzione di acciaio da EAF che utilizza rottame - cioè acciaio "circolare" - come materia prima, diversamente dalla gran parte degli altri membri dell'UE. Quindi la strategia qui delineata



per la ristrutturazione dello stabilimento di Taranto, caratterizzato da un ciclo integrale di grande capacità, va considerata come specifica per la realtà produttiva italiana. Bisogna infatti considerare che la produzione di energia elettrica verde con le modalità sopra elencate non è sostenibile nel medio periodo nel sud Italia: l'eolico off-shore nel Mediterraneo, sostanzialmente un lago chiuso, non può avere la stessa intensità di quella del mare del Nord; l'idroelettrico ha delle buone potenzialità, ma il suo impatto ambientale genera una non facile accettazione sociale; il nucleare, infine, nel breve periodo non è una soluzione per gli alti costi di investimento e i lunghi tempi di realizzazione. Anche nella produzione dell'acciaio, una transizione "giusta" necessita che i regolatori rispettino criteri di "neutralità tecnologica" per favorire il raggiungimento degli obiettivi finali senza compromettere la competitività economica e l'equità sociale nelle differenti realtà nazionali.

Per ciò che concerne l'industria del cemento, invece, appare chiaro come per il caso italiano sia necessario favorire un'integrazione di tecnologie volte alla sua decarbonizzazione che permetta un agevole retrofitting degli impianti produttivi esistenti. L'impiego di argille calcinate e calcare, o comunque l'impiego di materie prime diverse da quelle classiche, necessiterebbe di agire sulle apparecchiature di macinazione, azioni quindi non immediate in chiave retrofitting (a meno di macinare in apparecchiature distinte le varie correnti). Analogamente, l'impiego di forni solari o comunque elettrici necessiterebbe la completa sostituzione di tali unità di processo.

Le azioni che invece potrebbero maggiormente e più agevolmente essere portate avanti sono l'integrazione di impianti di sequestro della CO₂, basati sull'impiego di tecnologie consolidate, come l'assorbimento con ammine secondarie/terziarie e a impedimento sterico, seguite, magari, da una disidratazione e una distillazione criogenica nel caso in cui si volesse ottenere una purezza della CO₂ *food grade*, che la renda quindi un prodotto commercializzabile (altrimenti ci si potrebbe limitare a purezze inferiori, dell'ordine del 96-97%vol e pensare a uno stoccaggio a valle, dal momento che il settore alimentare potrebbe assorbire un quantitativo molto limitato di CO₂ *food gra-*

de). Come riportato in precedenza, però, questo causerebbe un aumento del costo di produzione del cemento, probabilmente poco sostenibile. Sarebbe invece preferibile, e probabilmente più sostenibile dal punto di vista economico, evitare lo stoccaggio della CO₂ e renderla o un prodotto commercializzabile (vedi processo criogenico), oppure riutilizzarla per la produzione di chemicals o vettori energetici. Per fare ciò, una seconda strada possibile da accoppiare al sequestro di CO₂, il cui retrofitting potrebbe risultare non eccessivamente oneroso, potrebbe essere l'integrazione della produzione di idrogeno (da elettrolisi) da impiegare sia come parziale sostituto del coke nel processo di combustione (necessariamente da accoppiare a un altro combustibile solido, come per esempio combustibile solido secondario o plasmix) sia per la successiva idrogenazione della CO₂ sequestrata dai fumi combustibili. Volendo, infatti, mantenere i livelli di produzione di cemento circa costanti (considerando in futuro maggiori gradi di sostituzione con SCM) e la sua produzione con materie prime classiche, di fatto l'impronta carbonica potrebbe essere ridotta teoricamente a circa 550-580 kg CO₂ per t di clinker, considerando di sostituire completamente il combustibile fossile e di attuare un parziale efficientamento energetico. Questo poiché circa i due terzi delle emissioni sono ovviamente intrinseche al processo stesso, per cui l'unica via veramente percorribile che sia caratterizzata da un retrofitting degli impianti esistenti sostenibile dal punto di vista tecnico, rimane la cattura della CO₂ dai fumi combustibili.

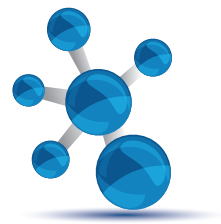
Tornando alla possibile strategia di integrazione del processo di cattura con l'idrogenazione della CO₂, volendo soffermarsi sul caso italiano, possiamo stimare una disponibilità di poco meno di 10 milioni di t per anno di CO₂ (la produzione italiana di cemento nel 2019 è stata di 19,2 Mt). La sua idrogenazione, per esempio a metanolo, richiederebbe poco più di 15.000 milioni di Nm³ di H₂ per anno (1,35 milioni di t), che sono circa 1830 kNm³/h di H₂, per cui bisognerebbe installare 37 GW_{el} di elettrolisi. Considerando l'impianto PEM operativo più grande al mondo oggi (in Canada), che comprende 4 unità da 5 MW, significherebbe avere circa 7400 unità da 5 MW solo per la conversione della CO₂ sequestrata dai fumi. Si deve però

poi considerare l'idrogeno da impiegare come parziale sostituto nel processo di combustione: il consumo di combustibile è fortemente legato alla tipologia di processo di produzione. Pensando di impiegare H₂ per sostituire circa 1,5 GJ/t di clinker rispetto alla media dei 3,3-3,5 GJ/t dei vari processi a secco (riducendo di circa 100-120 kg/t le emissioni di CO₂), ai precedenti 1830 kNm³/h di H₂ ne andrebbero aggiunti altri 326 kNm³/h, il che determina un ulteriore incremento della capacità di elettrolisi richiesta. Sembrerebbe, quindi, più opportuno impiegare altri combustibili alternativi in miscela, come per esempio CSS, biomasse e plasmix. A oggi il tasso medio di miscelazione dei combustibili alternativi rispetto al fossile è di circa 1/4 in massa, ma è destinato ad aumentare.

Altra possibile strategia, che andrebbe a ridurre in parte i costi dovuti al trattamento dei gas combustivi e ad agevolare notevolmente il processo di sequestro della CO₂, potrebbe essere l'ossicombustione nel forno rotativo. Questo processo potrebbe sfruttare l'ossigeno, prodotto secondario dell'elettrolisi, già presente in impianto nel caso di accoppiamento con elettrolizzatore. I passi da compiere per implementare l'ossicombustione sono, oltre alla necessità di lavorare sul bruciatore e sul profilo termico nei forni, la sostituzione dell'apparecchiatura di raffreddamento del clinker ad aria con una a CO₂. A valle per il sequestro di anidride carbonica si deve poi impiegare una CPU. Un'ultima strategia legata all'ossicombustione è infine la bio-ossicombustione, con accoppiamento a un fotobioreattore, progetto portato avanti su scala industriale in Messico e su scala pilota in Germania (ci sono inoltre già studi in essere in Nord Italia). Tale tecnologia, però, ha forti limiti dovuti al trasferimento effettivo di energia solare o da altra fonte energetica luminosa allo slurry di acqua e biomassa presente nelle vasche biologiche e dovuti al trasferimento di materia della CO₂ dai fumi combustivi al bulk liquido, per cui risulta essere ancora lontana dal TRL9 ma di agevole retrofitting. Molto promettente risulta, infine, essere la tecnologia Calix e il calcium looping; quest'ultima però darebbe buoni risultati esclusivamente se integrata al processo stesso, per cui richiederebbe la sostituzione del calcinatore e l'impiego di ossicombustione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Iaquaniello *et al.*, *BMC Chemical Engineering*, 2019 December 1st, DOI: 10.1186/s42480-019-0006-8
- [2] www.statista.com/statistics/864900/share-of-renewable-energy-electricity-consumption-european-union-eu28/
- [3] 1.5 °C target: an inconvenient truth, *The Economist*, November 5th-11th, 2022.
- [4] World Steel Association, Sustainability Indicators, [worldsteel.org](https://www.worldsteel.org/), 2021.
- [5] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjfsr7w2O38AhW6hf0HHSuDCwsQFnoECBgQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.oecd.org%2Findustry%2Ffind%2Fitem_10_IEA.pdf&usg=AOvVaw0I7KW0YbONWe_m_xJkwzTK
- [6] **Material Economics- A Powerful force for Climate Change**, IEA ETP, Beyond 2 C Scenario.
- [7] www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/decarbonization-challenge-for-steel
- [8] **EUA prices** <https://sandbag.org.uk/carbon-price-viewer>
- [9] https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-green-deal/2030-climate-target-plan_en
- [10] <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEWj1s6rH2O38AhWagv0HHZs-AssQFnoECA4QAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.eurofer.eu%2Fassets%2FUploads%2FEUROFER-Low-Carbon-Roadmap-Pathways-to-a-CO2-neutral-European-Steel-Industry.pdf&usg=AOvVaw1fKDPmnl6f2v-jlw8gMUVb>
- [11] IEA report sept 2020, www.iea.org
- [12] Innovative Industrial transformation of the steel and chemical industries of Europe” (INITIATE project), <https://www.initiate-project.eu/>
- [13] L. Basini, *Catalysis Today*, 2006, **117**(4), 384.
- [14] Comunicazione privata con PW Italia, marzo 2022.



- [15] hybrit-Hydrogen breakthrough Ironmaking Technology, <https://www.hybritdevelopment.se/en/>
- [16] www.technologyreview.com/2018/09/24/2024
- [17] *Steel Res. Int.*, 2020, DOI: [10.1002/srin.202000110](https://doi.org/10.1002/srin.202000110)
- [18] www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap
- [19] IEA. Transforming Industry through CCUS, www.iea.org/publications/reports/TransformingIndustrythroughCCUS/
- [20] Umweltbundesamt. Treibhausgas Emissionen seit 1990 nach Gasen, 2018.
- [21] W. Shen, L. Cao *et al.*, *Energy Rev.*, 2015, **50**, 1004.
- [22] IEA, Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry, 201
- [23] D.N. Huntzinger, T.D. Eatmon, *J. Cleaner Prod.*, 2009, **17**, 668.
- [24] M. Schneider, M. Romer *et al.*, *Cem. Concr. Res.*, 2011, **41**, 642.
- [25] D.J. Barker, S.A. Turner *et al.*, *Energy Procedia*, 2009, **1**, 87.
- [26] GaBi 9.2. Software-System and Data base for Life Cycle Engineering, thinkstep AG, Leinfelden-Echterdingen, Germany, 2019.
- [27] Swiss Centre for Life Cycle Inventories. ecoinvent Data V 3.3, 2016.
- [28] C. Valderrama, R. Granados *et al.*, *J. Cleaner Prod.*, 2012, **25**, 60.
- [29] J. Skibsted, R. Snellings, *Cem. Concr. Res.*, 2019, **124**, 105799, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799>
- [30] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D., Hooton, *Cem. Concr. Res.*, 2011 **41**, 1244, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- [31] IEA, CSI, Technology Roadmap: Low-Carbon transition in the Cement Industry, 2018.
- [32] K.L. Scrivener, V. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry, United Nations Environmental Programme (UNEP), 2016.
- [33] M.C.G. Juenger, R. Snellings, S.A. Bernal, *Cem. Concr. Res.*, 2019, **122**, 257, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>
- [34] T. Hanein, K.-C. Thienel *et al.*, *Mater. Struct.*, 2022, **55**, 3, DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01807-6>
- [35] K. Scrivener, F. Avet *et al.*, *Green Mater.*, 2019, **7**, 3, DOI: <https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00029>
- [36] M. Steenberg, D. Herfort *et al.*, Proc. of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 2011, p. 97.
- [37] V. Mancini, N. Verdone *et al.*, *Energy Conversion and Management*, 2022, **260**, 115577.
- [38] <http://www.cleanker.eu/home-page-it>
- [39] <https://www.itri.org.tw/english/Calcium-Looping-CO2-Capture-Technology?CRWP=621024013054352667>
- [40] <https://synhelion.com/solar-heat>
- [41] <https://energia.imdea.org/en/el-proyecto-sun-to-liquid-publica-en-la-revista-cientifica-joule-el-exito-en-la-produccion-termoquimica-de-queroseno-utilizando-energia-solar-agua-y-co2-en-una-instalacion-solar-experimental-integral/>

Which is the Best Strategy to Decarbonize the Hard-to-Abate Industrial Sectors?

The decarbonization of an industrial sector consists of a series of actions aimed primarily at reducing direct and indirect emissions of greenhouse gases, mainly carbon dioxide, generated during production processes. The cement and steel sectors are today responsible for around 15% of total anthropic carbon dioxide emissions, for this reason their decarbonization is of fundamental importance in attempting to achieve the European objectives to reduce the industrial sector carbon footprint by 2030 and 2050. This article reports a critical evaluation of the possible actions, both upstream and downstream, and on specific processes, which could make the hard-to-abate industry a virtuous sector with a lower environmental impact.



I NUOVI ADDITIVI LCCA PER IL CALCESTRUZZO SOSTENIBILE

In questo articolo vengono presentate le caratteristiche e i meccanismi fondamentali degli LCCA, una nuova classe di additivi per calcestruzzo sviluppata per i calcestruzzi sostenibili a basso impatto di carbonio (Low Carbon Concrete). L'aggiunta degli LCCA al calcestruzzo ottimizza la resa e la microstruttura di tutte le fasi idratate del cemento e dei materiali cementizi supplementari (SCMs) e incrementa le resistenze meccaniche finali, permettendo di usare meno clinker e meno cemento.

Introduzione

Ogni anno vengono prodotti in tutto il mondo oltre 10 miliardi di metri cubi di calcestruzzo. Allo stato fresco, il calcestruzzo è un fluido colabile in casseforme di varie forme e dimensioni, mentre una volta indurito acquisisce forma e dimensioni proprie, con eccellenti proprietà meccaniche e durevolezza. Queste caratteristiche, unite all'ampia disponibilità ed economicità delle materie prime, hanno contribuito allo straordinario successo di questo materiale.

Il componente essenziale è il cemento Portland, il legante reattivo che, unito alla sabbia, agli aggregati grossolani e all'acqua, forma il calcestruzzo.

Il cemento Portland è una polvere grigia ottenuta per macinazione di clinker e solfato di calcio (tipicamente 96% di clinker e 4% di gesso biidrato). Il clinker è prodotto per cottura, a temperatura di circa 1450 °C, di miscele di rocce calcaree e sostanze argillose (marne) che per reazione danno origine a nuove fasi mineralogiche in grado di reagire successivamente con l'acqua per formare composti idratati [1].

Le principali fasi idrauliche che si formano durante la cottura del clinker sono riportate in Tab. 1.

L'omogeneità della composizione mineralogica della crosta terrestre, ricca in ossidi di silicio, alluminio, ferro, calcio e magnesio, rende la produzione del cemento Portland facilmente replicabile

ovunque. Nelle cementerie, le materie prime (calcare e argilla) vengono ridotte ad opportuna pezzatura e alimentate in appositi forni cilindrici rotanti e leggermente inclinati dove, per effetto dell'alta temperatura (circa 1450 °C), avvengono la disidratazione delle argille e la decomposizione delle sostanze calcaree in ossidi e CO₂ e la concomitante formazione delle fasi idrauliche reattive con l'acqua. La massa di reazione parzialmente fusa rotola sotto forma di granuli

Nome	Formula chimica	Notazione utilizzata nella chimica del cemento	Nome utilizzato nella chimica del cemento	Proprietà
Silicato tricalcico	3CaO•SiO ₂	C3S	Alite	Determina le proprietà meccaniche allo stato indurito
Silicato bicalcico	β-2CaO•SiO ₂	C2S	Bellite	
Alluminato tricalcico	3CaO•Al ₂ O ₃	C3A	Celite	Determina le proprietà reologiche allo stato fresco
Soluzione solida ternaria Ca-Al-Fe	4CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	C4AF	Fase ferrica	

C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃

Tab. 1 - Principali fasi mineralogiche presenti nel clinker di cemento Portland

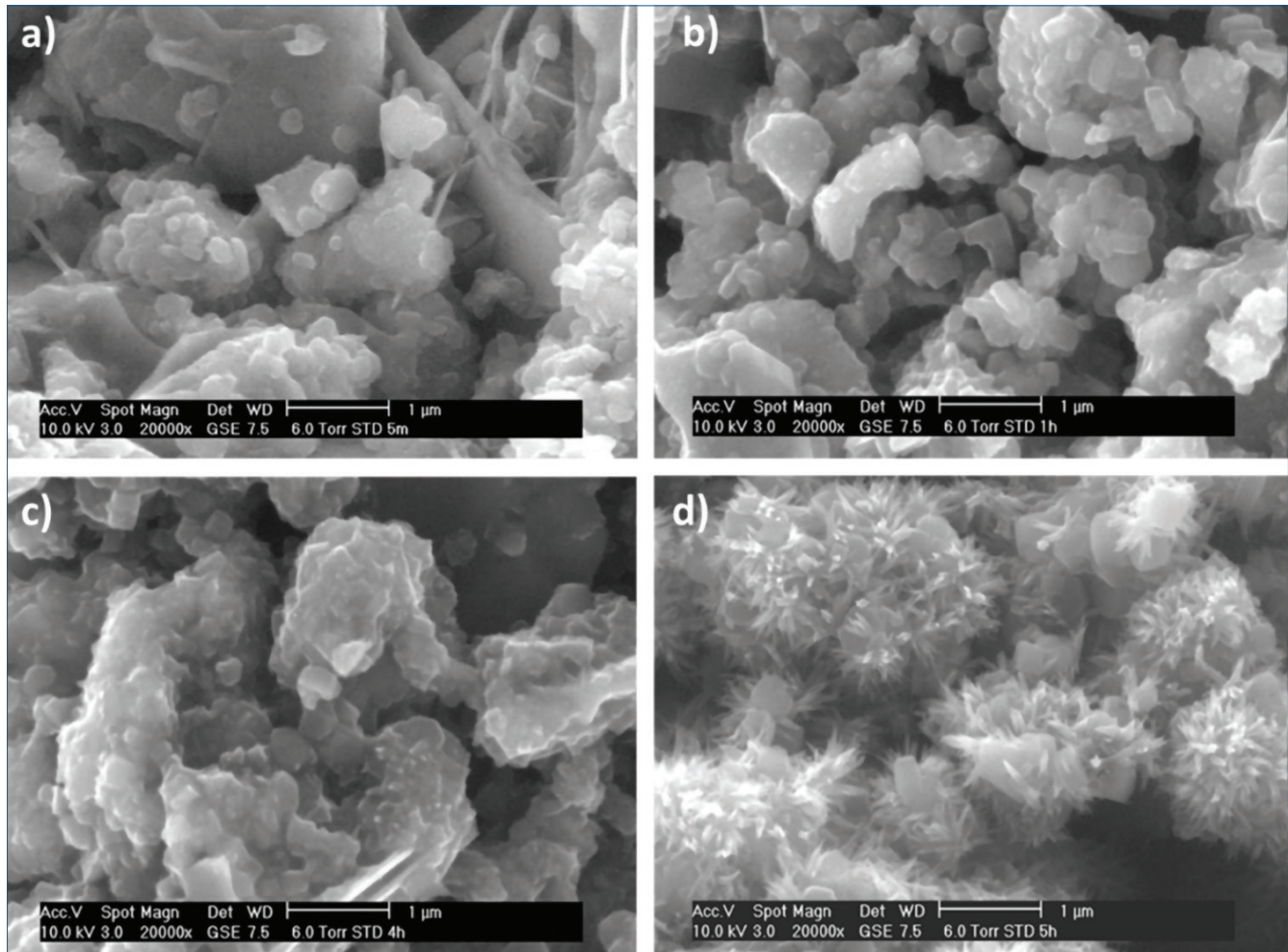
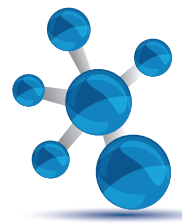


Fig. 1 - Evoluzione della morfologia di una pasta di cemento con il progredire del tempo di idratazione dopo: a) 5 minuti di idratazione, b) 1 ora, c) 4 ore e d) 5 ore

sferoidali fino all'uscita dal forno, dove viene rapidamente raffreddata, dando origine al clinker. Successivamente, il clinker viene macinato in appositi mulini in presenza di solfato di calcio per dare origine al cemento Portland che viene stoccato in silos.

Una volta che il cemento viene miscelato con l'acqua, le fasi idrauliche iniziano a reagire formando prodotti idratati in grado di indurire. Il prodotto di idratazione responsabile delle proprietà meccaniche del calcestruzzo è il silicato di calcio idrato (C-S-H), un composto scarsamente cristallino che si origina per idratazione del C3S e C2S, detto anche "gel tobermoritico" a causa dell'analogia strutturale con la tobermorite $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. In Fig. 1 viene illustrato, attraverso immagini raccolte al microscopio elettronico a scansione, il pro-

cesso di indurimento di una pasta di cemento dopo la miscelazione con l'acqua. La superficie delle particelle di cemento assume progressivamente un aspetto più legato, corrispondente all'idratazione delle fasi alluminose (Fig. 1a,b). Successivamente, si comincia ad osservare lo sviluppo delle strutture aciculari di C-S-H (Fig. 1c), che crescono e si saldano progressivamente tra loro con il passare del tempo (Fig. 1d).

L'impatto ambientale del calcestruzzo

Ogni abitante del pianeta ha "in carico" una quota annuale di circa 1,3 m³ di calcestruzzo, corrispondenti a circa 400 kg di cemento, 1000 kg di sabbia e 1200 kg di aggregati.

Il componente più impattante è di gran lunga il cemento, la cui produzione annuale ha superato i 4

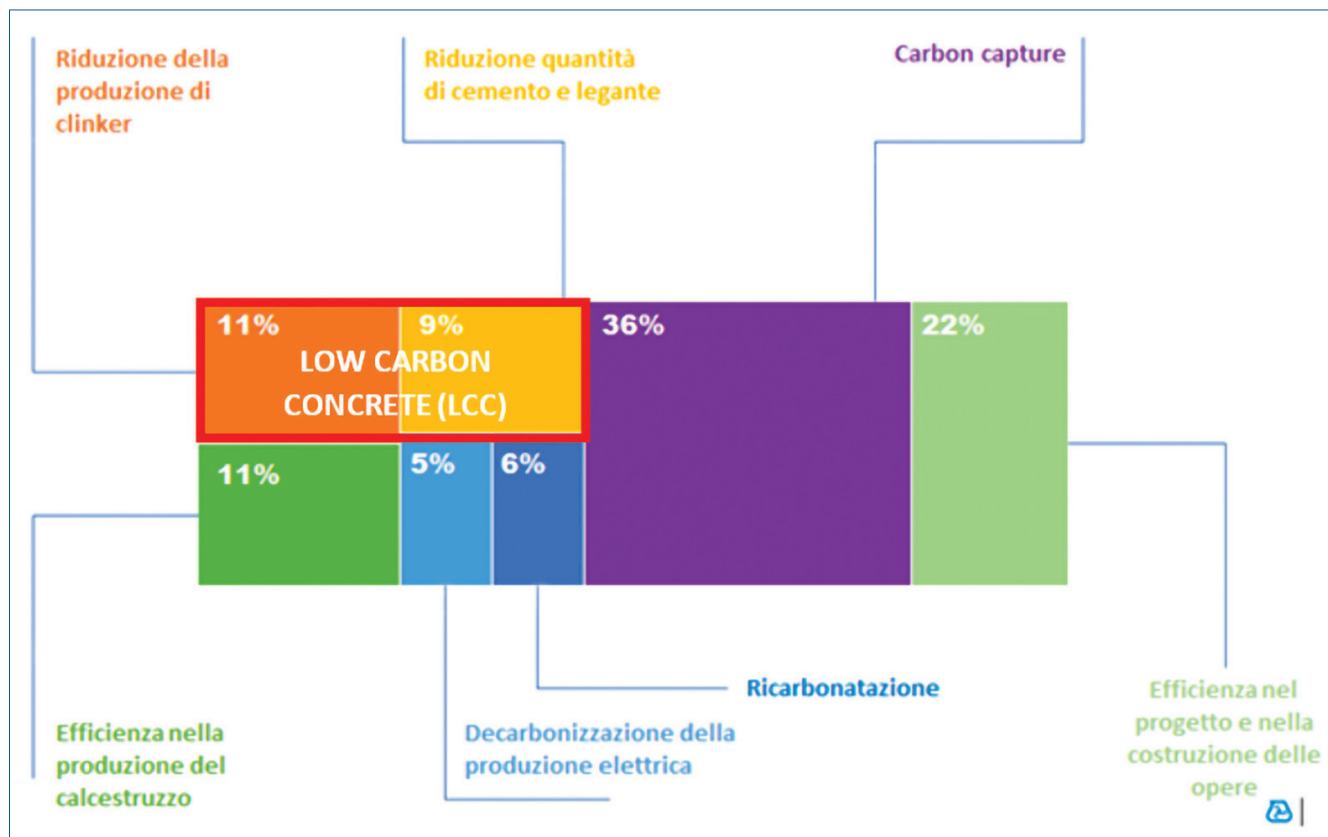


Fig. 2 - Azioni per raggiungere la "Carbon neutrality" nel settore del calcestruzzo

miliardi di tonnellate ed è destinata a raggiungere i 5 miliardi entro il 2050, principalmente per soddisfare le esigenze legate alla produzione di calcestruzzo delle regioni asiatiche e del continente africano. Oltre ad essere un processo fortemente energivoro (100-110 kWh per tonnellata di cemento), la produzione del cemento Portland ha un notevole impatto ambientale dovuto all'emissione di CO₂. Si stima, infatti, che vengano rilasciate in atmosfera 0,84 tonnellate di CO₂ per tonnellata di clinker, di cui il 62% derivante dalla decarbonatazione delle rocce calcaree utilizzate come materia prima e il 38% associato ai fumi di combustione [2].

Nel dicembre del 2019, l'Unione Europea ha lanciato il "Green Deal", con cui i 27 Stati membri hanno assunto l'impegno di fare dell'UE il primo continente a impatto climatico zero entro il 2050. Il raggiungimento di tali obiettivi non può prescindere dalla definizione di strategie di decarbonizzazione per i settori industriali che sono più impattanti dal punto di vista carbonico, tra cui l'industria del cemento che, con 3,2 Gt/anno, contribuisce per circa l'8% alle emissioni totali [3].

Come raggiungere la "carbon neutrality" nel settore del calcestruzzo

Le principali azioni volte al raggiungimento della "carbon neutrality" nel settore del cemento e del calcestruzzo sono indicate in Fig. 2 e comprendono:

- il miglioramento dell'efficienza energetica del processo produttivo;
- l'utilizzo crescente di combustibili alternativi, meno emissivi dei combustibili tradizionali;
- la riduzione della quantità di clinker nella produzione del cemento, mediante l'impiego di materiali cementizi supplementari;
- la riduzione della quantità di cemento e legante nella produzione del calcestruzzo;
- l'applicazione di tecnologie innovative per la produzione di energia dal recupero di calore e l'adozione tecnologie rinnovabili, come l'energia solare;
- lo sviluppo di tecnologie per la cattura della CO₂ all'interno del processo di produzione del cemento ("Carbon capture and storage").

La riduzione della quantità di clinker nel cemento e la riduzione della quantità di cemento e legante nella produzione del calcestruzzo contribui-



ranno per il 20% al raggiungimento degli obiettivi del “Green deal”. Il successo di entrambe queste azioni è strettamente dipendente dall’utilizzo di materiali alternativi e dall’uso di nuovi additivi per produrre calcestruzzi caratterizzati da un’impronta di carbonio ridotta rispetto a quella di un calcestruzzo tradizionale (Low Carbon Concrete, LCC).

La riduzione del clinker nel cemento

Il clinker può essere tagliato con materiali aggiuntivi chiamati materiali cementizi supplementari (SCMs, dall’inglese *Supplementary Cementitious Materials*). Questi sono per lo più sottoprodotti provenienti da processi industriali, quali le ceneri leggere derivanti dalla produzione dell’energia elettrica da centrali a carbone (*fly ashes*), la loppa d’altoforno macinata che si origina dalla produzione dell’acciaio (*slag*), il fumo di silice o microsilice derivante dalla produzione del silicio e delle leghe ferro-silicio (*silica fume*). Altri SCMs comunemente usati per tagliare il clinker sono la pozzolana naturale, il calcare e, più recentemente, le argille calcinate (*calcined clays*). Questi materiali hanno tutti un impatto ambientale inferiore rispetto al clinker e quindi la loro aggiunta nelle formulazioni dei cementi comporta una riduzione netta dell’“impronta di carbonio” del calcestruzzo direttamente proporzionale al loro dosaggio.

Tuttavia questi materiali non sono dotati di proprietà idrauliche autonome, ma reagiscono formando prodotti di idratazione leganti (C-S-H, polisilicati di calcio idrati) solo se attivati in ambiente alcalino. Nel caso del cemento Portland, l’ambiente alcalino è prodotto dalla stessa calce idrata che si origina per idratazione del cemento, secondo la reazione seguente:



Questa a sua volta reagisce con la componente silicea reattiva degli SCMs per formare, attraverso la cosiddetta “reazione pozzolanica”, prodotti di idratazione aventi proprietà leganti e struttura simile a quelli che derivano dall’idratazione delle fasi silicatiche del clinker:



Tuttavia, le cinetiche di formazione sono diverse:

mentre i silicati di calcio idrati (C-S-H) prodotti per idratazione del clinker si formano già dopo poche ore dal mescolamento con l’acqua, quelli originati attraverso la reazione pozzolanica si sviluppano solo dopo parecchi giorni. Tale diverso comportamento influenza le proprietà meccaniche dei conglomerati cementizi a base di SCMs e limita la possibilità di operare elevate sostituzioni di clinker e ridurre ulteriormente l’impronta di carbonio del calcestruzzo.

I nuovi additivi LCCA

Gli additivi sono divenuti ingredienti essenziali nell’industria del calcestruzzo, con un mercato di oltre 11 miliardi di tonnellate di prodotti e 15 miliardi di dollari. Oltre alle tradizionali classi dei superfluidificanti, acceleranti e ritardanti correntemente impiegati per il controllo della reologia allo stato fresco e del tempo di presa e di indurimento, recentemente sono stati sviluppati additivi specifici per migliorare le resistenze meccaniche dei calcestruzzi a bassa impronta di carbonio. Infatti, a causa del basso tenore di clinker, questi conglomerati risultano penalizzati dal punto di vista delle proprietà meccaniche. I nuovi additivi LCCA - *Low Carbon Concrete Admixtures* - sono stati studiati per migliorare la resa e la microstruttura di tutte le fasi idratate del clinker e degli SCMs, aumentando così le resistenze meccaniche iniziali e finali del conglomerato.

La loro azione sui diversi attivi dei leganti cementizi è schematicamente indicata in Fig. 3.

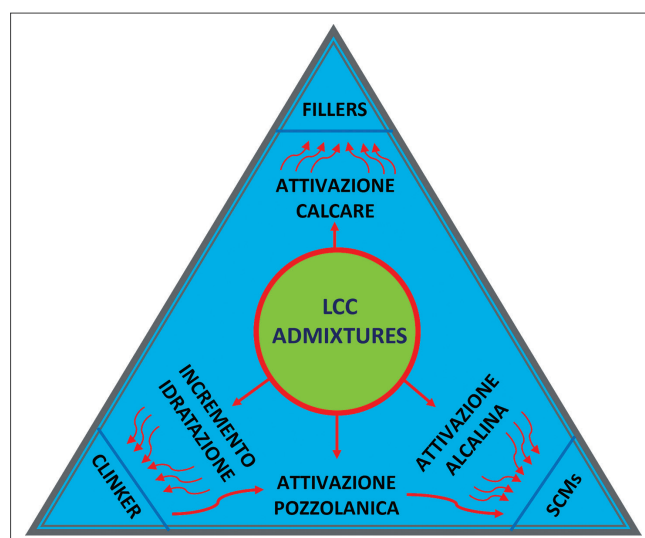


Fig. 3 - Principali funzionalità degli LCCA in relazione alle diverse componenti del sistema legante (clinker, SCMs, filler)

Per quanto riguarda il clinker, è noto che la reazione di idratazione delle fasi idrauliche non è mai quantitativa, ma rimangono sempre aliquote di clinker non idratato, variabili dal 20 al 50%, a seconda delle caratteristiche del calcestruzzo e delle modalità di maturazione. Queste frazioni di cemento non idratato non partecipano allo sviluppo delle resistenze meccaniche e restano, pertanto, nella massa del conglomerato sotto forma di un costoso aggregato [4]. Gli additivi LCCA, grazie alla presenza nelle formulazioni di sostanze poliossidrilate (oligo e polisaccaridi) e nanoparticelle con effetto di nucleazione secondaria SN (nanocompositi di silicati idrati metallici e polimeri policarbossilati), aumentano la velocità di dissoluzione e la nucleazione delle specie reattive e massimizzano la resa delle reazioni di idratazione di tutte le fasi del clinker, ottimizzando la loro microstruttura.

I nanocompositi SN, oltre ad accelerare la formazione del C-S-H, sono in grado di innescare precocemente la reazione pozzolanica degli SCMs, grazie alla concomitante produzione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando così maggiori quantità di composti idratati del tipo C-S-H in tempi più brevi.

Inoltre, la presenza di composti fortemente alcalini negli LCCAs favorisce la dissoluzione degli SCMs, che liberano nell'acqua dei pori elevate concentrazioni di specie reattive (silicati e alluminati) i quali precipitano sotto forma di fasi solide di silicati e alluminati idrati di calcio.

Infine, il filler calcareo, sia esso presente nei cementi di miscela o aggiunto direttamente al calcestruzzo, può contribuire alle resistenze meccaniche mediante la formazione di carbo-alluminati. Questa funzionalità degli LCCA è esercitata da nano-compositi di fasi alluminose sintetiche (naoettringite) che interagiscono con il filler calcareo formando nuove fasi cementizie.

In definitiva, grazie agli additivi LCCA, anche un calcestruzzo a basso tenore di clinker (LCC) può raggiungere le stesse prestazioni meccaniche finali di un tradizionale calcestruzzo a base di cemento Portland. Inoltre, il miglioramento della resa di tutte le reazioni di idratazione che gli additivi LCCA sono in grado di assicurare consente di ridurre il dosaggio complessivo di cemento nel calcestruzzo. Entrambe queste azioni vanno quindi nella direzione indicata dal "Green Deal" per la decarbonizzazione del comparto delle costruzioni (Fig. 2).

Conclusioni

Poiché il cemento e il calcestruzzo sono tra i materiali più economici, si è sempre posta scarsa attenzione all'ottimizzazione del processo di idratazione delle fasi cementizie.

Tuttavia, poiché i calcestruzzi a basso tenore di clinker (LCC) avranno un ruolo di crescente rilievo nel futuro, è di fondamentale importanza sviluppare soluzioni tecnologiche per migliorare la reattività dei cementi di miscela e degli SCMs.

Gli additivi LCCA sono stati sviluppati per questo scopo e rappresentano una nuova classe di additivi che si affianca alle classi esistenti dei superfluidificanti, acceleranti e ritardanti, ed è destinata a svolgere un ruolo prominente come ingrediente essenziale per la produzione del calcestruzzo sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Ferrari, Additivi per calcestruzzo, in *Fondamenti di Chimica Industriale*, F. Cavani, G. Centi *et al.* (Eds.), Zanichelli, 2022, pp. 748-756.
- [2] M. Schneider, *Cement and Concrete Research*, 2019, **124**(3), 105792.
- [3] J. Lehne, F. Preston, *Making Concrete Change*, 2018, Chatham House, ISBN 9781784132729, <https://www.chathamhouse.org/sites/default/files/publications/research/2018-06-13-making-concrete-change-cement-lehne-preston.pdf> (last accessed 18/01/2023).
- [4] R.H. Mills, Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes, 1966, Highway Research Board Special Report, **90**, pp. 406-424

The New LCCA Admixtures for Sustainable Concrete

This paper presents the main characteristics and the mechanism of action of LCCAs, an innovative class of concrete admixtures developed for sustainable Low Carbon Concrete. The addition of LCCAs to concrete mixtures improves the yield and the microstructure of all the hydrated phases of cement and supplementary cementitious materials (SCMs) and enhances the final strength, allowing a reduction of clinker and cement dosage in concrete.



LA PASSIONE DELLA PRESSIONE...



7Li / 6LHP
Sensore Alta Pressione

- 1500 bar
- 200 °C




11HT
Alta Temperatura

- 1500 bar
- Temperatura di lavoro 200 °C
- Acciaio Inox



33XEi
Trasmittitore
Di Pressione
Certificato ATEX



DCX-25
Datalogger

- Memoria 57'000 Punti
- Temperatura di lavoro 125°C
- Precisione 0,1 %FS



LEO5 Manometro

- Meccanica in Acciaio Inox
- Datalogger
- Peek 5 kHz
- Connessione USB



OSSIDAZIONE DI ALCOLI PROMOSSA DA ORO IN UN MICROREATTORE: STUDIO CINETICO E MODELLISTICO

L'attività legata al premio “Miglior Tesi di Laurea nel campo della Chimica Industriale 2022” della Divisione di Chimica Industriale ha riguardato l'impiego di un microreattore per lo studio cinetico della reazione di ossidazione selettiva di alcoli primari. L'attività sperimentale è stata combinata ad una descrizione matematica del processo di ossidazione nel microreattore.

Il lavoro per il quale ho ricevuto il premio per la “Miglior Tesi di Laurea nel campo della Chimica Industriale 2022” riguarda l'attività di ricerca svolta durante il mio tirocinio per il conseguimento della laurea magistrale presso i laboratori del NICL (Naples Industrial Chemistry Laboratory) dell'Università “Federico II” di Napoli e di Industrial Chemistry and Reaction Engineering dell'Åbo Akademi, università sita nella città di Turku, in Finlandia. La ricerca ha riguardato lo studio cinetico della reazione di ossidazione selettiva di alcoli primari per la sintesi di aldeidi catalizzata da oro in un microreattore.

Le aldeidi sono degli importanti intermedi impiegati nell'industria chimica per la produzione di plasticizzanti, lubrificanti, adesivi e altri numerosi prodotti finiti. La strategia sintetica tradizionale per la sintesi di aldeidi da alcoli primari prevede l'utilizzo di agenti ossidanti a base di cromo [1], estremamente nocivi per l'uomo e l'ambiente. Industrialmente, le aldeidi sono prodotte per reazioni di idroformilazione, nelle quali un'olefina, ottenuta da distillazione del petrolio, reagisce con gas di sintesi in presenza di un catalizzatore omogeneo (tipicamente un complesso del rutenio o del cobalto). L'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo abbatterebbe i costi di processo, principalmente legati alla separazione del prodotto finito dalla miscela

di reazione. Per i motivi appena descritti, l'ossidazione selettiva di alcoli primari con un'agente ossidante “green” come l'ossigeno e promossa da un catalizzatore eterogeneo rappresenta una valida e sostenibile alternativa per la sintesi di aldeidi. In questo contesto, le nanoparticelle di oro sono state recentemente riconosciute come un promettente catalizzatore, data la loro elevata attività e selettività verso il composto aldeidico. Le proprietà catalitiche dell'oro furono dimostrate da Fokin per la prima volta nel 1913 [2]; tuttavia, queste furono trascurate dalla comunità scientifica negli anni successivi. Lo scenario cambiò quando Haruta *et al.* [3] dimostrarono l'attività dell'oro nell'ossidazione del monossido di carbonio a bassa temperatura. Tale scoperta ha innescato l'interesse del mondo accademico per la catalisi dell'oro in reazioni di interesse industriale.

Oltre al materiale catalitico, anche la tecnologia reattoristica deve essere ottimizzata nei processi di ossidazione parziale. I microreattori hanno recentemente aperto nuove prospettive per l'intensificazione dei processi chimici, particolarmente per tutte quelle applicazioni in catalisi eterogenea che in letti fissi convenzionali sono limitate dal trasferimento di materia. L'elevato rapporto superficie-volume dei microreattori garantisce un efficiente scambio termico; di conseguenza, processi

A Luca Mastroianni è stato assegnato il Premio Tesi di Laurea Magistrale 2022 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.



Piastrina del microreattore

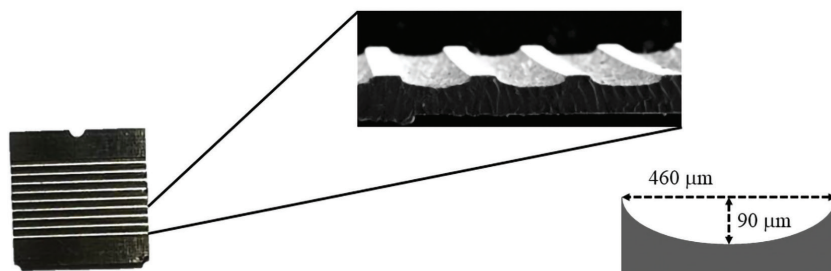


Fig. 1

fortemente esotermici possono essere eserciti in modalità quasi-isoterma, diminuendo il rischio di profili termici non controllabili. I cammini diffusivi nei canali del microreattore sono brevi e, quindi, i processi di trasferimento di materia sono veloci. Su scala da laboratorio, ciò consente di operare in regime cinetico anche reazioni estremamente rapide. Per tali motivi, si è deciso di utilizzare un microreattore per condurre gli studi di ossidazione selettiva in fase gas di metanolo, etanolo, 1-propanolo ed 1-butanolo. Le reazioni sono state catalizzate da nanoparticelle di oro supportate su allumina.

Il microreattore utilizzato in questo lavoro è costituito da 10 piastrine, ciascuna contenente 9 microcanali di dimensioni $90 \times 460 \mu\text{m}$ (Fig. 1). Per depositare il catalizzatore nei canali del microreattore, è stata preparata una sospensione (*slurry*) al 5% in peso di catalizzatore in acqua a pH 8,8 e mantenuto in agitazione per 4 giorni. Le piastrine di acciaio inossidabile sono state calcinate a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ prima della procedura di deposizione (meglio nota come *coating* del microreattore), al fine creare uno strato di ossido superficiale che aumentasse la rugosità del materiale e, quindi, l'adesione per il catalizzatore. In ultimo, le piastrine sono state essiccate e calcinate a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. La procedura di coating è visualizzata schematicamente in Fig. 2.

La miscelazione della sospensione per lunghi tempi ne ottimizza le proprietà reologiche. La sua viscosità, infatti, deve essere sufficientemente bassa da consentire il flusso dello *slurry*

nei canali ma, al tempo stesso, tale da impedire che le particelle catalitiche fluiscano via dai canali stessi. Immagini ottenute con un microscopio elettronico a scansione (SEM) hanno mostrato che la dimensione delle particelle di solido si riduce notevolmente a seguito dell'agitazione. Tuttavia, immagini al TEM hanno dimostrato che la miscelazione in soluzione basica ha causato un'agglomerazione delle nano-

particelle di oro. Ad ogni modo, il catalizzatore ha mostrato un'attività catalitica soddisfacente per gli studi cinetici. Tutti i canali delle piastrine sono stati rivestiti di fase attiva senza evidenti disomogeneità; inoltre, lo spessore medio dello strato catalitico era $8 \mu\text{m}$.

Le piastrine sono state installate in parallelo nell'unità reattoristica per gli studi cinetici. Prima di entrare nel microreattore, gli alcoli sono stati completamente vaporizzati in un'apposita unità e miscelati con ossigeno. Gli effluenti dal microreattore sono stati identificati e quantificati con un gascromatografo online. L'effetto che temperatura, flusso volumetrico di gas e rapporto molare fra i reagenti hanno su conversione dell'alcool e selettività ad aldeide sono stati investigati per ogni alcool con un approccio sistemico mirato a determinare sia la cinetica di ossidazione selettiva degli alcoli primari che eventuali relazioni tra attività catalitica e lunghezza di catena dell'alcool primario.

Gli esperimenti cinetici hanno rivelato che la reattività dell'alcool diminuisce con le sue dimensioni (Fig. 3): tale comportamento può essere ascrivito a

Procedura di coating

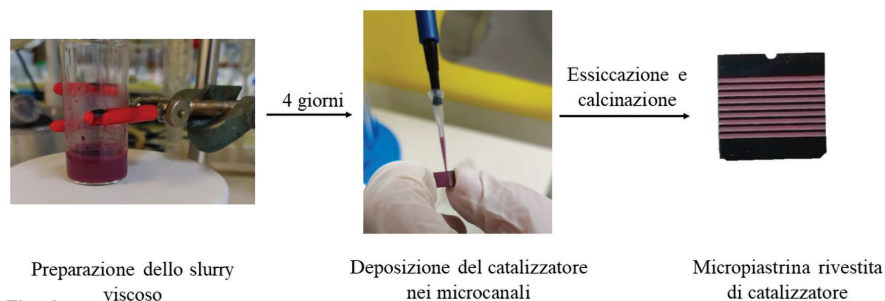


Fig. 2

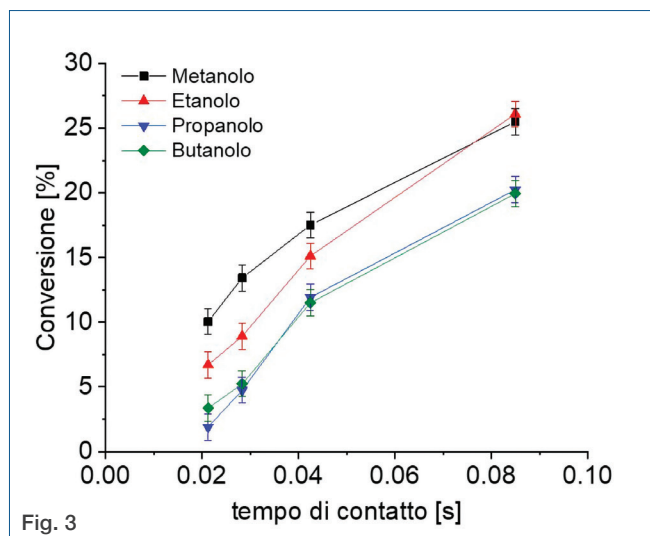


Fig. 3

differenti energie di adsorbimento degli alcoli sulla superficie dell'oro, le quali sono influenzate dalla lunghezza di catena per effetti sia induttivi che sterici. Tipicamente, l'adsorbimento di un alcool su oro procede attraverso la formazione di un gruppo alcossile legato alla superficie dell'oro stessa. L'effetto della lunghezza può considerarsi trascurabile dopo il propanolo.

La distribuzione di prodotti osservata negli esperimenti di ossidazione parziale del metanolo è complessa. La formaldeide, infatti, poteva essere ulteriormente ossidata a monossido e diossido di carbonio. La condensazione di due molecole di metanolo dà luogo al prodotto di eterificazione, il dimetil etere. Le ossidazioni di etanolo, propanolo e butanolo hanno, invece, visto uno schema di reazione comune: insieme alla reazione di formazione del composto aldeidico, le reazioni di eterificazione e di disidratazione dell'alcool procedevano simultaneamente in un network di reazione in parallelo. I risultati sperimentali sono stati ben descritti da leggi cinetiche superficiali del tipo "Langmuir-Hinshelwood". Calcoli termodinamici hanno suggerito che, nell'intervallo di temperature investigato (200-350 °C) la reazione di eterificazione è limitata dall'equilibrio chimico. Il modello di flusso a pistone è stato ritenuto adeguato a descrivere accuratamente la fluidodinamica dei gas all'interno dei canali del microreattore e, attraverso analisi di regressione non lineare, sono stati stimati i parametri cinetici e di adsorbimento. L'impatto della diffusione intraparticellare è stato investigato mediante

l'implementazione di un modello cinetico-diffusivo più avanzato nel quale, pur mantenendo l'ipotesi di flusso a pistone per la fase fluida, si considerano possibili gradienti di concentrazione nello strato catalitico. La simulazione dei profili di concentrazione intraparticellari per diversi spessori fase attiva ha permesso di verificare che la diffusione intraparticellare non è limitante per spessori di catalizzatore inferiori a 10 μm , confermando che la reazione di ossidazione selettiva nel microreattore è stata condotta in condizioni di regime cinetico. Da un punto di vista tecnologico, ciò implica fattori di efficienza catalitica vicini all'unità e inferiori volumi reattoristici per conseguire una data specifica, rispettando a pieno una delle ideologie fondamentali dell'intensificazione di processo.

In conclusione, l'attività di tesi ha mostrato la possibilità di ottenere precise informazioni cinetiche utilizzando reattori microstrutturati. In dettaglio, la cinetica di ossidazione selettiva di alcoli primari promossa da alcoli è stata misurata con precisione e descritta accuratamente mediante l'utilizzo rigorosi modelli matematici.

Ringraziamenti

Ringrazio sentitamente la Divisione di Chimica Industriale per aver premiato il mio lavoro di tesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.A. Sheldon *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 774.
- [2] S.J. Fokin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1913, **45**, 286.
- [3] M. Haruta *et al.*, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 405.

Oxidation of Alcohols Promoted by Gold in a Microreactor: a Kinetic and Modelling Study

The research activity related to the prize "Miglior Tesi di Laurea nel campo della Chimica Industriale 2022" of the Divisione di Chimica Industriale of SCI refers to the use of a microreactor to conduct kinetic studies on the selective oxidation of primary alcohols. The experimental activity was combined to a mathematical description of the oxidation process in the microreactor.

SOLIDS

14 - 15 giugno 2023
Fiere di Parma

Arriva in Italia SOLIDS, la fiera dedicata alle tecnologie per granuli, polveri e solidi sfusi: dal 14 al 15 giugno a Parma

Dopo Anversa, Cracovia, Dortmund e Rotterdam, nel 2023 arriverà anche in Italia Solids, la fiera specializzata nelle **tecnologie di processo e dei solidi sfusi**, organizzata da Easyfairs, società specializzata nell'organizzazione di eventi internazionali.

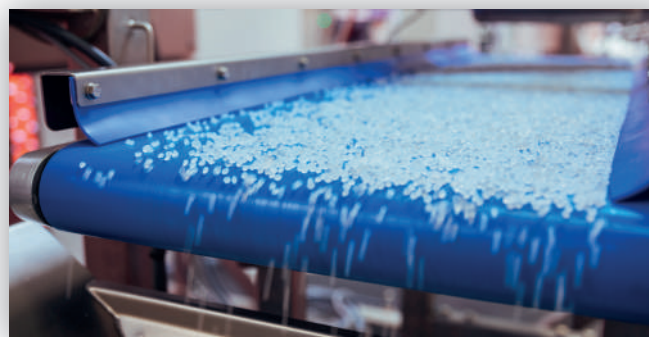
L'appuntamento per la prima edizione italiana è per il **14 e 15 giugno** presso gli spazi espositivi di Fiere di Parma (Pad.8). Un evento che chiama a raccolta i più importanti e noti produttori provenienti da tutta Europa che porteranno in mostra tecnologie, soluzioni e tendenze per la manipolazione di polveri, granulati e solidi sfusi, ricoprendo l'intero ciclo del trattamento dei materiali solidi: dalla **movimentazione**, alla **lavorazione**, allo **stoccaggio**, e all'**analisi di materiali granulari fini e grossolani**.

Una fiera professionale trasversale, che si rivolge alle seguenti **industrie di riferimento**: plastica e gomma, chimica, farmaceutica alimentare, agricoltura, lavorazione metalli, costruzione macchinari, minerario.

Gli espositori – 150 quelli attesi per la prima edizione italiana della fiera – esporranno **tecnologie** inerenti all'intera catena del valore dell'**industria di processo di polveri, granuli e solidi sfusi**:

- **Lavorazione materiali** (macinazione; agglomeramento; raffreddamento ed essiccazione; separazione e filtraggio; miscelazione)
- **Gestione materiali** (smistamento e filtraggio; dosatura e pesatura; compressori; sistemi di trasporto; tecnica di misura e regolazione)
- **Stoccaggio materiali** (stoccaggio e imballaggio; silos e magazzini; carico e scarico)
- **Trasporto materiali/ Sistemi multimodali** (consegna, logistica, trasporto e controllo; marcatura intelligente; sistemi di codifica e tracking)
- **Servizi** (analisi materiali; test di laboratorio; misurazione online; simulazione; controllo qualità)
- **Sicurezza e Ambiente** (custodie antideflagranti; filtri antipolvere, attrezzatura antincendio e a prova di esplosione; metaldetector e dispositivi di protezione per macchinari; riciclaggio e smaltimento)
- **Analisi e Automatizzazione** (sistemi per l'analisi di processo; sistemi automatizzati)

I visitatori (operatori professionali delle industrie di trasformazione) potranno toccare con mano queste tecnologie e scoprire le tendenze che guideranno l'evoluzione del settore, anche grazie a un **programma di panel** tematici (in via di definizione). Obiettivo dei giorni di manifestazione è stabilire scambi, relazioni e accordi commerciali tra decision-maker e aziende leader del settore.



La scelta di Parma per la prima edizione italiana di SOLIDS

SOLIDS continua la sua espansione scegliendo quale nuova sede fieristica **Fiere di Parma**, una scelta strategica dettata dall'importanza che la **Regione Emilia-Romagna** riveste per l'industria dei processi e dalla peculiarità dei suoi distretti industriali (agroindustria, biomedicale, ceramica, edilizia, gastronomia, packaging).

Di seguito alcuni nomi che hanno già confermato la loro presenza: Ergomec, Hecht Technologie, Manes Macchine, Normicom, Nuova Guseo, VEGA.

Richiedi il tuo **BIGLIETTO GRATUITO** inserendo il codice **1401**:
www.solids-parma.de/it/il-tuo-biglietto-dingresso

SOLIDS Parma, Fiere di Parma (Pad 8), dal 14 al 15 giugno 2023!

Premium partner:





DESIGN DI CONIUGATI POLIMERO-GRAFENE OSSIDO

La tesi dottorale premiata dalla Divisione di Chimica Industriale ha evidenziato il ruolo sinergico dei polimeri nel determinare le proprietà del grafene ossido. Attraverso approcci di sintesi veloci ed economici, sono stati prodotti diversi nanosistemi aventi funzionalità programmata, utili per applicazioni in ambiti relativi a fotocatalisi, sensoristica e lotta alla contaminazione batterica.

Il progetto di ricerca che ha portato alla stesura della tesi dottorale intitolata “Polymer-based graphene oxide derivatives as a tunable multipurpose platform”, premiata come “Miglior Tesi di Dottorato nel campo della Chimica Industriale (Edizione 2022)”, è stato svolto all’interno del Laboratorio Polimeri del Dipartimento di Scienze Chimiche dell’Università degli Studi di Catania, sotto la supervisione scientifica del Prof. Placido Mineo.

Questa attività di ricerca nasce dal personale interesse scientifico di esplorare le enormi potenzialità dei coniugati polimero-grafene ossido, sviluppando nuovi nanomateriali da impiegare in applicazioni avanzate attraverso approcci veloci, economici e sostenibili. La scelta di studiare tali coniugati è legata alla loro versatilità, che mostra dei connotati così vasti da mantenere tutt’oggi ampi margini per sviluppare nuovi sistemi da impiegare in moltissimi campi scientifici, dall’elettronica alla nanomedicina. La polivalenza di questi sistemi risiede nelle proprietà intrinseche dei costituenti.

La base di questi nanosistemi, il grafene ossido (GO), è un materiale relativamente nuovo a base di carbonio, ottenuto per ossidazione ed esfoliazione della grafite. In generale, la struttura del GO è costituita da una piattaforma di atomi di carbonio avente regioni aromatiche ed alifatiche, gruppi epossidici ed idrossilici sul reticolo carbonioso e gruppi carbossilici localizzati sui bordi. Il grado di ossidazione del sistema impartisce al GO una natura idrofila, con conseguente implementazione della sua stabilità in sospensione acquosa. Inoltre, la particolare

struttura chimica del GO consente diversi approcci alla sua funzionalizzazione: i) non covalente, sfruttando le interazioni idrofobiche, elettrostatiche e di Van der Waals; ii) covalente, per sostituzione elettrofila, cicloaddizioni o per reazione sui gruppi funzionali ossigenati. Al fine di unire sinergicamente le proprietà delle due controparti, i nanosistemi polimero-GO possono essere prodotti percorrendo tutti questi approcci: la varietà dei polimeri utilizzabili e la possibilità di modificare anche la struttura del GO, rendono le possibilità di sviluppo di nuovi sistemi funzionali potenzialmente infinite.

In questo ampio contesto si è inserita l’attività di ricerca dottorale, che ha avuto il fine di evidenziare il ruolo fondamentale dei polimeri nel modellare le proprietà del GO, sfruttando pragmaticamente le proprietà strutturali dei costituenti. In particolare, sono stati sviluppati diversi derivati polimero-GO, percorrendo approcci covalenti e non, per ottenere nanomateriali aventi funzionalità programmata per applicazioni nei campi di fotocatalisi, sensoristica e produzione di agenti antibatterici. Per brevità, si illustreranno questi ultimi due nanosistemi.

Nell’ambito della quantificazione di inquinanti in matrice acquosa, i sensori fluorescenti hanno ricevuto notevole interesse dalla comunità scientifica, grazie alle loro elevate sensibilità, specificità e facilità di utilizzo. Sono spesso utilizzati per la rilevazione di biomolecole, composti organici e ioni metallici. Le ricerche condotte negli anni passati dal nostro gruppo di ricerca su una particolare classe di derivati porfirinici, costituiti da un core porfirinico a cui sono le-

Ad Angelo Nicosia è stato assegnato il Premio Tesi di Dottorato 2022 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.



gate catene di polietilenglicole (PEG), ne hanno evidenziato sia le buone proprietà supramolecolari e di *sensing* di pH, NO_x e ossigeno, sia la loro potenziale utilità in nanomedicina [1]. Recentemente, ha acquisito sempre maggiore importanza la rivelazione degli inquinanti xenobiotici introdotti nell'ambiente con le attività antropiche, che risultano tossici per l'uomo. Ad esempio gli erbicidi, in genere costituiti da composti aromatici ionici come il *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridinio dicloruro (Paraquat), la cui elevata solubilità in acqua ha causato la loro diffusione, spesso fino alle falde acquifere.

Al fine della determinazione di tali inquinanti xenobiotici in matrici acquose, l'attività di ricerca è stata indirizzata alla sintesi non covalente di un sensore fluorescente basato su un complesso supramolecolare costituito da GO e porfirina PEGilata [2]. Lo studio del complesso GO-porfirina ha evidenziato la presenza di una duplice interazione: i) il core porfirinico viene protonato dai gruppi acidi del GO che, carichi negativamente, interagiscono elettrostaticamente con il derivato porfirinico protonato; ii) il piano porfirinico interagisce con le aree aromatiche della piattaforma del GO attraverso meccanismi di interazione π - π . La presenza di queste interazioni porta alla formazione di un complesso stabile tra il cromoforo (elettron-donatore) e il GO (elettron-accettore), con conseguente quenching della fluorescenza del derivato porfirinico causato da processi di trasferimento elettronico.

La presenza del Paraquat in soluzione determina un meccanismo competitivo con il derivato porfirinico presente nel complesso, con conseguente distacco della porfirina dalla piattaforma di GO e ripristino dell'emissione di fluorescenza tipica del derivato porfirinico in soluzione (Fig. 1). Il sensore supramolecolare ha mostrato una risposta lineare, consentendo la rivelazione di Paraquat in un ampio range di concentrazione, da frazioni micromolari fino a 8 μ M.

A latere di quanto descritto, l'attività di ricerca dottorale è stata rivolta anche all'approccio di un problema che è diventato, negli anni, sempre più insidioso, ossia la contaminazione batterica delle superfici. In particolare, mi sono focalizzato sul-

la contaminazione dei materiali a base polimerica, in quanto questi sono impiegati come materiali strutturali per la produzione di diversi oggetti, dai giocattoli ai dispositivi biomedicali (come cateteri, stent e protesi). La contaminazione batterica risulta essere pericolosa soprattutto su questa ultima classe di oggetti, perché può causare pericolose e letali infezioni nei pazienti. Inoltre, il fenomeno della contaminazione batterica delle superfici è risultato un fattore aggravante anche nella recente pandemia di Covid-19: sebbene batteri e virus non abbiano nulla in comune, il biofilm prodotto dai batteri sulle superfici può essere sfruttato dai virus sia come mezzo protettivo, sia come mezzo di propagazione.

Fino ad oggi, a livello industriale, l'attività antibatterica a lungo termine viene garantita utilizzando protocolli di sterilizzazione dei materiali coadiuvata dall'aggiunta di molecole organiche a basso peso molecolare aventi funzionalità battericida. In generale, queste vengono applicate tramite tecniche di spray coating o utilizzate in miscela con i materiali polimerici. Tuttavia, la loro scarsa compatibilità e adesività sui substrati comporta il loro lento e costante rilascio nell'ambiente, dove si sono rivelate persistenti. Negli organismi animali queste molecole vengono bioaccumulate, agendo come interferenti endocrini: da notare che alcune di queste sono già state ritrovate all'interno dell'uomo, come dimostrato da alcuni recenti studi [3]. La consapevolezza di tali effetti negativi sulla biologia animale ha comportato il **divieto di utilizzo** di alcune di queste molecole. Inoltre, la loro presenza ubiquitaria nell'ambiente provoca nei batteri lo sviluppo della pericolosa mul-

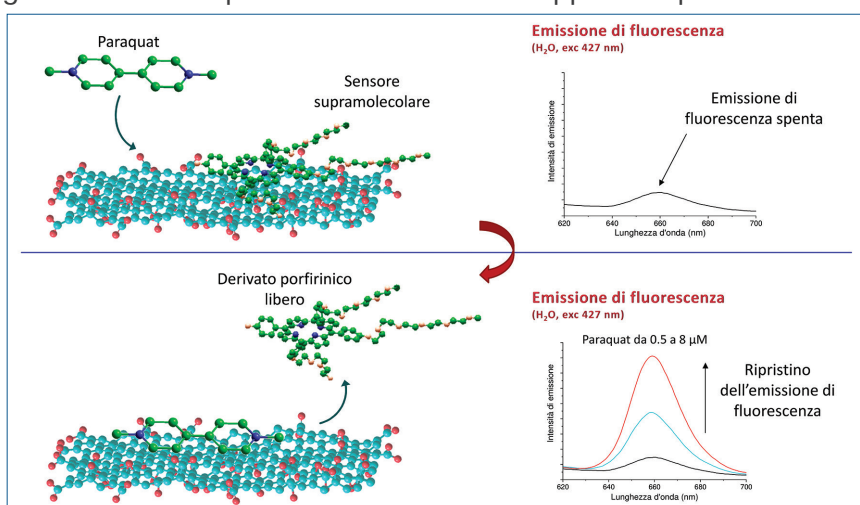


Fig. 1 - Schema rappresentativo del funzionamento del sensore supramolecolare [2]

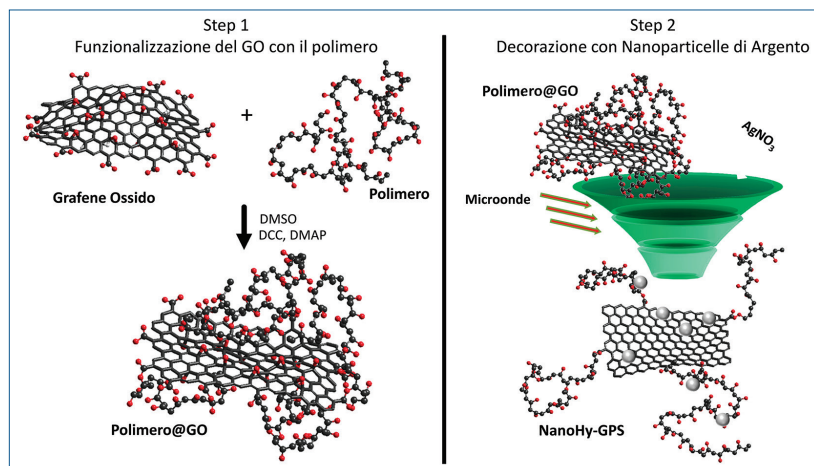


Fig. 2 - Schema sintetico della metodologia di sintesi del NanoHy-GPS [4]

ti-farmaco resistenza. Pertanto, risulta necessario trovare delle valide alternative. Tra queste, le nanoparticelle di argento (AgNPs) sono già note in letteratura per la loro attività battericida contro batteri Gram-positivi e Gram-negativi, tuttavia il loro ancoraggio sulle superfici risulta dispendioso e si corre il rischio del loro rilascio nell'ambiente.

Nell'attività di ricerca dottorale, attraverso un approccio assistito da microonde e privo di surfattanti o agenti riducenti, è stato sviluppato un nuovo nanosistema ibrido organico/inorganico multicomponente, basato su polimeri, GO e AgNPs, chiamato **NanoHy-GPS** [4]. Il polimero gioca un ruolo fondamentale in questo sistema, assicurando la compatibilità tra rivestimento e substrato, mentre l'attività antibatterica è affidata al sistema grafene/AgNPs. In breve, è stato messo a punto un approccio sintetico a doppio step. Nel primo viene sintetizzato il derivato polimero-GO mediante una reazione che permette il potenziale utilizzo di qualunque polimero avente gruppi funzionali tali da formare legami con i gruppi reattivi della piattaforma di GO. Successivamente, il coniugato polimero-GO viene decorato con AgNPs tramite un processo mediato da microonde che permette, in pochi minuti, la contemporanea riduzione dello ione argento e della piattaforma di GO (Fig. 2).

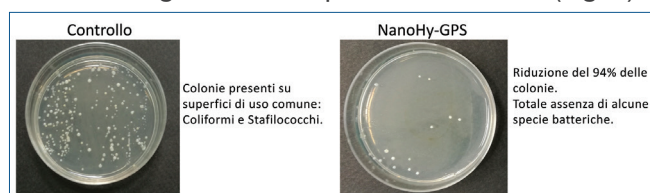


Fig. 3 - Efficacia antibatterica del NanoHy-GPS (dx), rispetto al controllo (sx) [4]

In questo modo, le AgNPs si formano sia *in situ* sulla piattaforma di GO sfruttandone le difettività strutturali, sia aderendo al polimero, che agisce come agente stabilizzante. La caratterizzazione del NanoHy-GPS ha evidenziato che la procedura consente un buon controllo di morfologia e dimensione delle AgNPs, che risultano omogeneamente distribuite sul nanosistema. Inoltre, è stata confermata la parziale riduzione chimica della piattaforma di GO. Dal punto di vista funzionale, la proprietà battericida del NanoHy-GPS è stata verificata nei confronti della popolazione batterica

presente su superfici plastiche di uso comune (mangiglie, tastiere), mostrando una marcata riduzione della diffusione delle colonie batteriche (Fig. 3).

Da un punto di vista industriale, grazie alle sue peculiarità, il NanoHy-GPS può essere utilizzato sia in mescola con le matrici polimeriche per la produzione di nuovi oggetti che applicato sulle superfici utilizzando metodiche economiche e già diffuse in industria, come lo spray-coating o il dip-coating.

Ringraziamenti

Ringrazio la Divisione di Chimica Industriale per il premio assegnatomi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Villari *et al.*, *Topics in Current Chemistry*, 2021, 379, 5.
- [2] N. Micali *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123, 42.
- [3] A.M. Calafat *et al.*, *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116, 3.
- [4] A. Nicosia *et al.*, *Nanomaterials*, 2020, 10, 11.

Design of Polymer-Graphene Oxide Conjugates

The PhD Thesis honoured by the Industrial Chemistry Division of Società Chimica Italiana evidenced the synergistic role of polymers in tuning the graphene oxide properties. Quick and cheap synthetic approaches were used to develop different nanosystems having on-demand functionalities, suitable for applications in the fields of photocatalysis, sensors, and antibacterial coatings.

MyChange



Ambiente formativo sui temi della Sostenibilità e Innovazione

La transizione energetica è un percorso di continua trasformazione in cui la collaborazione tra imprese lungo le filiere produttive riveste un ruolo fondamentale. Ecco perché in questi ultimi anni Eni si è rivolta anche i propri stakeholder con iniziative di sistema aperti a tutte le realtà. Un esempio fra tutti è Open-es, un'innovativa piattaforma digitale per la condivisione di dati relativi alla sostenibilità che crea un ecosistema di aziende impegnate in un percorso comune di crescita e di miglioramento. Affinché un intero sistema si trasformi è necessario però che ogni sua parte partecipi al cambiamento ed è in questa prospettiva che si colloca **MyChange**, uno strumento all'interno di Open-es che offre contenuti formativi, suggestioni, preziosi spunti di riflessione e che si arricchisce con un percorso innovativo di certificazione sugli SDGs. **MyChange** è un ambiente realizzato da Eni Corporate University. Si tratta di uno strumento utile ad approfondire le tematiche più importanti legate agli obiettivi di sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030 delle Nazioni unite e più in generale alla sostenibilità.

MyChange è pensato per aiutare a fare chiarezza su un argomento complesso come la sostenibilità attraverso contenuti con un taglio divulgativo e di veloce fruizione. Questo strumento consente di migliorare la consapevolezza del singolo e accelerare l'applicazione di comportamenti sostenibili dentro e fuori le aziende. È adatto a tutti i ruoli e livelli aziendali, consente di acquisire le soft skill e di rimanere aggiornati sulle tecniche necessarie per contribuire al miglioramento delle performance di sostenibilità delle imprese. Grazie all'innovativo sistema di formazione continua, **MyChange** fornisce inoltre aggiornamenti costanti sui temi della transizione ecologica, energetica e della trasformazione digitale.



La formazione in Eni



Eni Corporate University

Certificazione SDG User

Per affrontare le sfide della transizione ecologica e digitale, le imprese dovranno poter contare sempre di più su figure professionali con competenze specifiche. L'obiettivo è avere, entro il 2025, almeno 6 lavoratori su 10 in possesso di conoscenze in ambito sostenibilità e strumenti digitali (fonte). All'interno di **MyChange** è possibile un percorso innovativo e riconosciuto a livello internazionale per ottenere la certificazione SDG User che attesta il raggiungimento delle conoscenze, abilità e competenze in materia di sostenibilità. Il certificato ha validità sia nazionale che internazionale.

Il profilo SDG User ha l'obiettivo di valorizzare il contributo che ciascuna persona può apportare per il raggiungimento degli obiettivi dell'Agenda 2030, sviluppando e promuovendo un approccio sostenibile dentro e fuori la propria azienda.

Nel percorso le attività dell'SDG User sono riconducibili a 5 conoscenze e 3 abilità.

Le conoscenze:

- ▶ Agenda 2030
- ▶ 17 obiettivi
- ▶ 169 sotto-obiettivi
- ▶ Sito ONU (sdgs.un.org)
- ▶ 5 P (Persone, Pianeta, Pace, Prosperità, Partnership)

Le abilità:

- ▶ Far propri i principi dei 17 obiettivi
- ▶ Divulgare i contenuti e i principi
- ▶ Assumere comportamenti responsabili

Nello svolgere la sua attività civica all'interno della società e delle aziende l'SDG User ha il compito di:

- ▶ Conoscere e aggiornarsi rispetto gli obiettivi 2030
- ▶ Applicare per quanto possibile i principi dell'agenda 2030 e i 17 goals
- ▶ Monitorare per quanto possibile i 169 target nella propria vita quotidiana sociale, economica e ambientale
- ▶ Valutare il proprio atteggiamento rispetto i 17 goals
- ▶ Contribuire alla sensibilizzazione quotidiana verso i 17 goals
- ▶ Contribuire e mantenere un approccio sostenibile a livello sociale, economico e ambientale

Il valore per le aziende

Un organico certificato SDG mostra all'esterno l'impegno in tema di sostenibilità e migliora la reputazione aziendale. Attraverso il Bilancio di Sostenibilità, inoltre, si offre un'evidenza oggettiva di aver condotto una valutazione dell'efficacia e della qualità delle attività formative.

Figure formate e accreditate sui temi della sostenibilità permettono di integrare le conoscenze acquisite nei processi di business, fornendo alle aziende un vantaggio competitivo sul mercato in termini di value proposition.



REAZIONI BIOORTOGONALI: LA CHIMICA APPLICATA AI SISTEMI VIVENTI

Le reazioni bioortogonali tra gruppi chimici complementari non presenti in ambienti biologici hanno destato un crescente interesse per il loro possibile utilizzo in vivo. L'evoluzione di questo approccio ne ha consentito l'impiego in vari organismi viventi, evidenziando le potenzialità della chimica bioortogonale per applicazioni diagnostiche e terapeutiche nell'uomo.

Dalla Click Chemistry alle reazioni bioortogonali

Come già riferito sul n. 6/2022 di questa rivista [1], il premio Nobel per la Chimica 2022 ha premiato la Click Chemistry, l'approccio metodologico sviluppato da K.B. Sharpless e M. Meldal, che consente in modo semplice ed efficace la connessione di piccoli gruppi reattivi per la sintesi di composti chimici più complessi. Questa reazione catalizzata dal rame (I), nota inizialmente come "copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC)", permette la sintesi di 1,2,3-triazoli 1,4-disostituiti in maniera altamente regiospecifica, con alte rese ed ottima efficienza (Fig. 1a). L'elevata efficacia di questa reazione ne ha fatto negli anni una metodica standard per l'interconnessione di building blocks eterogenei, rappresentando l'emblema dell'approccio di click chemistry al pun-

to che, ad oggi, la CuAAC ne è un sinonimo [1]. Il grande successo della reazione CuAAC suscitò rapidamente l'interesse scientifico per il suo possibile utilizzo nei sistemi biologici inducendo, agli inizi degli anni 2000, Carolyn R. Bertozzi a definire il concetto di approccio "bioortogonale". Le reazioni bioortogonali sono generalmente processi rapidi e spontanei tra due gruppi chimici complementari, non disponibili in ambienti biologici, in grado di reagire velocemente e selettivamente tra loro attraverso una reazione click, anche *in vivo*, in condizioni fisiologiche di temperatura e pH, senza interferire o essere influenzate da qualsiasi processo biologico circostante [1].

Per la sua efficacia e versatilità, la CuAAC è stata inizialmente impiegata come reazione di click

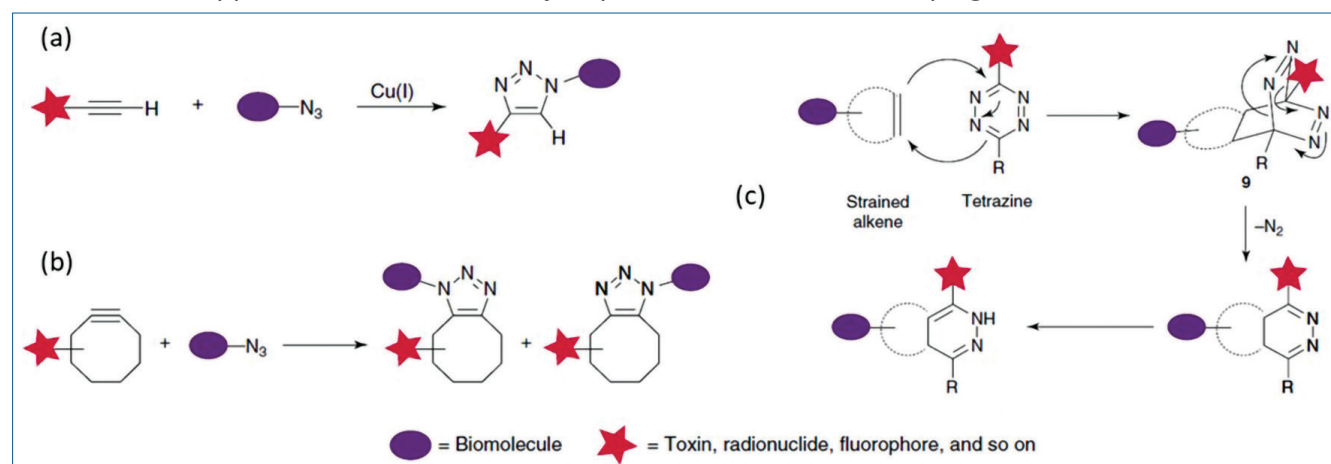


Fig. 1 - Esempi di reazioni bioortogonali. Immagini adattate da [2]



bioortogonale in studi su modelli cellulari. A questo scopo, azidi ed alchini rappresentavano substrati ideali per le reazioni bioortogonali in quanto rari o assenti nelle biomolecole dell'ambiente cellulare.

Tuttavia, l'utilizzo del Cu(I), specie tossica per gli organismi viventi, rappresentava una forte limitazione all'applicazione della CuAAC per indagini in sistemi biologici *in vivo*. Il Cu(I), infatti, può interferire con l'attività di alcuni enzimi o causare tossicità inducendo la formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) [3]. Per ovviare a questa problematica, i ricercatori svilupparono una serie di ligandi che, coordinando e stabilizzando efficacemente il Cu(I), ne consentissero una più efficiente dissoluzione, promuovendone gli effetti catalitici, così da ridurre la quantità di catalizzatore richiesta e migliorare la biocompatibilità della CuAAC. Tra le varie tipologie di ligandi, quelli che hanno avuto maggior impiego sono state le ammine terziarie sostituite con gruppi alchiltriazolici recanti gruppi ionizzabili polari [2].

Primi approcci di reazioni bioortogonali *in vivo*: la marcatura dei glicani in zebrafish

Una volta dimostrata la biocompatibilità della reazione Cu(I)-catalizzata in presenza di tali ligandi in colture cellulari di mammifero, questa tecnologia fu in prima battuta impiegata in un approccio di bio-ingegnerizzazione *in vivo* per lo studio dei glicani, componenti cellulari di natura saccaridica con un ruolo chiave in numerosi processi fisiologici. Come indicato da numerosi studi, alterazioni a carico dei glicocongiugati esposti sulla superficie cellulare (ad es. glicoproteine e glicolipidi) sono correlate ad uno stato metabolico anomalo e sono indicative di varie patologie. Di conseguenza, l'applicazione di una strategia bioortogonale di questo tipo per studiare il profilo e il grado di glicosilazione di tali biomolecole in organismi viventi poteva essere di grande aiuto per migliorare la comprensione di determinati processi metabolici e patologici [2].

Sulla base di questo rationale, embrioni di zebrafish sono stati trattati con zuccheri non-naturali, contenenti un gruppo alchिनico terminale, e legati a nucleotidi (ad es. GDP-FucAl). Tali zuccheri modificati, esposti sulla superficie delle cellule degli embrioni

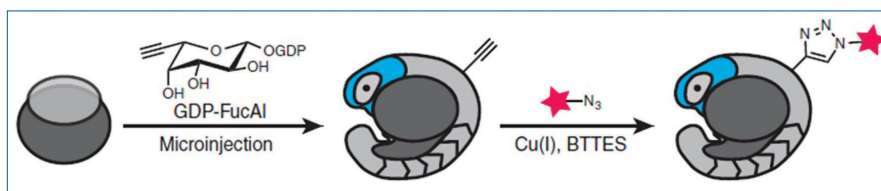


Fig. 2 - CuAAC per la marcatura dei glicani di zebrafish *in vivo*. Immagine adattata da [2]

di zebrafish in via di sviluppo, sono stati successivamente coniugati con un fluoroforo recante funzionalità azidica, consentendo di "etichettare" la componente glicanica di superficie, con una minima tossicità per il sistema vivente (Fig. 2) [4].

L'evoluzione delle reazioni bioortogonali: dallo zebrafish al topo

Oltre che per la marcatura dei glicani, la click chemistry bioortogonale è stata utilizzata anche per lo studio e il bioimaging di un'ampia gamma di altre biomolecole, come anticorpi, proteine, DNA, RNA, e lipidi. Tuttavia, al netto della dimostrata efficacia in embrioni vivi di zebrafish, la tossicità del rame continuava a limitarne l'uso in sistemi viventi superiori (ad es. nei topi).

Per questo motivo, i ricercatori si concentrarono sullo sviluppo di nuove reazioni/approcci di chimica bioortogonale privi di metalli e con cinetiche di reazione veloci e tali da migliorare l'efficienza dell'etichettatura per consentirne l'impiego in studi *in vivo* [3].

Basandosi su studi ed evidenze riportate a partire dal XX secolo, agli inizi degli anni 2000 la procedura sintetica della "Strain-Promoted Azide-Alkyne Cycloaddition (SPAAC)" venne proposta quale conveniente reazione bioortogonale alternativa. Sfruttando l'elevata reattività di alchini ciclici tensionati con azidi, tale cicloaddizione (3+2) dipolare consentiva l'efficace coniugazione di due porzioni molecolari attraverso la formazione di un gruppo triazolico senza necessità di impiego di un catalizzatore metallico (Fig. 1b). Agli inizi del 2004, C.R. Bertozzi e collaboratori impiegarono derivati cicloottinici altamente tensionati e azidi strutturalmente diversificate in reazioni di SPAAC per studi sia in cellule intere che in animali. L'ottimizzazione di tali reazioni, operata mediante modifiche di natura elettronica e sterica/conformazionale dei reagenti, ha portato allo sviluppo di sistemi cicloottinici in grado di reagire nei confronti di azidi eterogenee con cinetiche di reazione nell'ordine di millisecondi [1-3].

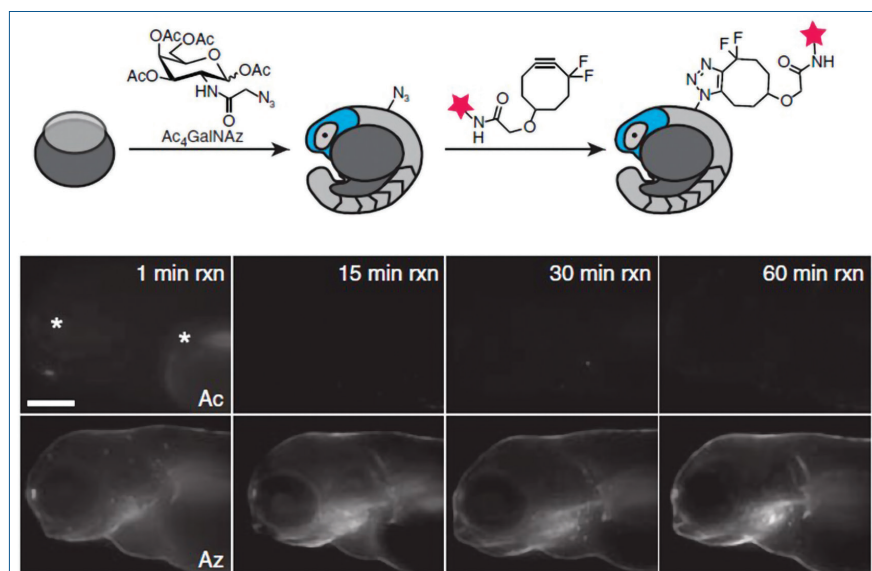


Fig. 3 - SPAAC applicata in zebrafish per l'imaging dei glicani *in vivo*. Immagine adattata da [2]

La prima applicazione della SPAAC in animali aveva preso in considerazione lo studio, mediante bioimaging, di glicani in organismi in fase di sviluppo. Il trattamento di embrioni e larve di zebrafish con una soluzione di un analogo della galattosamina recante funzionalità azidica ($Ac_4GalNAz$), seguito da reazione di cicloaddizione *in vivo* con un sistema cicloottinico funzionalizzato con un fluoroforo (DIFO-Alexa Fluor 647), aveva portato alla significativa e selettiva marcatura metabolica dei residui di GalNAz nei glicani (Fig. 3) [5].

Un passo importante verso il passaggio ad un approccio di diagnostica clinica è stato l'applicazione della chimica bioortogonale in mammiferi come il topo. La chimica bioortogonale ha contribuito, ad esempio, allo sviluppo di un'innovativa metodologia per la visualizzazione/trattamento di masse tumorali in modelli murini, definita di *pre-targeting*. Attraverso questo approccio, un effettore radioattivo viene somministrato solo dopo che il tumore è stato raggiunto selettivamente da un fattore

primario, evitando così la prolungata esposizione a radiazioni dannose. Ad esempio, nanoparticelle di silice mesoporosa funzionalizzate con un gruppo cicloottinico sono state utilizzate in modelli murini di tumore. Dopo somministrazione e successivo accumulo delle nanoparticelle nella massa tumorale, la somministrazione di derivati azidici funzionalizzati con radionuclidi ha permesso l'attuazione della SPAAC *in situ*, consentendo la rilevazione del tumore tramite la tomografia a emissione di positroni (PET) e dimostrando, infine, l'efficacia di tale approccio bioortogonale per il bioimaging *in vivo* (Fig. 4) [6].

Parallelamente alla crescita degli studi sulla click chemistry, sono state sviluppate una varietà di reazioni alternative da poter impiegare nei sistemi viventi. Tra i vari approcci, il protocollo della *Inverse-Electron-Demand Diels-Alder (IEDDA)*, tra tetrazine e dienofili tensionati (ad es. cicloalcheni e cicloalchini), ha rappresentato un'importante innovazione nel campo della chimica bioortogonale con una possibile applicazione *in vivo*.

Vari studi avevano permesso di evidenziare come fosse possibile migliorare le caratteristiche di reattività e stabilità dei reagenti, nonché la cinetica di reazione, modulando le caratteristiche steriche ed elettroniche dei reagenti impiegati. In tal senso, tetrazine recanti sostituenti elettron-attrattori e dienofili altamente ten-

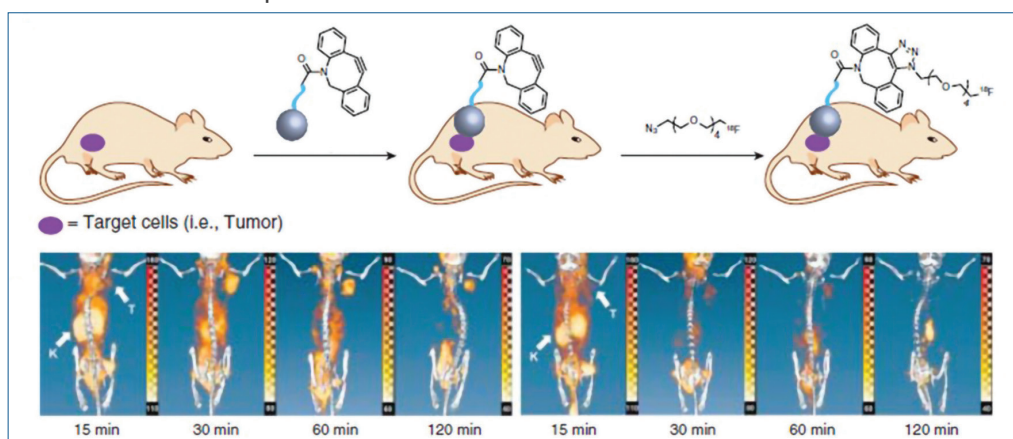


Fig. 4 - Imaging di tumore murino tramite approccio *pre-targeting* e SPAAC *in situ*. Immagine adattata da [2]



sionati, quali *trans*-ciclootteni (TCO), norborneni e ciclopropeni, rappresentavano substrati di elezione per tale approccio biochimico (Fig. 1c) [1]. Rispetto a *CuAAC* e *SPAAC*, queste reazioni presentavano notevoli vantaggi, tali da renderle maggiormente biocompatibili ed idonee per l'applicazione *in vivo*. Infatti, le reazioni *IEDDA* non solo mostravano una cinetica particolarmente veloce, anche in assenza di catalizzatori, ma soprattutto risultavano compatibili con un'ampia gamma di condizioni utili per l'applicazione in sistemi biologici, inclusa la possibilità di poter essere condotte a basse concentrazioni. Inoltre, l'impiego di reagenti, come le tetrazine, corredati da gruppi fluorofori consentiva di ottenere, in seguito a cicloaddizione, diidropiridazine altamente fluorescenti. La giusta combinazione di tetrazine fluorogeniche, capaci di produrre un'elevata fluorescenza solo quando attivate nella reazione di cicloaddizione con opportuni alcheni ciclici tensionati, si era dimostrata particolarmente utile nei casi in cui non risultava semplice eliminare la sonda in eccesso, come in organismi viventi, rendendo così la *IEDDA* un approccio ottimale per condurre studi di bioimaging ed analisi diagnostiche in sistemi viventi.

La maggior parte del lavoro svolto fino ad oggi *in vivo* è stato condotto mediante approccio *pre-targeting* e finalizzato a radioimaging e radio-immunoterapia del cancro. Studi in modelli di tumore in topi hanno dimostrato come lo sviluppo di anticorpi specifici per determinati tipi di tumore funzionalizzati con sistemi TCO potevano, una volta accumulati nel sito di azione, essere coniugati a specifiche tetrazine supportate su polimeri (ad es. destrani) recanti, in aggiunta, radionuclidi o tossine (Fig. 5) [7]. In accordo con tale approccio, la *IEDDA* ha facilitato la creazione di una serie di traccianti marcati con ^{14}C , ^{18}F , ^{68}Ga , ^{89}Zr , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In e ^{177}Lu , per la radiomarcatura di tumori *in vivo* [3].

Questi sforzi iniziali hanno aperto la strada per ottimizzare l'approccio di coniugazione bioortogonale con tetrazina anche per applicazioni cliniche (diagnostiche e/o terapeutiche).

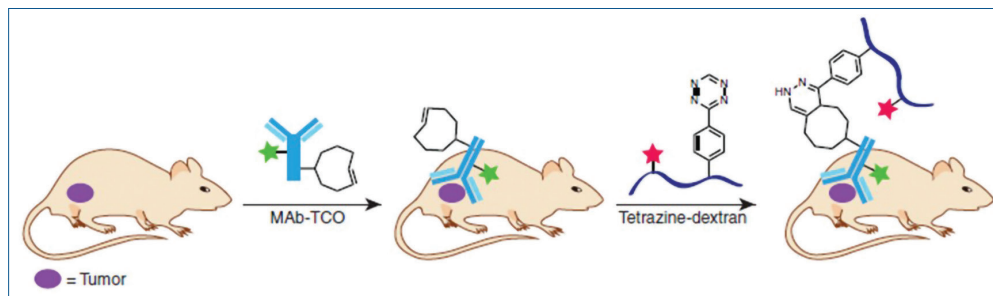


Fig. 5 - Imaging di tumori murini mediante *IEDDA* di addotti (anticorpo-TCO)-(tetrazina-destrani) *in vivo* [2]

La chimica bioortogonale nell'uomo

Uno dei primi tentativi di applicazione della chimica bioortogonale nell'uomo è stato condotto da ricercatori del Memorial Sloan Kettering Cancer Center di New York, mediante lo sviluppo di un nuovo approccio diagnostico basato sul legame di un radioisotopo ad anticorpi attraverso un approccio di click chemistry. I ricercatori hanno somministrato ai pazienti un anticorpo monoclonale (mAb) esprimente una funzionalità *trans*-cicloottenuca sulla sua superficie ed avente come bersaglio un antigene presente su di un adenocarcinoma duttale pancreatico. Facendo seguito all'interazione antigene-mAb, la successiva somministrazione di un radioisotopo a base di ^{64}Cu coniugato a tetrazina ha consentito l'accoppiamento con la porzione *trans*-cicloottenuca dell'anticorpo. Il legame risultante ha generato un mAb radiodiagnostico, in grado di identificare la posizione delle cellule tumorali per imaging mediante la tecnica della PET [12].

Alcune piccole aziende del settore, tra cui l'olandese Tagworks, hanno creato un consorzio europeo chiamato "Click-It", che sta sviluppando una più ampia gamma di derivati per la chimica bioortogonale per applicazioni di radioimaging soprattutto nelle terapie antitumorali, mediante impiego di radioisotopi di breve emivita [12].

Su questa scia, in questi ultimi anni sono nate alcune compagnie biotecnologiche per lo sviluppo di coniugati anticorpo-farmaco (ADC) seguendo un approccio bioortogonale, portando l'utilizzo di questa terapia innovativa fino alla fase clinica 1 nell'uomo (Fig. 6).

Nell'ottobre 2020, la biotech californiana Shasqi ha avviato uno studio per un primo uso della chimica bioortogonale nell'uomo, promuovendo uno studio clinico di fase 1 di un profarmaco dell'antitumorale

Name	ADC components	Leading candidates (partner)	Target	Progress (date initiated)
Ambrx	HER2 targeting antibody + Amberstatin269	ARX788	Advanced cancers with HER2 expression	Phase 1 (March 2016)
Catalent/ Redwood Bioscience	Anti-CD22 antibody + maytansine	TRPH-222 (Triphase Accelerator Corp.)	Non-Hodgkin lymphoma	Phase 1 (April 2019)
Sutro Biopharma	Anti-CD74 IgG1 antibody (SP7219) + maytansine	STRO-001	Multiple myeloma and non-Hodgkin lymphoma	Phase 1 (April 2018)
Sutro Biopharma	Anti-FolRa human IgG1 antibody (SP8166) + 3-aminophenyl hemiasterlin	STRO-002	Ovarian and endometrial cancers	Phase 1 (March 2019)
Synaffix	Anti-AXL IgG1 antibody + pyrrolobenzodiazepine dimer SG3199	ADCT-601 (ADC Therapeutics)	Solid tumors with AXL expression	Phase 1 (January 2019)
Syndivia	Undisclosed	SDV1101	Breast cancer, liposarcoma	Preclinical: human trials expected 2021
Tagworks	CC49 fragment + monomethyl auristatin E	TAGW-110	Tumor-associated glycoprotein 72 (TAG72) in various cancers	Preclinical

Fig. 6 - Aziende impegnate nello sviluppo di ADC. Immagine adattata da [12]

doxorubicina recante un gruppo *trans*-ciclootterico (TCO). Il trattamento si basa sulla pre-iniezione di un idrogel modificato con tetrazina nel sito del tumore, seguito da infusioni del profarmaco della doxorubicina. Sfruttando la reazione TCO-tetrazina *in situ*, tale tecnologia consente l'attivazione del profarmaco esclusivamente nel sito tumorale, permettendo di limitare i noti effetti collaterali della doxorubicina (Fig. 7) [12].

Activity-based Protein Profiling (ABPP): una tecnica efficace per il processo di "drug discovery"

Un'ulteriore applicazione in cui la chimica bioortogonale si è dimostrata utile per studiare processi biologici è rappresentata dalla tecnica del *Activity-based Protein Profiling* (ABPP). L'ABPP è un metodo per caratterizzare proteine con attività enzimatica attraverso l'utilizzo di sonde molecolari (*activity-based probes*, ABP) caratterizzate dalla presenza di gruppi reattivi elettrofili, che possono reagire con amminoacidi nucleofili presenti nel sito attivo dell'enzima bersaglio. I primi esperimenti a preludio dell'ABPP risalgono agli inizi del 1970 per investigare il meccanismo di azione della penicillina [8]. Da allora ad oggi numerosi studi hanno permesso di evolvere questa tecnica per l'impiego *in vitro*, *ex vivo* ed *in vivo*, permettendo di caratterizzare nuovi target e nuove classi di inibitori [9]. Nel caso

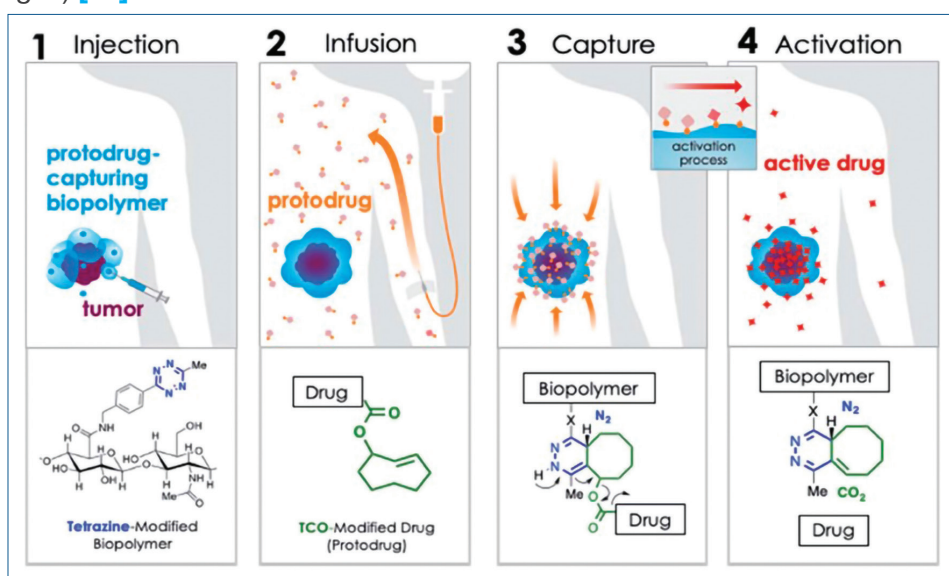


Fig. 7 - Rappresentazione schematica di attivazione di un profarmaco indotto da IEDDA *in situ*. Immagine adattata da [13]

reattivi elettrofili, che possono reagire con amminoacidi nucleofili presenti nel sito attivo dell'enzima bersaglio. I primi esperimenti a preludio dell'ABPP risalgono agli inizi del 1970 per investigare il meccanismo di azione della penicillina [8]. Da allora ad oggi numerosi studi hanno permesso di evolvere questa tecnica per l'impiego *in vitro*, *ex vivo* ed *in vivo*, permettendo di caratterizzare nuovi target e nuove classi di inibitori [9]. Nel caso

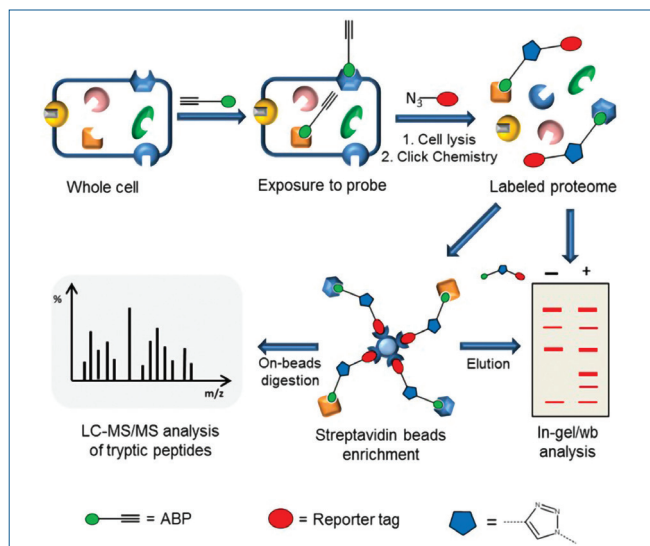


Fig. 8 - Schema esplicativo della tecnica ABPP. Immagine adattata da [11]

dell'ABPP, la chimica bioortogonale viene sfruttata per l'introduzione di molecole fluorescenti, o di reporter per la purificazione, che consentano, rispettivamente, di visualizzare o recuperare gli addotti dei ABP con i propri target. La purificazione degli addotti e la conseguente analisi proteomica possono permettere di identificare i possibili bersagli, noti o meno, e il meccanismo di azione di composti biolo-

gicamente attivi (Fig. 8). Per questa sua caratteristica, l'ABPP rappresenta un'importante integrazione al processo di "drug discovery" per la validazione dei target biologici, la caratterizzazione di composti attivi orfani e gli studi di selettività. Tuttavia, poiché non tutte le classi di composti agiscono attraverso una reazione covalente, un superamento di questo limite è rappresentato dalla tecnica del *photo-affinity labeling* (PAL). Nella PAL la sonda molecolare, oltre alla funzionalizzazione bioortogonale, si caratterizza per la presenza di un gruppo fotoreattivo che, irraggiato con luce di opportuna lunghezza d'onda, può generare un intermedio altamente reattivo in grado di formare legami covalenti con le macromolecole circostanti [10]. La PAL ha permesso quindi di estendere il concetto di "attività" a quello di "affinità" per poter studiare non soltanto interazioni di piccole molecole con enzimi ma anche modelli più complessi di interazione con e tra macromolecole (proteine, DNA, RNA).

Evoluzione e sviluppo degli approcci di chimica bioortogonale

Per mettere in evidenza gli sviluppi, le diversità di impiego e le tipologie di target biologici delle varie reazioni di click bioortogonali, una ricerca pubblica-

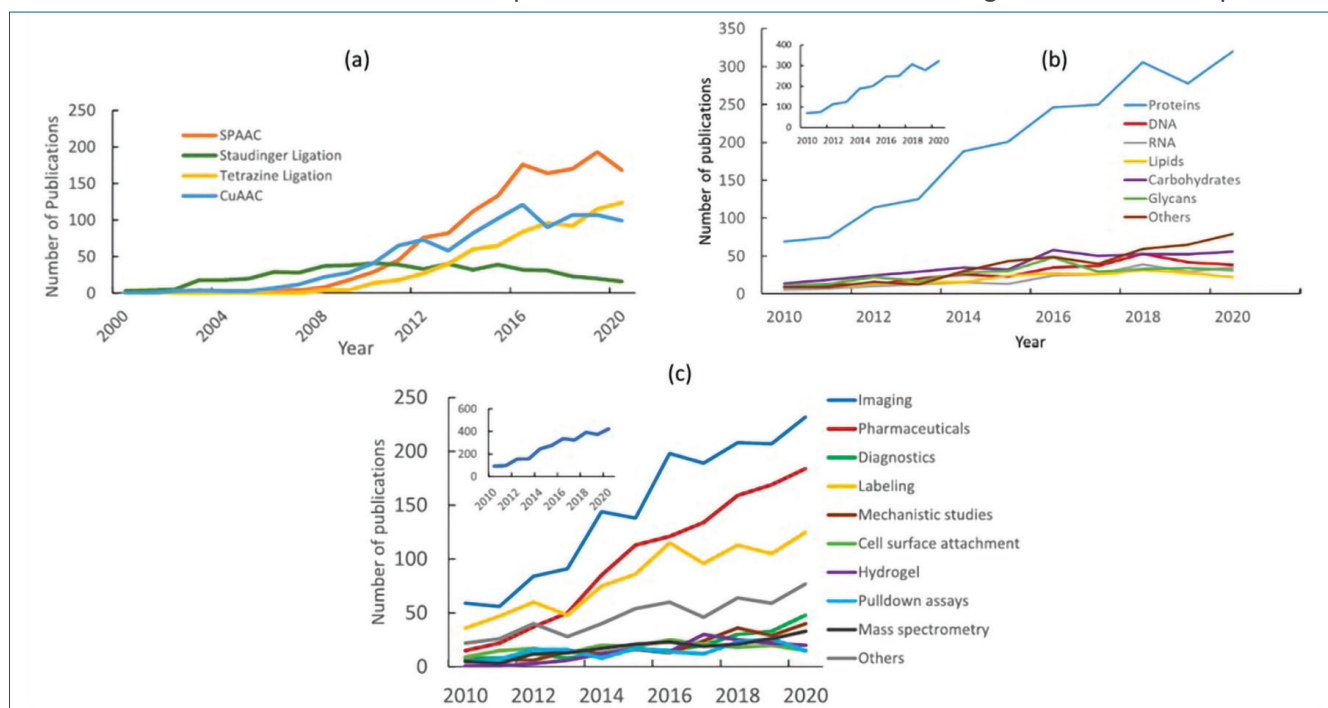


Fig. 9 - Analisi dell'applicazione della chimica bioortogonale nel corso degli anni. Immagini adattate da [14]

ta di recente ha analizzato il CAS Content Collection per evidenziare trend e caratteristiche di questi innovativi approcci nel periodo che va dal 2010 al 2020 (Fig. 9) [14].

Una prima analisi dei numeri delle pubblicazioni inerenti tali reazioni ha mostrato un marcato incremento nel corso degli anni, ma si possono osservare chiaramente tendenze diverse.

Mentre la reazione di Staudinger è risultata progressivamente meno popolare negli ultimi anni, le corrispondenti cicloaddizioni *CuAAC* e *SPAAC* hanno destato un crescente interesse, raggiungendo tuttavia un plateau intorno al 2015. Interessante notare, invece, come il numero di pubblicazioni che riguardano le reazioni con tetrazine (*IEDDA*) è aumentato costantemente, segno di un continuo e progressivo interesse e sviluppo (Fig. 9a).

Diversi sistemi biologici sono stati studiati (*in vitro* ed *in vivo*) attraverso l'incorporazione di un opportuno reagente bioortogonale, tra questi proteine, DNA, RNA, lipidi, carboidrati, glicani e altri. Mentre il numero di pubblicazioni per ogni tipo di biomolecola mostra in genere una crescita costante negli anni 2010-2020, la maggior parte di tali studi e ricerche ha avuto come oggetto il proteoma (Fig. 9b). Questa tendenza può indicare un forte interesse nella ricerca per la chimica bioortogonale correlata alle proteine e potrebbe anche suggerire che metodi per l'incorporazione di funzionalità adatte all'approccio bioortogonale sono stati principalmente sviluppati per lo studio di tali biomolecole.

In termini di potenziale impiego e relative applicazioni dei nuovi approcci della chimica bioortogonale, il numero di pubblicazioni per il periodo sopraccitato ha evidenziato come l'imaging rappresenti il principale campo di interesse, seguito solo dall'utilizzo di tali strategie in ambito farmaceutico (Fig. 9c) [14].

Conclusioni

Fin dal loro esordio, le reazioni bioortogonali hanno suscitato un grande interesse per il loro possibile utilizzo in sistemi viventi. Sfruttando i principi e la logica alla base della click chemistry, tale approccio ha consentito di esplorare *in situ* processi fisiopatologici in maniera selettiva e non invasiva. L'evoluzione della chimica bioortogonale ne ha consentito l'impiego in vari organismi viventi, aprendo nuovi scenari per l'utilizzo nell'uomo a fini diagnostici e terapeutici. Rappresen-

tando un anello di congiunzione tra chimica e biologia, la chimica bioortogonale si configura come un prezioso strumento interdisciplinare, la cui applicazione in campo biomedico si auspica potrà favorire importanti avanzamenti per la comprensione e la cura di malattie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Saccoliti, F. Bertozzi, *La Chimica e l'Industria online*, 2022, **104**(6), 10.
- [2] C.G. Gordon, C.R. Bertozzi, *Chemoselective and Bioorthogonal Ligation Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, 417.
- [3] K.B. Liu, *Trends Chem.*, 2019, **1**, 763.
- [4] D. Soriano del Amo, W. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16893.
- [5] S.T. Laughlin, J.M. Baskin *et al.*, *Science*, 2008, **320**, 664.
- [6] S.B. Lee, H.L. Kim *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 10549.
- [7] a) N.K. Devaraj, G.M. Thurber *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2012, **109**, 4762; b) B. Nichols, Z. Qin *et al.*, *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 5215.
- [8] H. Suginaka, P.M. Blumberg, J.L. Strominger, *J. Biol Chem.* 1972, **247**, 5279.
- [9] A.E. Speers, B.F. Cravatt, *Chem. Biol.*, 2004, **11**, 535.
- [10] K. Kozoriz, O. Shkel *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2023, **56**, 25.
- [11] E. Romeo, S. Ponzano *et al.*, *ACS Chem. Biol.*, 2015, **10**, 2057.
- [12] M. Peplow, *Nat. Biotechnol.*, 2019, **37**, 835.
- [13] K. Wu, N.A. Yee *et al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 1259.
- [14] R.E. Bird, S.E. Lemmel *et al.*, *Bioconjugate Chem.*, 2021, **32**, 2457.

Bioorthogonal Reactions: the Chemistry Applied to Living Systems

Bioorthogonal reactions between complementary chemical groups not present in biological systems have attracted a growing interest for their possible use *in vivo*. The evolution of this approach has allowed its use in various living organisms, highlighting the potential of bioorthogonal chemistry for diagnostic and therapeutic applications in humans.

Making

Pharmaceuticals

28-29 marzo
2023

NH Milano Congress Centre

Esposizione & Conferenza

I NOSTRI ESPOSITORI



Registrati Ora!

Visita www.makingpharma.it per ricevere il tuo badge gratuito



Media Partners:



Con il supporto di:



Organizzato da:





Filippo Basagni

Dipartimento di Farmacia e Biotecnologie

Università di Bologna

filippo.basagni2@unibo.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.1.62>

(PRO)ELETTROFILI VS NEUROINFIAMMAZIONE

L'attività di ricerca insignita del "Premio Divisione di Chimica Farmaceutica per la miglior tesi di Dottorato" ha riguardato lo sviluppo di piccole molecole bioattive di natura elettrofila come potenziali sonde farmacologiche per lo studio dei processi infiammatori coinvolti nell'eziopatologia delle malattie neurodegenerative.

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Divisione di Chimica Farmaceutica per la miglior tesi di Dottorato" riguarda il lavoro svolto durante il mio percorso di dottorato presso il Dipartimento di Farmacia e Biotecnologie dell'Università di Bologna, nel gruppo di ricerca di Chimica Farmaceutica della Prof.ssa Anna Minarini, sotto la supervisione della Prof.ssa Michela Rosini. Il progetto è dedicato allo sviluppo di nuovi composti di natura (pro)elettrofila per lo studio di patologie neurodegenerative a carattere multifattoriale, come le malattie di Alzheimer e di Parkinson, disturbi cronico-degenerativi generalmente associati all'età avanzata. In particolare, mi sono dedicato a progettazione e sintesi di piccole molecole che potessero consentire di approfondire lo studio dei processi infiammatori responsabili di molteplici eventi neurotossici tra loro strettamente correlati, che vedono il coinvolgimento in un circolo vizioso di processi di aggregazione e misfolding proteico, condizioni di eccitotossicità glutammatergica ed eventi ossidativi. Una migliore comprensione di questo complesso scenario potrebbe giocare un ruolo determinante per la ricerca di trattamenti terapeutici efficaci, dato che, ad oggi, per il trattamento di queste patologie sono disponibili solo cure in grado di rallentare il declino cognitivo/motorio, ma non di arrestarlo o revertirlo.

Ad ispirare questo lavoro di tesi sono state le promettenti attività biologiche di composti elettrofili coinvolti nella modulazione di diverse risposte neuroprotettive a livello cellulare. Gli elettrofili sono composti reattivi dotati di frammenti elettronicamente poveri in grado di formare legami covalenti

con residui nucleofili critici per la funzionalità proteica. L'elevata reattività chimica, se non propriamente direzionata, è stata spesso associata a tossicità indesiderata. Nonostante ciò, grazie alle loro peculiari caratteristiche di prolungata interazione ed (in)attivazione del target biologico identificato, molecole di natura elettrofila sono da sempre utilizzate per trattamenti terapeutici (penicilline, aspirina, ecc.) e, recentemente, stanno ricevendo sempre maggior attenzione nella ricerca farmaceutica [1]. In questo contesto, abbiamo quindi cercato di sfruttare la capacità degli elettrofili di modulare selettivamente e alternativamente determinate attività biologiche come un promettente strumento per investigare il complesso scenario innescato dai processi neuroinfiammatori. A questo scopo abbiamo identificato come ideale punto di partenza una serie di derivati tioesterei di acidi cinnamici, precedentemente sintetizzati nel laboratorio in cui ho svolto questo progetto di dottorato, in grado di

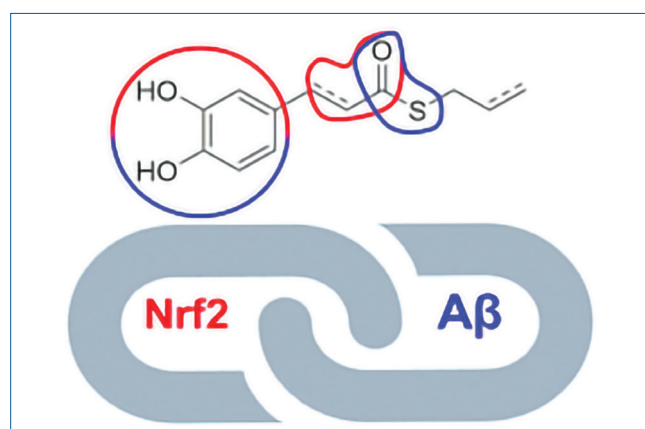


Fig. 1 - Immagine tratta da [2]

A Filippo Basagni è stato conferito il premio Miglior Tesi di Dottorato 2022 dalla Divisione di Chimica Farmaceutica.



combinare l'inibizione dell'aggregazione di β -amiloide ($A\beta$, responsabile della formazione di placche senili caratteristiche della malattia di Alzheimer) all'attivazione del fattore Nrf2 (sistema inducibile di trascrizione cellulare che modula la risposta antiossidante attraverso la biosintesi di proteine citoprotettive). In particolare, differenti requisiti strutturali di natura elettrofila e/o proelettrofila sono stati identificati come responsabili della regolazione di Nrf2 e dell'attività antiaggregante, offrendoci l'opportunità di modulare alternativamente e selettivamente le due attività biologiche (Fig. 1) [2].

Partendo da questi presupposti abbiamo condotto separatamente un duplice approfondimento a livello molecolare per cercare di ottimizzare e comprendere, da un lato, il ruolo funzionale dei frammenti (pro)elettrofili di questa classe di composti in grado di interferire con l'aggregazione di $A\beta$ e, dall'altro, di modulare differenti risposte citoprotettive inducibili, spostandoci dall'attivazione di Nrf2 all'inibizione di NF- κ B (fattori di trascrizione coinvolti nella modulazione della risposta cellulare antiossidante-antinfiammatoria).

Da studi di relazione struttura-attività sui derivati cinnamici precedentemente citati era emerso il ruolo essenziale svolto dal frammento catecolico per un'attività antiaggregante ottimale, individuando nei coniugati tioesterei i più potenti della serie (composto **1** in Fig. 2). Per investigare il ruolo svolto da questo frammento e cercare di determinarne il meccanismo d'azione, abbiamo sintetizzato gli analoghi *meta* e *para* sostituiti (composti **2** e **3** in Fig. 2) e ne abbiamo determinato le proprietà antiaggreganti nei confronti del peptide $A\beta$ [3].

Mentre i derivati *orto* e *para* si sono dimostrati in grado di ridurre notevolmente l'aggregazione di $A\beta$, l'analogo *meta* si è rivelato inefficace. Successive analisi elettrochimiche hanno evidenziato un'interessante correlazione tra l'attività antiaggregante e il potenziale di ossidazione di questi composti, suggerendo come il carattere proelettrofilo e la possibile conversione nella forma chinonica ossidata di questi derivati, non possibile per il composto *meta*, siano un prerequisito essenziale per tale attività. Per

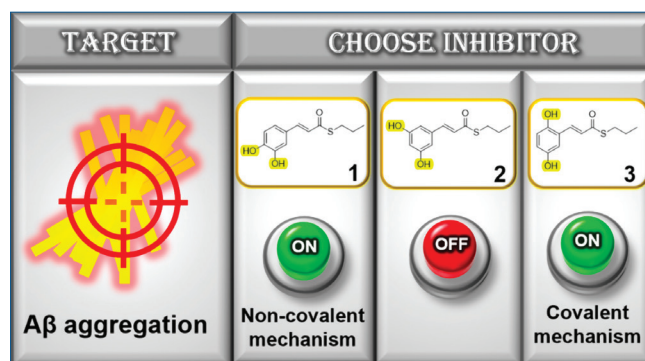


Fig. 2 - Immagine tratta da [3]

approfondire il meccanismo d'azione sono stati effettuati studi di spettrometria di massa che non hanno evidenziato alcuna interazione covalente tra il derivato catecolico e $A\beta$, per la cui efficacia antiaggregante giocano evidentemente un ruolo prioritario interazioni di tipo non-covalente, mentre l'analogo *para*-sostituito si è rivelato in grado di formare un addotto covalente con il residuo Lys16 di $A\beta$ (Fig. 2). Questa diversa modalità di interazione è associata anche ad un diverso profilo di tossicità, come evidenziato in una linea cellulare di neuroblastoma, dove i composti **1** e **2** hanno dimostrato di essere ben tollerati a tutte le concentrazioni testate, mentre **3**, unico dimostratosi in grado di formare addotti covalenti con residui nucleofili, a 10 μ M riduce più del 50% la vitalità cellulare.

In parallelo, modifiche sistematiche sono state condotte sul nucleo cinnamico per modularne l'efficacia antiossidante/antinfiammatoria attraverso la regolazione dei fattori di trascrizione Nrf2 e NF- κ B. In particolare, entrambi i fattori sono regolati a livello citosolico ad opera di repressori/attivatori redox-sensibili attraverso meccanismi di modulazione elettrofila su residui cisteinici specifici. In

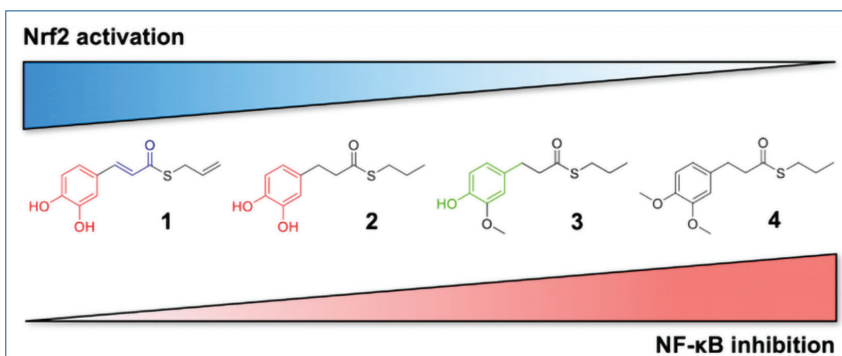


Fig. 3 - Immagine tratta da [4]

precedenza, tra i derivati tioesterei era emerso come fosse sufficiente la presenza di almeno un frammento elettrofilo, come il carbonile α,β -insaturo, o proelettrofilo, come il catecolo, per l'attivazione di Nrf2, individuando nel derivato **1** (Fig. 3) il più potente della serie. Successivamente, un piccolo set di molecole è stato progettato e sviluppato con l'obiettivo di rimuovere gradualmente da **1** tutti i frammenti (pro)elettrofili (ottenendo **2**, **3** e il non-elettrofilo **4**, Fig. 3) per valutare l'importanza di questi requisiti ai fini della modulazione della risposta antinfiammatoria Nrf2/NF- κ B-mediata [4].

I composti recanti frammenti elettrofili o proelettrofili come **1** e **2** si sono confermati induttori della via trascrizionale di Nrf2, mentre i derivati privi di frammenti (pro)elettrofili **3** e **4** non hanno presentato alcuna attività in merito. Inoltre, tutti i composti si sono dimostrati in grado di ridurre la secrezione di citochine proinfiammatorie in risposta a stimolo infiammatorio, anche se, mentre per **1** e **2** tale attività può essere attribuita all'attivazione di Nrf2, ciò non è valido per **3** e **4**. Infatti, da approfondimenti biologici successivi è emerso come tutti i composti eccetto **1** siano dei promettenti inibitori della via trascrizionale NF- κ B-mediata, con un importante effetto antinfiammatorio correlato (Fig. 3). Quindi, mentre per l'attivazione di Nrf2 risulta necessaria la presenza di un frammento (pro)elettrofilo, suggerendo un meccanismo covalente di attivazione, sia composti (pro)elettrofili che non elettrofili sono in grado di inibire l'attivazione di NF- κ B, suggerendo un differente meccanismo d'azione.

Da questi approfondimenti molecolari è emersa la possibilità di sfruttare il nucleo idrossicinnamico per modularne le proprietà neuroprotettive attraverso la manipolazione dei suoi frammenti (pro) elettrofili, influenzandone il meccanismo di azione antiaggregante e il profilo citotossico nel primo studio o la regolazione alternata e selettiva di diversi meccanismi di trascrizione nel secondo.

Successivamente i requisiti strutturali associati ad attività antiaggregante ed antinfiammatoria così identificati sono stati combinati con strutture farmacoforiche con note proprietà neuroprotettive riconducibili a differenti meccanismi d'azione, per ampliarne il profilo farmacologico ed approfondire le interconnessioni tra i meccanismi neurotossici che sottendono l'eziopatologia delle malattie neu-

rodegenerative. In particolare, il nucleo antiaggregante è stato opportunamente modificato per ottenere ibridi strutturali in grado di modulare anche il sistema endocannabinoide, dotato di una conclamata attività funzionale inducibile in condizioni infiammatorie. Inoltre, i requisiti strutturali dotati di attività Nrf2 e/o NF- κ B sono stati fusi con farmacofori in grado di contrastare condizioni di eccitotossicità o stress ossidativo, eventi caratteristici dei tessuti affetti da neurodegenerazione, per valutare il coinvolgimento di queste vie trascrizionali nelle diverse condizioni patologiche.

In conclusione, in questo progetto di dottorato, partendo dalle peculiari proprietà di frammenti (pro)elettrofili, abbiamo prima definito a livello molecolare i requisiti strutturali ed il supposto meccanismo di azione per le attività antiaggregante ed antinfiammatoria, per poi modificare sistematicamente i nuclei bioattivi identificati per modulare bersagli terapeutici aggiuntivi che simultaneamente possono contribuire alla regolazione dei processi neuroinfiammatori.

Ringraziamenti

Ringrazio sentitamente il Consiglio Direttivo della Divisione di Chimica Farmaceutica per il riconoscimento assegnatomi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Basagni *et al.*, *Fut. Med. Chem.*, 2019, **11**(7), 707.
- [2] E. Simoni *et al.*, *ACS Chem. Neurosci.*, 2017, **8**, 1618.
- [3] F. Basagni *et al.*, *ACS Med. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 1812.
- [4] F. Fagiani *et al.*, *Front. Pharmacol.*, 2020, **11**, 1256.

Pro(Electrophiles) vs Neuroinflammation

The research activity awarded with “Premio Divisione di Chimica Farmaceutica per la miglior Tesi di Dottorato” concerned the development of bioactive small molecules endowed with electrophilic character as potential pharmacological tools to study the role of inflammatory processes involved in the ethiopathology of neurodegenerative disorders.



STUDI COMPUTAZIONALI SULLA NAAA

La ricerca, che ha ottenuto il riconoscimento Premio Divisione Chimica Farmaceutica 2022, ha riguardato l'applicazione di metodi computazionali allo studio a livello atomistico del meccanismo di idrolisi del mediatore lipidico palmitoiletanolammide (PEA) catalizzato dall'enzima NAAA (N-acyl ethanolamine acid amidase).

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Divisione Chimica Farmaceutica 2022" riguarda lo studio del meccanismo di enzimi coinvolti nella degradazione di mediatori lipidici e la progettazione di composti in grado di modularne l'attività. Grazie alla collaborazione del mio gruppo di chimica farmaceutica presso il Dipartimento di Scienze degli Alimenti e del Farmaco dell'Università di Parma con il Prof. Piomelli della University of California, Irvine, ho avuto modo di chiarire il meccanismo dell'enzima NAAA (N-acyl ethanolamine acid amidase), responsabile dell'idrolisi di mediatori lipidici in grado di modulare la risposta infiammatoria.

Come è noto le fasi iniziali del processo infiammatorio sono innescate dall'attività di segnali chimici di natura lipidica rilasciati da cellule del sistema immunitario (SI). Macrofagi e neutrofili, ad esempio, rilasciano metaboliti dell'acido arachidonico in grado di provocare vasodilatazione e sensibilizzazione dei nocicettori, due fondamentali sintomi dell'infiammazione acuta. Le cellule del SI sono altresì

responsabili della produzione di mediatori in grado di contrastare il processo infiammatorio, favorendo sia la risoluzione dell'infiammazione e la guarigione, sia l'aumentata capacità dei tessuti di opporsi agli insulti. Tali mediatori lipidici comprendono non solo lipossine e resolvine, ma anche derivati ammidici di acidi grassi, come la palmitoiletanolammide (PEA). La PEA è sintetizzata in modo costitutivo da parte di vari tipi di cellule del SI ed esplica la propria attività biologica attivando i recettori PPAR- α , contribuendo così ad attenuare lo stimolo doloroso e a ridurre la produzione di citochine ed eicosanoidi [1].

L'attività della PEA è regolata dall'idrolisi catalizzata dall'enzima NAAA. Identificata per la prima volta da Ueda e Yamamoto nel 1999 [2], la NAAA è stata oggetto di numerosi studi da parte di gruppi di ricerca accademici interessati alla progettazione di nuovi composti attivi per il trattamento di patologie infiammatorie a livello periferico e centrale. Tra le classi di inibitori più rilevanti si ricordano gli inibitori irreversibili della classe dei β -lattoni e β -lattami,

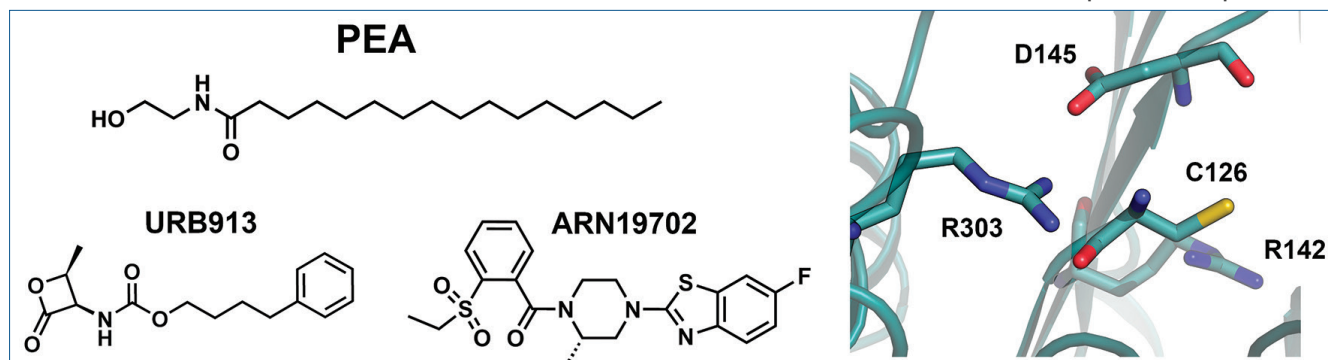


Fig. 1 - Strutture di PEA e inibitori di riferimento; rappresentazione del sito catalitico della NAAA

A Laura Scalvini è stato conferito il Premio Divisione Chimica Farmaceutica 2022 della SCI.

tra cui il composto URB913, valutato in fase clinica per il trattamento delle lesioni infiammatorie dell'epidermide. Più recentemente, inibitori di tipo competitivo come il derivato benzotiazolico ARN19702, sono stati identificati come potenziali composti per il trattamento di patologie infiammatorie del sistema nervoso centrale come la sclerosi multipla (Fig. 1) [1]. L'elevato interesse riguardo lo sviluppo di agenti antiinfiammatori in grado di regolare l'attività della NAAA ha infine portato, nel 2018, all'identificazione della struttura cristallografica dell'enzima [3].

Membro della famiglia degli enzimi con gruppo nucleofilo *N*-terminale (*Ntn hydrolases*), l'attività della NAAA avviene esclusivamente nell'ambiente lisosomiale a pH 4,5-5 ed è mediata da una cisteina nucleofila, Cys126, in posizione *N*-terminale. L'enzima, sintetizzato come precursore inattivo, risulta cataliticamente competente in seguito ad una reazione auto-catalizzata che porta alla rottura di un legame peptidico e alla formazione di due subunità, α e β , che modellano un sito attivo adatto ad accogliere la catena idrofobica della PEA. Le strutture cristallografiche disponibili hanno, inoltre, consentito di valutare che, in prossimità della cisteina catalitica Cys126, altri residui amminoacidici potrebbero avere un ruolo importante nella reazione di idrolisi catalizzata dalla NAAA. Arg142, Asp145, Glu195 e Arg300 rivestono un ruolo cruciale nel mantenimento dell'architettura del sito catalitico e, al tempo stesso, nel regolare la pK_a della Cys126 (Fig. 1). Inoltre, la presenza di un elevato numero di residui acidi, un tratto del tutto caratteristico di questo enzima, potrebbe avere un ruolo nel garantire la capacità della NAAA di esplicare la propria attività a pH acidi.

Partendo da tali premesse, la mia attività di ricerca si è concentrata sull'applicazione di metodi computazionali allo studio dell'idrolisi della PEA catalizzata dalla NAAA. I risultati sono stati pubblicati sulla rivista *ACS Catalysis* e hanno ottenuto, come riconoscimento, l'opportunità di essere rappresentati graficamente sulla *front cover* della rivista [4]. Nello studio riportato su *Catalysis* ho utilizzato diversi approcci computazionali, dalla dinamica molecolare (*molecular dynamics*, MD) a simulazioni con approccio ibrido QM/MM (quantomeccanica/meccanica molecolare) accoppiate a metodi di *enhanced sampling*, per la caratterizzazione a livello atomistico del meccanismo catalitico della NAAA.

Partendo dalle coordinate cristallografiche dell'enzima umano in complesso con l'inibitore ARN19702, è stato condotto uno studio di MD per valutare quale sia lo stato di protonazione dei gruppi funzionali direttamente coinvolti nella costituzione del sito catalitico, ovvero della catena laterale e del gruppo ammino-terminale della Cys126 e della catena laterale del residuo Asp145, e dei residui acidi che, situati in prossimità del sito attivo, ne influenzano la stabilità attraverso la formazione di legami di natura polare. Questo studio si è rivelato fondamentale per comprendere che la corretta attribuzione dello stato di protonazione di tali gruppi è necessaria a garantire la stabilità dinamica dell'enzima. Un'ulteriore informazione critica emersa dalle simulazioni MD riguarda la distribuzione delle cariche nella diade catalitica Cys126-Asp145. In presenza dell'inibitore non covalente, infatti, la struttura del sito catalitico risulta maggiormente stabilizzata da una configurazione in cui la catena laterale dell'Asp145 si trova nella sua forma neutra, mentre il gruppo ammino-terminale e la catena laterale della Cys126 si trovano, rispettivamente, nella loro forma neutra e carica negativamente. Se da un lato questa configurazione protonica risulta inaspettata per un enzima la cui attività ottimale richiede che il pH sia acido, è importante sottolineare che il gruppo ammino-terminale della cisteina catalitica si trova ad una distanza ridotta dal gruppo guanidinico della Arg300 che ne modula la pK_a e che, come sottolineato da studi di mutagenesi su enzimi appartenenti alla famiglia delle *Ntn hydrolases*, ha un ruolo fondamentale nel regolare l'attività enzimatica.

Partendo da questo risultato, è stato effettuato uno studio in cui si sono combinate tecniche di *enhanced sampling*, e, in particolare, simulazioni *umbrella sampling* (US), con l'approccio ibrido QM/MM. Questo approccio consente l'investigazione a livello atomistico degli eventi coinvolti nei fenomeni di trasferimento protonico e rottura e formazione dei legami interatomici che si verificano durante una reazione chimica e, grazie all'uso di coordinate di reazione adeguate, di effettuare una stima del profilo di energia libera associato ad un determinato processo. Sono state effettuate delle simulazioni US per valutare quale sia la configurazione protonica della diade catalitica Cys126-Asp145 dell'enzima in complesso con il substrato. Partendo da un modello PEA-NAAA

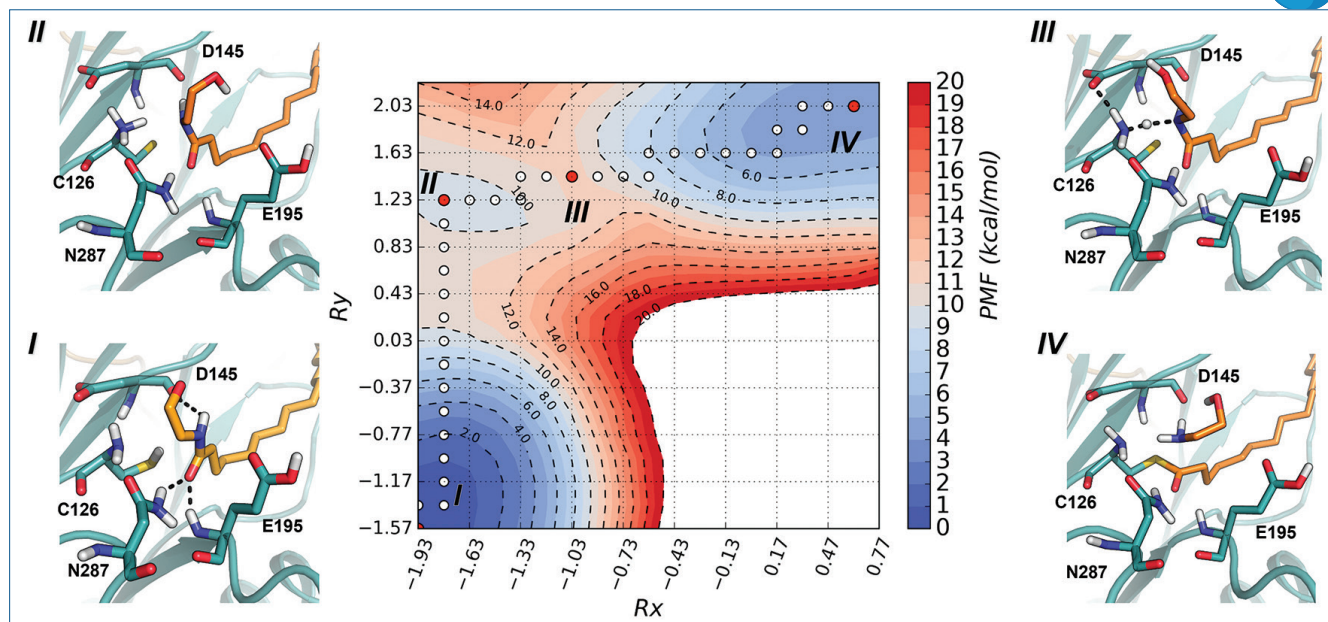


Fig. 2 - Profilo di energia libera associato alla fase di acilazione e stati caratterizzanti la reazione di idrolisi della PEA (atomi di carbonio in arancio)

nella forma dinamicamente stabile identificata dagli studi MD, è stato investigato il processo di trasferimento di un protone dalla catena laterale dell'Asp145 al gruppo ammino-terminale e al tiolato della Cys126 utilizzando una coordinata di reazione rappresentata da combinazioni di distanze tra gli atomi coinvolti nel processo. Il risultato di questo primo studio di QM/MM ha consentito di stabilire che, nel complesso NAAA-PEA, la configurazione in cui la diade catalitica è costituita da Asp145 in forma carica negativamente e Cys 126 con gruppo ammino-terminale e catena laterale in forma neutra è favorita da un punto di vista energetico rispetto ad altre configurazioni.

Questa configurazione è stata selezionata per procedere allo studio della fase di acilazione dell'idrolisi della PEA. Seguendo lo stesso schema di lavoro, ma usando in questo caso due coordinate di reazione che rendessero conto 1) dell'evento di attacco nucleofilo dello zolfo della Cys126 al gruppo ammidico e della PEA e conseguente espulsione dell'etanolanmina come gruppo uscente, e 2) dei processi di trasferimento protonico correlati, è stato calcolato il profilo di energia libera associato alla reazione di acilazione, che, con una barriera energetica di circa 11 kcal/mol, è risultato essere il passaggio limitante dell'intera reazione. Come illustrato in Fig. 2, il meccanismo emerso indica che, in seguito al trasferimento del protone dal tiolo al gruppo ammino-terminale della Cys126 (II, Fig. 2), l'atomo di zolfo carico negativamente attacca il gruppo ammidico della PEA, dando luogo ad uno stato di transizione

(III, Fig. 2) da cui origina, infine, il prodotto della fase di acilazione che vede la formazione del legame tioestereo tra Cys126 e acido palmitico e l'espulsione dell'etanolanmina (IV, Fig. 2).

Un analogo approccio è stato applicato allo studio della fase di deacilazione nella reazione di idrolisi [4]. In conclusione, lo studio qui descritto ci ha consentito, grazie all'uso di metodi computazionali, di chiarire i processi chiave nella reazione di idrolisi della PEA catalizzata dall'enzima NAAA e di raccogliere elementi utili per la progettazione di futuri nuovi composti con attività antiinfiammatoria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Piomelli, L. Scalvini *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2020, **63**, 7475.
- [2] N. Ueda, K. Yamanaka *et al.*, *FEBS Lett.*, 1999, **454**, 267.
- [3] A. Gorelik, A. Gebai *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2018, **115**, E10032.
- [4] L. Scalvini, A. Ghidini *et al.*, *ACS Catalysis*, 2021, **10**, 11797.

Molecular Modelling Studies on NAAA

The research activity, which has been awarded with the "Premio Divisione Chimica Farmaceutica 2022", is related to the application of computational approaches to investigation at atomistic level of the mechanism of hydrolysis of palmitoylethanolamide catalyzed by NAAA (N-acyl-ethanolamine acid amidase).



LA FISSIONE DI SINGOLETTO STUDIATA AL COMPUTER

L'attività legata al "Premio Giuseppe Del Re" della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale (DCTC) ha riguardato lo studio del processo di fissione di singoletto in due diversi tipi di materiali, ovvero i cristalli molecolari e i dimeri covalenti. Il lavoro di ricerca, svolto eseguendo simulazioni al computer mediante metodi di chimica computazionale, ha permesso di acquisire una migliore conoscenza della fissione di singoletto e di progettare nuovi materiali.

Il lavoro di ricerca per il quale ho ricevuto il "Premio Giuseppe Del Re" riguarda lo studio svolto durante il mio dottorato di ricerca (2017-2020) presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, sotto la guida dei proff. Maurizio Persico e Giovanni Granucci. L'oggetto dello studio è stato un processo chiamato "fissione di singoletto" (*singlet fission*) che permette di trasformare i fotoni della luce solare con energia più elevata in pacchetti di energia più piccoli [1]. Questo viene svolto tramite la conversione di uno stato elettronico eccitato di singoletto (S^*), generato per assorbimento

della luce, in due stati di tripletto (TT), ciascuno con energia pari a circa la metà di quella dello stato iniziale S^* (Fig. 1).

La fissione di singoletto ha recentemente suscitato un notevole interesse nella comunità scientifica per la sua possibile applicazione nei dispositivi fotovoltaici. Infatti, è stato dimostrato che il processo può portare ad un aumento limite massimo di conversione di energia solare in corrente elettrica da circa 33% a quasi 50% [2]. Inoltre, negli ultimi anni sono stati identificati ulteriori possibili applicazioni della fissione di singoletto, come gli *organic light-emitting diodes* (OLED), il *quantum computing* e la terapia fotodinamica per il trattamento dei tumori. I numerosi lavori di ricerca svolti negli ultimi due decenni hanno permesso di acquisire una conoscenza piuttosto dettagliata della fissione di singoletto. Tuttavia, alcuni aspetti del processo risultano ancora oscuri. Inoltre, il suo utilizzo nei dispositivi fotovoltaici è stato finora limitato dalla scarsità di materiali noti in grado di dare fissione di singoletto. Il mio lavoro di ricerca si è quindi focalizzato sia sullo studio dei meccanismi alla base del processo, sia sulla ricerca di nuovi materiali per la fissione di singoletto. Questo è stato svolto eseguendo simula-

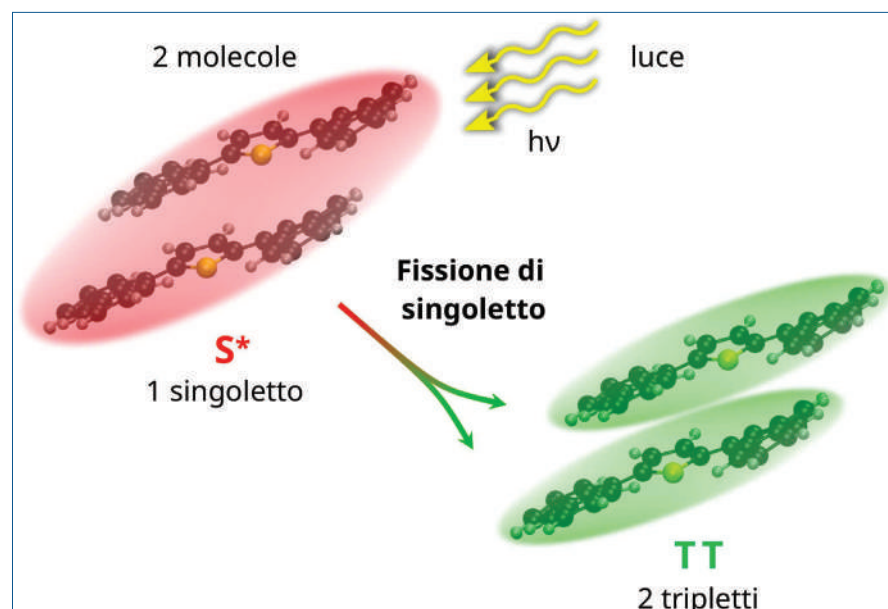


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del processo di fissione di singoletto, indotto dall'assorbimento della luce

A Davide Accomasso è stato assegnato Premio "Giuseppe Del Re" 2022 dalla Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.

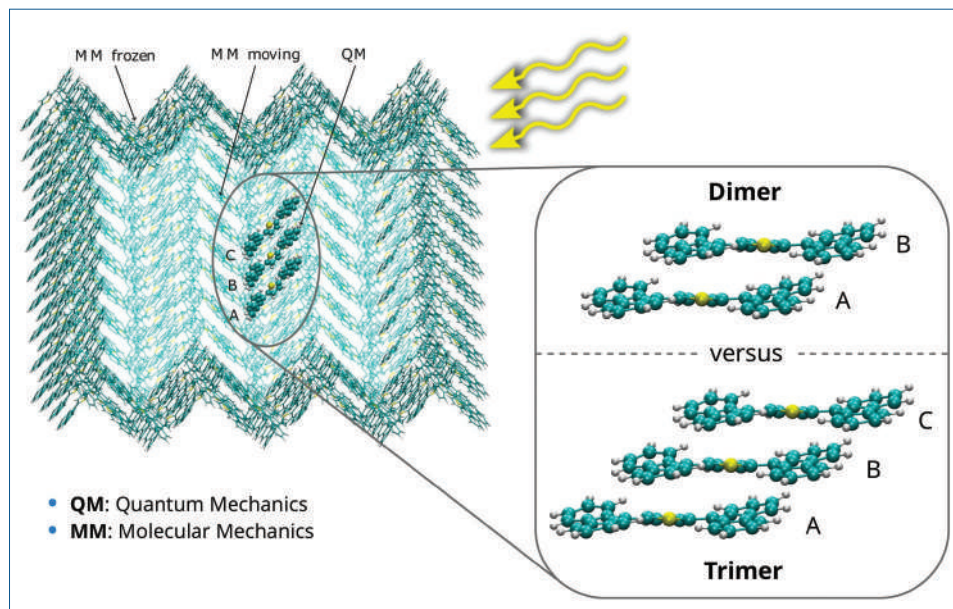


Fig. 2 - I modelli di dimer e trimero usati nelle simulazioni di fissione di singoletto in un materiale solido cristallino [3]

zioni al computer, usando programmi e metodi di chimica computazionale.

Nel primo lavoro di ricerca del mio periodo di dottorato, ho analizzato la fissione di singoletto in materiali chiamati cristalli molecolari, ovvero solidi formati da molecole disposte in modo ordinato. In particolare, ho esaminato i possibili effetti sulla fissione di singoletto causati dall'estensione degli stati eccitati su più di due molecole, chiamati "effetti di delocalizzazione". Per fare ciò, ho svolto e confrontato due diversi tipi di simulazioni: i) un primo tipo in cui è stata simulata la fissione di singoletto in due molecole (un dimer) nel loro ambiente cristallino, ii) simulazioni simili a quelle del primo tipo in cui però sono state considerate tre molecole (un trimero), invece che solo due (Fig. 2). Da questo studio è emerso che gli effetti di delocalizzazione favoriscono la fissione di singoletto nel materiale considerato. Infatti, il processo è risultato più efficiente nelle simulazioni basate sul modello del trimero, rispetto a quelle del dimer [3]. Inoltre, le simulazioni basate sul trimero hanno mostrato la possibilità di scindere il singoletto iniziale in tre tripletti (anziché solo due), un processo assente nel modello del dimer.

In seguito, mi sono concentrato sullo studio della fissione di singoletto in sistemi chiamati "dimeri covalenti", in cui due unità molecolari equivalenti

(i monomeri) sono legate tra loro tramite legame chimico a formare una molecola più grande (un dimer). In particolare, abbiamo proposto una nuova strategia di progettazione di dimeri covalenti per la fissione di singoletto. Questa strategia prevede: i) la ricerca delle orientazioni relative dei monomeri più favorevoli al processo, ii) la successiva realizzazione di tali orientazioni relative ottimali nel dimer covalente, mediante opportuna unione dei monomeri. La procedura è stata poi utilizzata per progettare diversi dimeri covalenti di un com-

posto (monomero) chiamato "methylene-locked 1,3-diphenyl-isobenzofuran" (ML-DPBF), anch'esso proposto durante il mio lavoro di dottorato [4]. Due di questi nuovi dimeri (D1 e D2, vedi Fig. 3) sono stati oggetto di un successivo studio, in cui

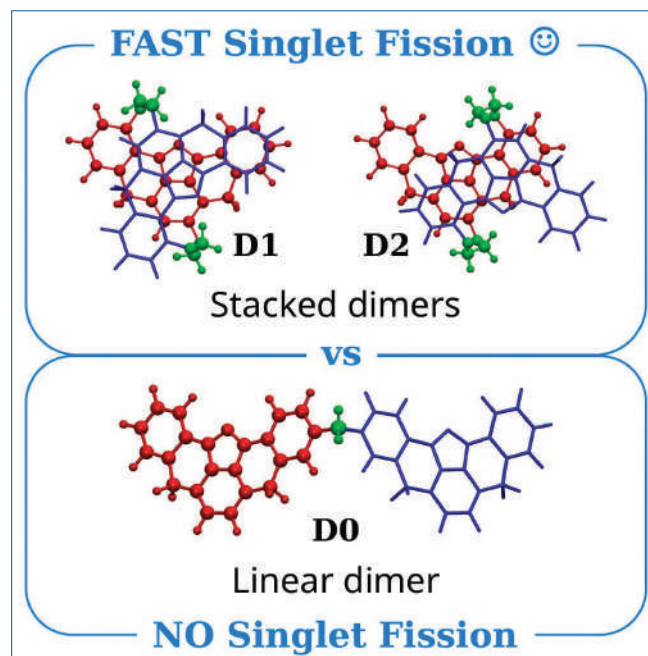


Fig. 3 - Dimeri covalenti per la fissione di singoletto studiati mediante simulazioni computazionali [5]. In ciascun dimer, i due monomeri sono rappresentati in rosso (monomero A) e blu (monomero B), mentre i gruppi leganti sono mostrati in verde

abbiamo verificato l'adeguatezza di queste molecole per la fissione di singoletto. Dal nostre simulazioni è emerso che in entrambi i dimeri **D1** e **D2** il processo di fissione di singoletto avviene in modo efficiente, con rese di tripletto vicine al valore massimo possibile di 200% [5]. Nello stesso lavoro, abbiamo considerato un terzo dimero di ML-DPBF (**D0**, Fig. 3), in cui i due monomeri assumono un'orientazione relativa non ottimizzata per la fissione di singoletto. In questo caso, le nostre simulazioni hanno mostrato che nel dimero **D0** il processo non avviene, dimostrando così l'importanza dell'orientazione relativa dei monomeri nel processo di fissione di singoletto. Le simulazioni del lavoro di ricerca premiato hanno impiegato metodi di chimica computazionale già sviluppati e collaudati in precedenza. Tuttavia, l'analisi dei risultati ottenuti dalle simulazioni è stata svolta prevalentemente sfruttando una procedura

sviluppata all'inizio del mio periodo di dottorato [6]. Questo metodo si è infatti rivelato fondamentale non solo per la comprensione dettagliata delle nostre simulazioni, ma anche per la progettazione di nuovi materiali per la fissione di singoletto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6891.
- [2] M.C. Hanna, A.J. Nozik. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 1.
- [3] D. Accomasso *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 244125.
- [4] D. Accomasso *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2022, **427**, 113807.
- [5] D. Accomasso *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 21897.
- [6] D. Accomasso *et al.*, *ChemPhotoChem.*, 2019, **3**, 933.

In-silico Study of Singlet Fission

The research activity awarded with the "Giuseppe Del Re Prize" by the Division of Theoretical and Computational Chemistry (DCTC) of the Italian Chemical Society (SCI) mainly concerns the study of singlet fission in two different types of materials, *i.e.* molecular crystals and covalent dimers. This research study, carried out by performing computational simulations, allowed to achieve a better understanding of singlet fission, as well as to design new materials.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA

 **AGICOM** S.r.l.
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it





Chiara Nania

Dipartimento di Fisica e Chimica "E. Segrè"

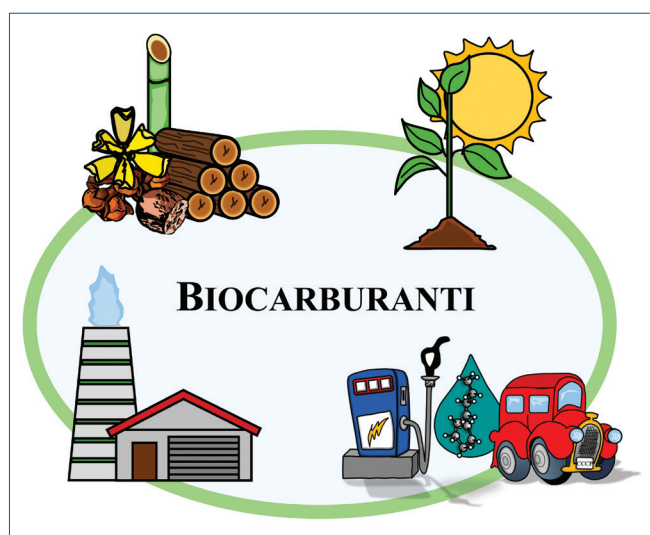
Università degli Studi di Palermo

chiara.nania@unipa.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.1.71>

HDO DELL'ISOEUGENOLO SU CLUSTER DI PLATINO

L'attività di ricerca legata al "Premio Pier Luigi Nordio 2022" della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della Società Chimica Italiana ha riguardato lo studio meccanicistico - con i metodi della chimica computazionale supportati da analisi cinetiche - della reazione di idrodeossigenazione, HDO, dell'isoeugenolo su cluster di platino. Il processo HDO è attualmente una delle vie più promettenti per l'ottenimento di biocarburanti.



Ciclo di vita, produzione ed utilizzo, di un biocarburante

La ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Pier Luigi Nordio 2022" riguarda la conversione catalitica della biomassa in idrocarburi saturi, composti aventi caratteristiche termodinamiche idonee a sostituire i combustibili convenzionali derivanti da fonti fossili. Il mio lavoro si è focalizzato sull'investigazione, mediante un approccio atomistico basato sulla teoria del funzionale della densità, DFT, del meccanismo della reazione di idrodeossigenazione, HDO, dell'isoeugenolo - composto presente nella biomassa lignocellulosica - su un cluster subnanometrico di platino. Tale studio è stato oggetto della mia tesi di laurea magistrale, che ho svolto presso il Centro di Chimica Computazionale dell'Università degli Studi di Palermo,

CCCP, sotto la supervisione dei proff. Francesco Ferrante e Dario Duca, da decenni impegnati nello studio di processi catalitici con approcci teorico computazionali.

La reazione HDO di bio-oli è centrale nell'attuale panorama globale segnato dalla crisi energetica, che ha determinato un aumento della domanda di alternative rinnovabili e sostenibili nella produzione di prodotti chimici ed energia. Sebbene l'energia solare, idroelettrica, eolica e geotermica siano fonti di energia rinnovabile, la biomassa costituisce l'unica fonte rinnovabile che sia simultaneamente di facile accesso e ricca di derivati del carbonio e che, in ultima analisi, sia quindi in grado di offrire una facile e graduale transizione nell'impiego delle attuali tecnologie energetiche, basate sull'utilizzo di derivati carboniosi. Negli ultimi anni l'utilizzo della biomassa e dei biocombustibili - questi ultimi identificabili quali vettori di energia ottenuti dalla trasformazione delle biomasse - ha avuto un riscontro considerevole a livello ambientale, portando ad una significativa riduzione dell'emissione di gas serra, prodotti dallo sfruttamento massivo e prolungato dei combustibili fossili e/o di loro derivati.

Le biomasse, analogamente alle fonti fossili, producono energia grazie alla loro combustione, ma l'anidride carbonica che emettono è quella catturata in atmosfera dalle piante, usate nella produzione della biomassa, e successivamente trasformata dalle stesse, mediante il processo di fotosintesi clorofilliana, nella materia organica di cui si compongono. Ciò significa che nella fase di

A Chiara Nania è stato assegnato Premio "Pier Luigi Nordio" 2022 dalla Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.

combustione si emette tanta CO_2 quanta è stata assorbita dalle piante nella fase di crescita e il bilancio emissivo netto è potenzialmente pari a zero, *Carbon Neutrality*.

Le strutture polimeriche che costituiscono la biomassa però devono essere degradate e scomposte, depolimerizzate, per essere successivamente lavorate e usate come prodotti chimici e combustibili. A questo scopo, si effettua la pirolisi della biomassa che conduce alla formazione dei bio-oli, che però non possono essere usati direttamente come combustibili; ciò, a causa della loro acidità, dell'elevato contenuto di ossigeno e di un'intrinseca instabilità che li caratterizza. L'elevato contenuto di ossigeno, in particolare, li penalizza rispetto ai distillati del petrolio quali carburanti d'uso per i mezzi di trasporto. Tuttavia, la loro naturale forma liquida (in condizioni SATP) ne facilita l'ulteriore lavorazione, rendendo la raffinazione del biopetrolio in idrocarburi liquidi un processo importante da realizzare. Negli ultimi decenni sono stati ampiamente studiati diversi percorsi catalitici di idrogenazione e deossigenazione dei bio-oli, ma tra questi i processi HDO sono considerati gli approcci più efficaci per la conversione di biopetrolio in biocarburante.

Sebbene esistano molti studi su HDO di bio-oli, al fine di facilitare l'analisi del meccanismo di reazione, si preferisce, in genere, sostituire i bio-oli, estremamente complessi, con modelli più semplici, costituiti da composti ligninici monomerici. Tra questi, un composto di rilievo è l'isoeugenolo (Fig. 1b), componente base dell'olio essenziale dei chiodi di garofano, della noce moscata e dello ylang-ylang. La scelta di tale modello come substrato per la reazione è stata suggerita dal fatto che i suoi gruppi funzionali sono quelli più comuni nei bio-oli derivati dalla lignina. È stato inoltre dimostrato che l'uso di metalli, in particolare di metalli del gruppo del Pt, in reazioni HDO di composti fenolici fornisce alte rese in idrocarburi. Per tale ragione, ho scelto come modello di catalizzatore un cluster di platino (Fig. 1a), nell'intento di unire le qualità riconosciute di standard in processi di idrogenazione del Pt con la forma molecolare di cluster subnanometrico, auspicabilmente di elevata efficienza catalitica.

Uno degli aspetti più rilevanti nello studio della reazione HDO riguarda l'ordine in cui avvengono le

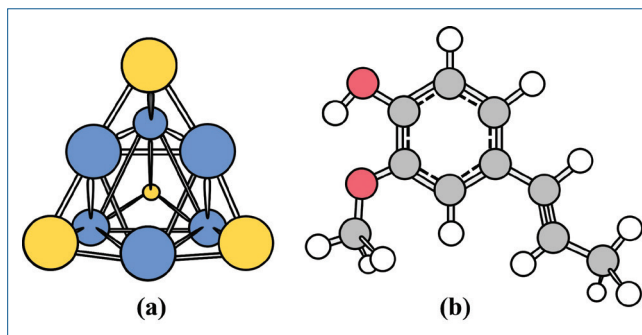


Fig. 1 - a) Cluster Pt₁₀, modello di catalizzatore subnanometrico. La struttura evidenzia la presenza di atomi di platino con differente numero di coordinazione: i quattro atomi (in giallo) ai vertici del tetraedro hanno numero di coordinazione tre, i restanti sei atomi (in blu) hanno numero di coordinazione sei; b) struttura molecolare della conformazione più stabile del *trans*-isoeugenolo. Adattato da F. Ferrante *et al.*, *Mol. Catal.*, 2022, 529, 112541, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112541>

fasi di idrogenazione e deossigenazione. Entrambe sono necessarie per ottenere biocarburanti, ma la deossigenazione assume un ruolo primario. Essa comporta la rimozione dei gruppi ossigenati, -OH, -OCH₃, nell'isoeugenolo che sono responsabili dell'instabilità dei bio-oli. Sono stati proposti due percorsi per i meccanismi di idrodeossigenazione: a) idrogenazione-attraverso-deossigenazione (*Hydrodeoxygenation through Deoxygenation*, HYD), in cui avviene dapprima l'idrogenazione dell'anello aromatico e poi la rimozione dei componenti ossigenati mediante scissione dei legami C-O dall'anello idrocarburico saturo; b) deossigenazione diretta (*Direct Deoxygenation*, DDO) che comporta la scissione del legame Ar-O tramite idrogenolisi senza saturazione del gruppo arilico, Ar.

Diversi studi sperimentali e computazionali suggeriscono la predominanza di un meccanismo piuttosto che un altro a seconda del metallo considerato. Indipendentemente da questa variabile, l'uso di cluster introduce ulteriori potenziali modifiche nell'attività catalitica in quanto i processi su cluster non sempre si allineano ai corrispondenti processi catalitici su superficie estesa e, al contrario, presentano una chimica da indagare caso per caso, nell'ambito di un dato metallo. Per questo motivo, è stata effettuata una mappatura di entrambi i meccanismi per la reazione HDO dell'isoeugenolo su Pt₁₀. In ciascun meccanismo, come illustrato dalla Fig. 2, la presenza di due gruppi ossigenati e l'ordine, così come la forma chimica, con cui la loro

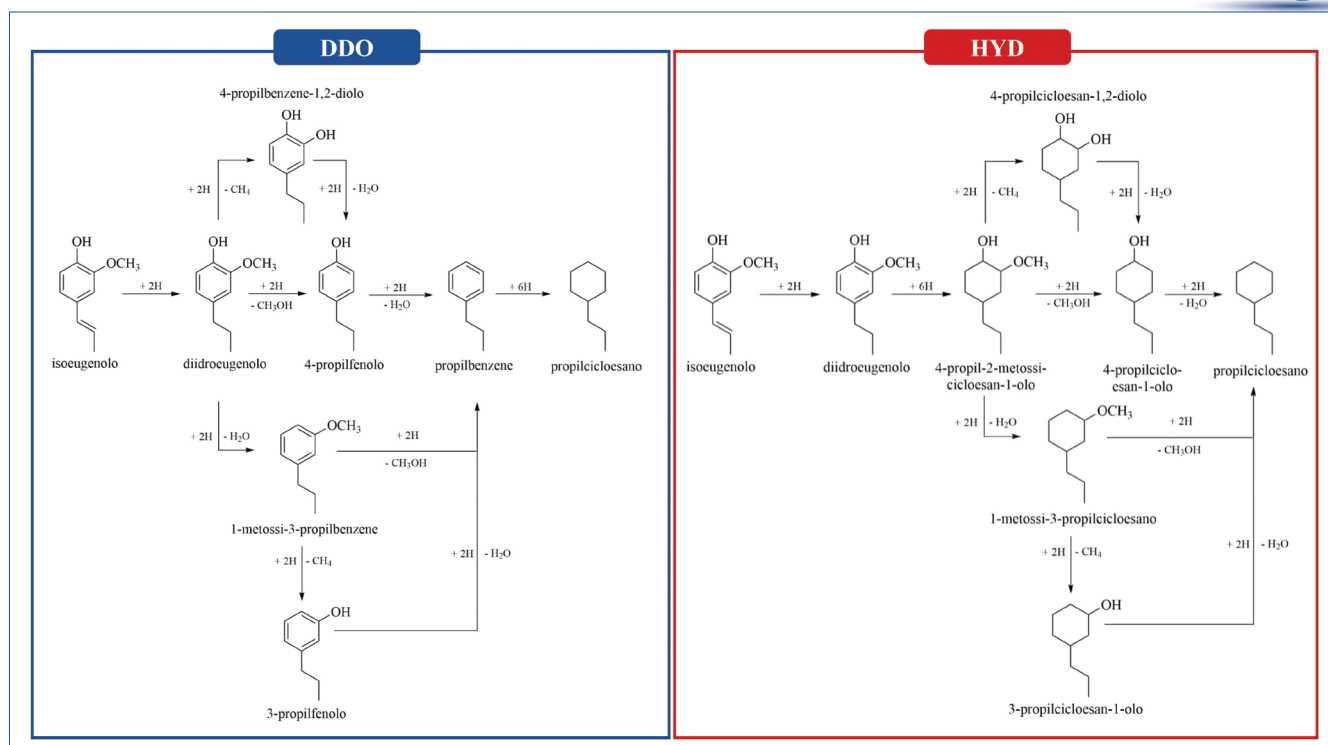


Fig. 2 - Meccanismo DDO e HYD per la conversione catalitica dell'isoeugenolo a propilcicloesano

rimozione dall'anello saturo (meccanismo HYD) o insaturo (meccanismo DDO) avviene, suggeriscono differenti percorsi di reazione per l'ottenimento del propilcicloesano. L'energetica dei quattro percorsi nei due meccanismi alternativi suggerisce, sulla base esclusiva delle barriere energetiche, che nei primi stadi elementari, in seguito alla formazione del diidroeuogenolo, non vi è alcuna predominanza di un meccanismo rispetto all'altro. Tuttavia, nel meccanismo HYD gli stadi di deossigenazione sembrerebbero più difficili, in quanto presentano barriere energetiche più elevate di circa 40-50 kJ mol⁻¹ rispetto ai corrispettivi stadi del meccanismo DDO. L'informazione DFT è stata usata per un'analisi microcinetica all'equilibrio che impiegava un nuovo approccio, *Simplified Christiansen Method* (SCM), ispirato allo schema algebrico di Christiansen, già applicato per analisi cinetiche di risultati catalitici sperimentali, e sviluppato dal gruppo CCCP dell'Università di Palermo. Usando come *input* i valori DFT delle barriere energetiche dirette ed inverse caratterizzanti la formazione delle diverse specie di superficie e l'energia di adsorbimento e desorbimento di reagenti e prodotti, l'approccio SCM ha restituito le costanti cinetiche dei diversi percorsi alle temperature selezionate. L'analisi ha quindi rivelato che le quattro vie di reazione nel meccanismo DDO sono significativamente più veloci delle corrispettive nel meccanismo HYD in

un range di temperatura 477-873 K. In particolare, all'interno del meccanismo DDO, il percorso che conduce al propilcicloesano attraverso il 4-propilfenolo è quello favorito. L'analisi SCM ha così permesso di concretizzare le preliminari indicazioni, ricavabili sulla base della valutazione dell'energetica dei processi di superficie, che identificavano il DDO come meccanismo più probabile per la reazione HDO dell'isoeugenolo su Pt₁₀.

Ringraziamenti

La natura della mia attività di ricerca si colloca nell'ambito delle tematiche promosse dal Gruppo della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale che ringrazio vivamente per il riconoscimento assegnatomi.

HDO of Isoeugenol on Platinum Cluster

The research activity related to the "Pier Luigi Nardio 2022 Prize" of the Theoretical and Computational Chemistry Division of the Italian Chemical Society involved the mechanistic investigation - using the methods of computational chemistry supported by kinetic analysis - of the isoeugenol hydrodeoxygenation, HDO, reaction on a platinum cluster, which is currently one of the most promising routes for obtaining biofuels.



Gennaro Durante
 Founder Forethinking Srl, Società Benefit
 Dipartimento di Chimica
 Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"

IL SISTEMA PRODUTTIVO E IL NON EQUILIBRIO DELLA SOSTENIBILITÀ

Cos'è la sostenibilità ambientale e come trasformare l'impresa e le sue routine in un'impresa innovativa in questa nuova realtà? La confusione è tanta e il rischio è rimanere impantanati in un dedalo di "etichette green" senza comprenderne gli straordinari scenari di sviluppo e progresso. La sostenibilità, invece, è un percorso di consapevolezza degli scenari e delle conoscenze necessarie per la transizione ecologica del nostro sistema economico e sociale, con la quale affrontare le sfide dell'innovazione.

Uno dei presupposti fondamentali della sostenibilità ambientale delle attività del sistema produttivo e di consumo deve fondarsi sulla caratteristica dell'auto-organizzazione; la nostra interferenza con la natura da qui in avanti deve essere un ciclo tecnico autoregolato da uno schema simile al "non equilibrio" della natura.

Per questo abbiamo bisogno di un ciclo tecnico di utilizzo, riuso e riciclo delle risorse, progettato con tutta l'intelligenza possibile, perché trovi la sua struttura autoregolante nei cardini di raccordo tra pubblico e privato e nella molteplicità degli operatori. Un sistema, dunque, pianificato per riutilizzare energia e materiali in successivi cicli produttivi, riducendo al massimo gli sprechi e i rifiuti; si avrà sempre bisogno di input di risorse dalla biosfera e si produrranno rifiuti verso la biosfera ma questi flussi possono essere armonizzati.

Il modello economico lineare, invece, "estrazione-uso-abbandono" si basa sull'accessibilità di grandi quantità di risorse ed energia ed è sempre meno adatto alla realtà in cui ci troviamo ad operare. Nel sistema lineare, le iniziative a sostegno dell'efficienza - che lavorano per la riduzione delle risorse e dell'energia fossile consumata per unità di produzione o addirittura con meccanismi di "compensazione" - possono ritardare la crisi del modello economico, ma non sono sufficienti a risolvere i problemi dati delle dinamiche della no-

stra biosfera e dalla consistenza finita degli stock. Si pone quindi come necessaria la transizione dal modello lineare ad un modello nuovo, che nella considerazione di tutte le fasi, dalla progettazione, alla produzione, al consumo, al fine vita di ogni prodotto, sappia cogliere ogni opportunità di limitare l'apporto di materia ed energia in ingresso e di minimizzare scarti e perdite, ponendo attenzione alla prevenzione delle emissioni ambientali ne-

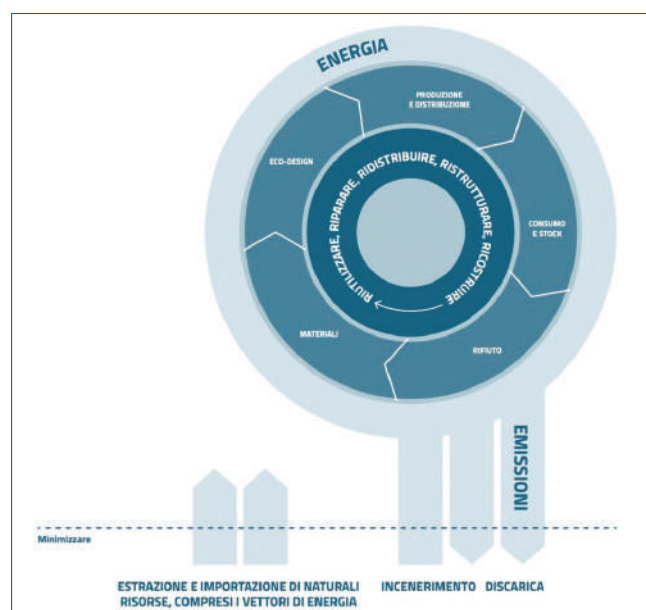


Fig. 1 - Ciclo virtuoso attività produttive (fonte: EEA, European Environment Agency)

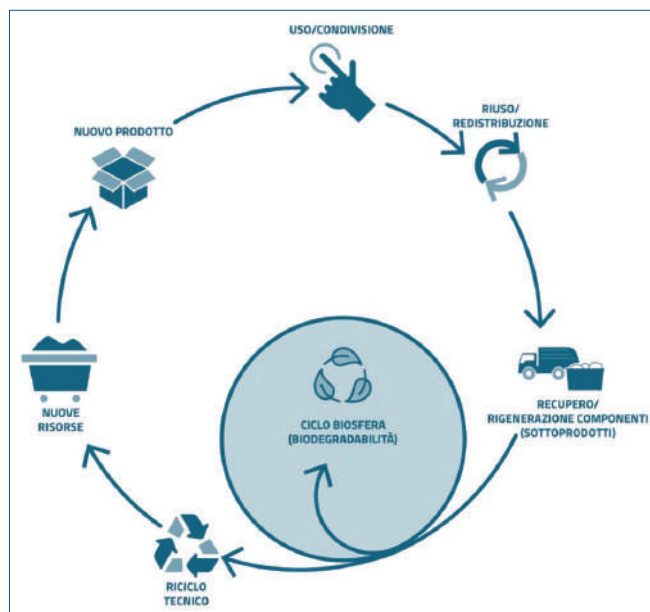


Fig. 2 - Ciclo tecnico delle attività economia circolare (fonte: Forethinking Srl SB)

gative (tra cui discarica e incenerimento) (Fig. 1). Quando è stato coniato il termine economia circolare non si intendeva un sistema economico e sociale basato sul sistema del “riciclo” e sul recupero energetico (inceneritori) per la riduzione dei rifiuti in discarica. Al contrario s’intendeva un sistema di utilizzo efficiente delle risorse scarse del nostro pianeta e, infine, un reale equilibrio realizzato con l’eco-progettazione che ha come obiettivo il riutilizzo dei materiali nel ciclo tecnico, ovvero nel ciclo biologico della biodegradabilità o compostabilità dei materiali stessi (Fig. 2).

I cicli tecnici o industriali comprendono:

- riuso;
- riciclo chimico: processi termici o chimici che consentono di riottenere le materie prime di partenza che possono essere riutilizzate nell’industria chimica;
- riciclo meccanico: processi meccanici che differenziano, sminuzzano, recuperano il materiale per essere riutilizzato in altri processi industriali.

I cicli biologici comprendono la biodegradabilità o la compostabilità:

- biodegradabilità: è la capacità delle sostanze e materiali, di essere mediante attività enzimatica di microrganismi. Una sostanza biodegradabile viene degradata in elementi più semplici che possono essere assorbiti nel terreno;

- compostabilità: un materiale è detto compostabile quando in seguito alla sua degradazione, naturale o industriale, si trasforma in compost; diventa nutriente per il terreno.

Nell’approccio circolare significa rivedere tutte le fasi della produzione e prestare attenzione all’intera filiera coinvolta nel ciclo produttivo. Quest’attenzione passa per il rispetto di alcuni principi di base:

1) *eco-progettazione*, cioè progettare i prodotti considerando l’intero ciclo di vita per minimizzarne gli impatti ambientali negativi. Per ottenere questo può essere utile pensare fin da subito al loro impiego a fine vita, quindi con caratteristiche che ne permetteranno la condivisione, il prolungamento della durata, il riuso, la ristrutturazione, lo smontaggio, il riciclo ed infine la rigenerazione;

2) *modularità e versatilità*, ossia dare priorità alla modularità, versatilità e adattabilità del prodotto affinché il suo uso si possa adattare al cambiamento delle condizioni;

3) *energie rinnovabili e approccio rigenerativo*, vale a dire affidarsi a energie prodotte da fonti rinnovabili favorendo l’abbandono del modello energetico fondato sulle fonti fossili. Pensare in maniera olistica, avendo attenzione all’intero sistema e considerando le relazioni causa-effetto tra le diverse componenti. I principi dell’economia circolare, però, da soli non bastano. I cicli biologici e tecnici sono destinati a collaborare e, utilizzati, coerentemente possono rappresentare soluzioni alternative e/o integrate per garantire la coesistenza del progresso economico e sociale con la natura. Questa collaborazione e integrazione possono raggiungersi solo attraverso una più profonda comprensione dei meccanismi di autoregolazione della natura stessa. In biologia l’autopoiesi rappresenta il primo meccanismo di apprendimento e autosostentamento che si complica evolvendosi in una rete di relazioni generative di simbiosi sino a comprendere tutti i processi metabolici della biosfera. Si tratta di una fitta rete di relazioni e processi che generano costantemente novità, rappresentando, quest’ultima, la chiave stessa dell’evoluzione. Ancora più sorprendente è apprendere che l’essenza di questo processo evolutivo in natura non sia la competizione ma la collaborazione.

La diversità e l’armonia, quindi, generano il progresso; questo deve essere il perno del non equilibrio dei

cicli tecnici integrati con quelli della natura. Non è possibile pensare che una tecnologia (per esempio gli inceneritori o una mega centrale di produzione di energia) possa rappresentare la soluzione, al contrario diverse tecnologie possono integrarsi tra loro e favorire la proliferazione di una fitta rete di relazioni generative. Siamo alla soglia di una nuova era che comprende nuovi sistemi che apprendono scambiandosi informazioni.

Da questo punto di vista siamo lontani dagli obiettivi che le stesse comunità internazionali si sono posti; uno dei problemi critici rimane, infatti, il sistema fallimentare del riciclo dei rifiuti. Quest'ultimo, sulla base di una promessa teorica, consente di continuare a produrre materiali inappropriati con l'inganno del riciclo. Di fatto i materiali non sono recuperati sia per problematiche di disassemblaggio, sia per la composizione chimica dei materiali stessi. Ancora oggi hanno il loro fine vita nelle discariche o negli inceneritori.

Un esempio di inadeguatezza del sistema del riciclo è dato dall'inquinamento del ciclo incontrollato della plastica. In relazione a quest'ultima, infatti, a dispetto delle potenzialità di recupero e riciclo è stato rilevato che solo il 14% è effettivamente raccolto per il riciclo, mentre la maggior parte di milioni di tonnellate prodotte annualmente è destinata a disperdersi nell'ambiente, nelle discariche e negli inceneritori, con tutte le conseguenti immissioni tossiche in quest'ultimo caso.

Ma come deve adeguarsi il sistema produttivo industriale?

I processi di sviluppo di nuovi prodotti o servizi delle aziende soffrono di routine e consuetudini; al contrario il nuovo paradigma di eco-progettazione impone l'integrazione di competenze di strategia, design industriale, chimica che rende tutti i vecchi processi di progettazione inadeguati alle nuove sfide di mercato. La strada consigliata è costruire un team interno all'azienda con persone fortemente motivate e curiose di scoprire nuovi sistemi, con l'integrazione di un gruppo di ricerca esterno composto da un mix di *strategist* (che possano rendere i progetti in ogni caso coerenti con i mercati di riferimento dell'azienda), chimici ed esperti di scienze ambientali, de-

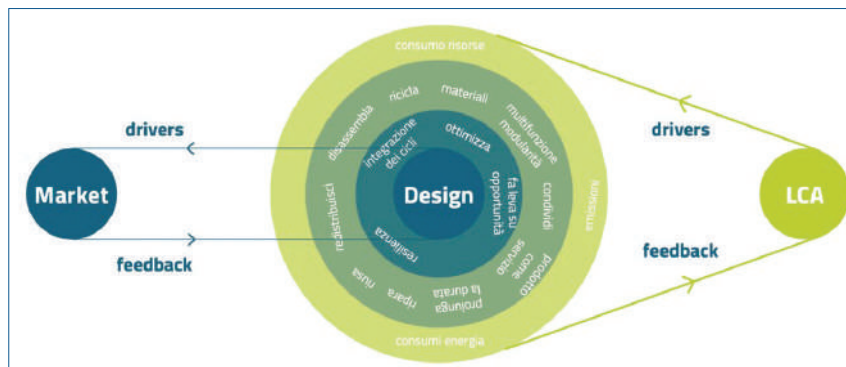


Fig. 3 - Metodo ForeThinking®
 (©Copyright 2019 Forethinking Srl SB. All Rights Reserved)

signer industriali per realizzare insieme al team interno nuovi prodotti o servizi eco-compatibili. Come si legge nel *Green Report 2021* di Unioncamere “nel periodo 2021-2025 il 38% del fabbisogno di professioni richiederà competenze green con importanza elevata (circa 1,3-1,4 milioni di occupati)” (<https://www.symbola.net/wp-content/uploads/2021/10/Presentazione-GreenItaly-2021.pdf>).

Il Metodo ForeThinking®, oltre ad offrire un impulso per una nuova strategia d'innovazione per l'eco-sostenibilità è un esempio di sintesi delle nuove conoscenze per lo sviluppo di questo processo di sperimentazione e riprogettazione: focus su opportunità di innovazione e sviluppo di nuovi prodotti ecosostenibili, analisi degli aspetti ambientali critici per la riprogettazione dei prodotti/servizi (Hot-spots Life Cycle Assessment), eco-design assistito da modello parametrico LCA e screening chimico/strutturale dei materiali, ricerca di nuovi materiali, finanza per l'innovazione. Tutte attività che hanno un diretto effetto sulle possibilità delle imprese di realizzare concreti vantaggi competitivi nell'ambito del nuovo paradigma economico e sociale (Fig. 3). L'analisi del ciclo di vita (LCA) è un metodo di valutazione (definito nello standard ISO 14040 environmental management - life cycle assessment) per determinare l'impronta ambientale di prodotti o servizi durante tutto il loro ciclo di vita, dall'estrazione delle materie prime, ai processi di trasformazione dei semilavorati, al trasporto, alla distribuzione, al consumo ed al fine vita del prodotto/servizio stesso. Il Life cycle thinking, introdotto nel Metodo ForeThinking®, elabora feedback di carattere ambientali per una nuova concezione di eco-progettazione valorizzando lo strumento dell'LCA come uno stru-

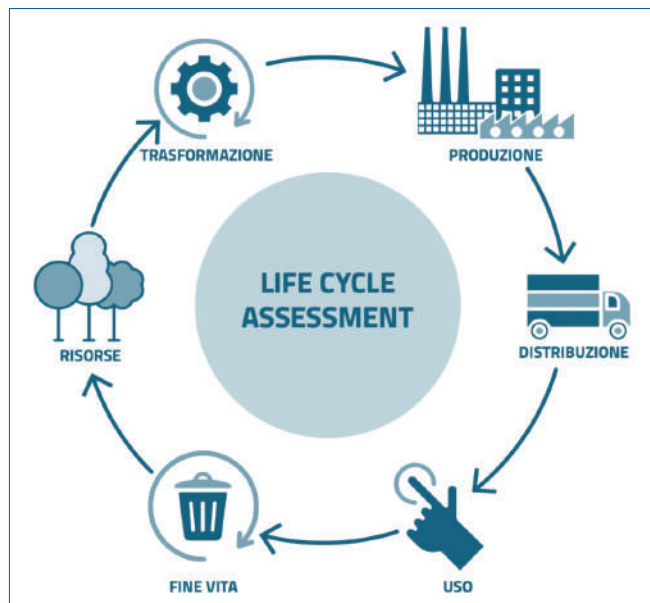


Fig. 4 - Life Cycle Assessment

mento “parametrico” per realizzare una strategia proattiva di innovazione (Fig. 4).

Lo studio LCA del prodotto o servizio è un’attività virtuosa realizzabile in tutti i settori ed è un grado di conoscenza avanzata che consente di valutare, in modo ampio e obiettivo, il reale contributo di un sistema di produzione, prodotto o servizio in relazione agli aspetti ambientali, senza criminalizzare una o l’altra soluzione o materiali sulla base di giudizi sommari. Una delle evidenze più frequenti nello studio LCA applicato a diversi settori del made in Italy è l’impatto dello spreco dei materiali, in minima parte dovuto agli scarti di lavorazione, prevalentemente dovuto all’assenza di una progettazione del fine vita del prodotto o del sistema proposto (Fig. 5).

I materiali, quindi, non solo l’energia, rappresentano una delle sfide più importanti per armonizzare il ciclo tecnico dell’attività produttiva con l’ambiente. Per questa sfida uno degli alleati più importanti è proprio la chimica. La ricerca Forethinking, in collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell’Università di Bari, ha realizzato un protocollo di screening dei materiali, comprendendo le informazioni sulle componenti chimiche indicate come pericolose dalle normative Reach e, nel caso delle componenti maggiorita-

rie, l’analisi di queste ultime, anche se non riconosciute come pericolose. Delle componenti chimiche dei materiali analizzati è valutata la struttura, l’origine (fossile o rinnovabile), il metodo di sintesi (nel caso in cui è dichiarato o è noto) e gli eventuali pericoli ambientali. Al termine della valutazione delle componenti chimiche del materiale si valuta quest’ultimo nella sua totalità, facendo riferimento a riuso, riciclo e biodegradabilità e alla possibilità di inserirlo all’interno del ciclo tecnico o del ciclo biologico. È importante sottolineare la differenza fra le sezioni riuso e recupero: nella sezione riuso si considera l’opzione di impiegare il materiale in un’altra applicazione senza la necessità che questo subisca trattamenti o modifiche consistenti; nella sezione recupero, invece, si valutano metodologie alternative di riciclo (meccanico o chimico), ovvero di smaltimento come il recupero energetico, accertandosi che durante il processo di combustione non si generino fumi tossici o dannosi per l’ambiente. Nel ciclo biologico si valuta, invece, la biodegradabilità del prodotto. Da queste valutazioni emerge spesso la necessità di considerare materiali alternativi ovvero la ricerca di nuovi materiali e la collaborazione con il mondo della ricerca è una delle attività strategiche più importanti. In conclusione, la complessità delle aziende è aumentata sia nella dimensione della progettazione che in quella di approvvigionamenti e rinnovamento delle filiere; i percorsi dell’innovazione e della ricerca di nuovi vantaggi competitivi, non possono prescindere da valutazioni su base nuove conoscenze e trend di mercato sempre più

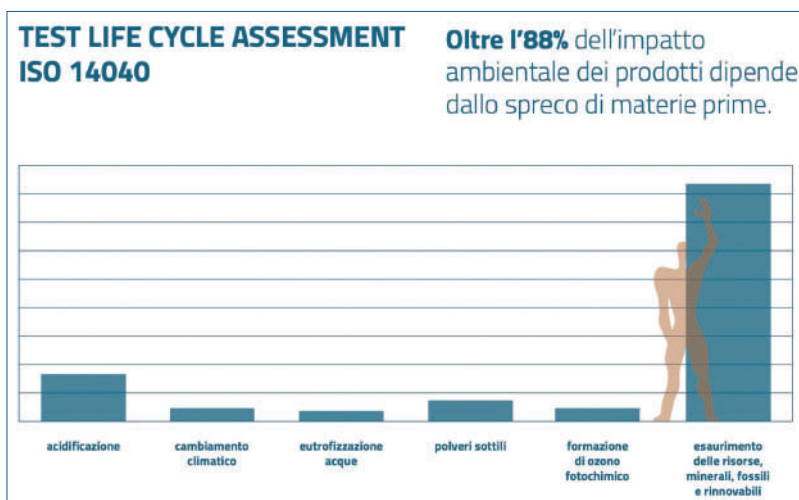


Fig. 5 - Studio LCA settore manifatturiero (fonte: Forethinking Srl SB, 2019)

convergenti sui temi della sostenibilità ambientale. Per questo motivo, non saranno sufficienti i rapporti di responsabilità d'impresa della nuova direttiva CSRD, *corporate sustainability reporting directive* (ESG, SDG's) o le certificazioni Ecolabel di prodotti, il più delle volte mera conformità a norme e sistemi ormai superati. In questo scenario, confusione e greenwashing sono il più grande pericolo delle imprese, rischiando l'obsolescenza dei prodotti e dei servizi. Non sarà sufficiente neanche lo status di *benefit company* se quest'ultimo non è realmente definito ed integrato con lo scopo "core" dell'azienda stessa. Tutti questi meccanismi di "compliance" messi insieme non garantiscono l'obiettivo primo della creazione di valore per i consumatori e progresso della società del futuro con nuove esigenze di equilibrio delle risorse del nostro pianeta.

La sostenibilità, invece, deve essere una strategia, un progetto di innovazione per restituire ai "nuovi" consumatori qualcosa di tangibile; se non c'è questo "contenuto" nei programmi per la sostenibilità, le imprese avranno solo consumato inutilmente risorse finanziarie per raccontare o illudere temporaneamente tutti sul roseo futuro dell'azienda stessa, sino ad autocompiacersi così profondamente da diventare miopi rispetto alle nuove competenze che cambieranno il mondo.

La quarta rivoluzione industriale non è data solo dal progresso dell'intelligenza artificiale (IA), dalla robotica o dall'Internet delle Cose (IoT), dalla chimica verde, quanto dalla collaborazione di queste conoscenze verso un obiettivo molto più grande: la coesistenza con la natura e l'eliminazione degli sprechi. La migliore garanzia per il successo di questo processo evolutivo, proprio per favorire l'autogenerazione a tutti i livelli, è la compartecipazione di tanti, diversi, piccoli e grandi operatori. Questa rete deve essere completamente costruita e siamo solo all'inizio.

BIBLIOGRAFIA

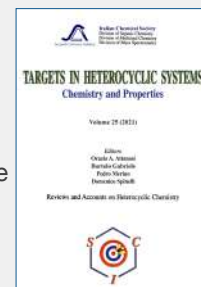
- [1] J.M. Benyus, *Biomimicry*, HarperCollins Books, Australia, 1997.
- [2] F. Capra, *La rete della vita*, Doubleday Anchor-Book, NY, 1996.
- [3] R. Carson, *Silent spring*, Houghton Mifflin, Boston, US, 1962.
- [4] K. Raworth, *Doughnut Economics*, Random House Business Books (London), 2017.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 25

È disponibile il 25° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

http://www.soc.chim.it/libri_collane/thc/vol_25_2021



Sono disponibili anche i volumi 1-24 della serie.

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

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

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

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

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

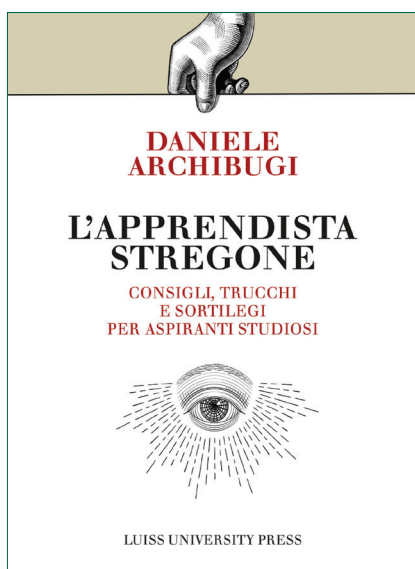
Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it

L'APPRENDISTA STREGONE Consigli, trucchi e sortilegi per aspiranti studiosi

di D. Archibugi

Luiss University Press, Roma, 2021

Pag. 216, brossura, 15,00 euro



Anche se in ritardo rispetto all'uscita in libreria, può essere utile parlare di questo libro dato che gli argomenti trattati sono sempre attuali ed è probabile che gli aspiranti ricercatori che ci seguono si siano posti più volte le domande cui Archibugi tenta di rispondere. Lo fa senza la presunzione di essere ascoltato e l'ambizione di risolvere problemi complessi, citando ironicamente il suo Maestro e amico Federico Caffè che nell'elargirgli i suoi consigli ripeteva, quasi fosse una formula magica, che "a lavar la testa all'asino si perde la spazzola e il sapone". Come l'Autore, anche chi scrive ha alle spalle una lunga frequentazione della comunità accademica e oltre a ricevere tanti consigli, spesso non richiesti, ne ha forniti a studenti e giovani colleghi che spesso lo ascoltavano solo per dovere di cortesia. In fondo però è meglio così; ciascuno di noi infatti ha il diritto di provarci da solo. Con questo non voglio dire che sia un libro inutile, tutt'altro! Vuole informare gli aspiranti studiosi sulle regole implicite ed esplicite della comunità accademica, insomma è una sorta di 'manuale' di istruzioni frutto dell'esperienza. L'A. è dirigente del CNR e Professor of Innovation, Governance and Public Policy all'Università di Londra, Birkbeck College. Ha insegnato in varie Università straniere e presso il CNR e ha organizzato due corsi nel 2010 e 2013, intitolati *Metodi e obiettivi dell'attività di ricerca. Consigli ai giovani ricercatori*. Il libro consta di una ventina di capitoli, corredati di figure e tabelle, con una

bibliografia comprendente una settantina di riferimenti. Dopo un rapido sguardo alla situazione italiana, comincia con un paio di domanda insidiose. Si chiede se vale la pena di fare lo studioso e chi sono gli studiosi. Parlando dell'Italia elenca tre disfunzioni principali: si va dal ritardo del sistema accademico nell'adeguarsi agli standard internazionali svincolandosi dai retaggi feudali (gustoso l'aneddoto che riguarda Modigliani), al fatto che le università e gli enti di ricerca siano soggetti alle procedure farraginose dell'amministrazione statale, per concludere con la penuria di posti disponibili, sia nel pubblico che nel privato. Per quanto riguarda invece la prima domanda, riporta in auge un termine in disuso, ossia 'vocazione', ricordando che la possibilità di svilupparla e di conseguire dei risultati dipende anche dalla capacità dell'individuo di inserirsi in un contesto culturale, sociale ed economico. A proposito della seconda domanda, risponde che l'impervia via della carriera del ricercatore dovrebbe essere scelta prima di tutto perché assicura *il libero pensiero*. Scrive: 'fare lo studioso garantisce (o forse *dovrebbe* garantire) una libertà selvaggia non solo di pensare, ma anche di poter dire liberamente che cosa si è pensato'. L'altra faccia della medaglia ci mostra invece qualcosa che può contribuire a rendere meno idilliaca la vita del ricercatore. Tra le comunità professionali, quella accademica è probabilmente quella con la più alta litigiosità e comprende persone vanitose ed irascibili. Non solo in Italia ma in tutto il mondo ci sono colleghi che si detestano dopo essere stati amiconi per anni e anni, mentre in molti altri casi 'i colleghi si sopportano appena, senza che siano note le ragioni di tanta insofferenza'. La sempreverde rivalità accademica contribuisce e ci sarebbe da riflettere su tutto ciò, ma in fondo, se è acqua passata, che importa? Il libro continua con una serie di capitoli che invitano l'aspirante ricercatore a identificare le proprie competenze, scegliere bene il mentore, perfezionare i propri studi, preparare lettere di referenza, rapportarsi con le riviste scientifiche, pubblicare un libro ecc. L'A. si confronta anche con l'annoso tema della valutazione della ricerca. Ricorda che quando si parla con colleghi stranieri è difficile spiegare loro che una grande quantità di concorsi accademici nostrani finiscono in tribunale. Lascio ai lettori gli approfondimenti che seguono, facilmente prevedibili. Colpisce che l'A. nel suo 'Commiato' si scusi nel caso avesse dato l'impressione di invitare all'insubordinazione contro le prassi baronali, l'insensatezza burocratica e la perenne penuria di soldi. Ci tiene a precisare che non c'è una via maestra da seguire e che il mestiere dello studioso dovrebbe essere guidato prima di tutto dalla passione. Per quel poco che vale, anche l'A. questa recensione lo conferma.

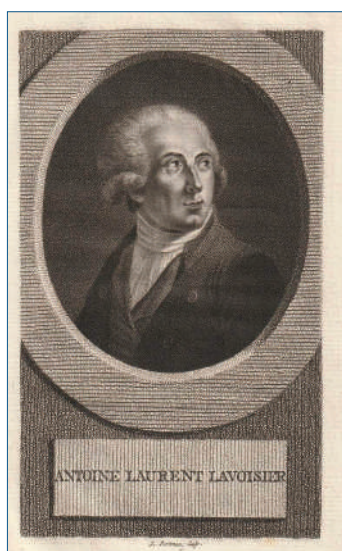
Marco Taddia



Marco Taddia
Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
marco.taddia@unibo.it

UN MANOSCRITTO DI ANTOINE L. LAVOISIER SUGLI IMPIEGHI DEL CARBONE

Lavoisier scrisse ‘Sur le charbon’ (1793) per un Dizionario di Artiglieria che non venne mai pubblicato ma il mémoire trovò posto nella raccolta delle Opere curata da Édouard Grimaux, pubblicata a cura del Ministro dell’Istruzione Pubblica e uscita a Parigi nel 1842. Dal contenuto emerge, tra l’altro, la competenza dell’Autore acquisita all’Arsenale come Régisseur Général delle Polveriere Reali.



Antoine-Laurent Lavoisier
(1743-1794)

Insieme a Dmitrij Iva-novič Mendeleev (1834-1907), il cui nome è legato alla tavola periodica degli elementi, si può affermare, senza tema di smentita, che Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) sia tuttora il chimico più noto al grande pubblico. Oltre all’indiscussa fama scientifica e alle opere, come il *Traité Élémentaire de Chimie* (1789), che sancirono idee, concetti e regole alla base della cosiddetta ‘Rivoluzione Chimica’, concorrono alla sua notorietà altre ragioni, non ultima la tragica fine sotto la lama della ghigliottina. In questo lavoro, dopo alcuni cenni biografici, si parlerà di uno dei suoi ultimi scritti intitolato ‘*Sur le charbon*’, inserito nel quinto volume delle *Oeuvres*, quelle inerenti la produzione del salnitro e l’Amministrazione delle Polveriere Reali [1]. Seguirà un breve resoconto sull’esperienza dell’Autore nel campo delle polveri da sparo, anche per spiegare i motivi che lo portarono ad evidenziare nel manoscritto tale applicazione del carbone.

Antoine Laurent Lavoisier, breve biografia

Le notizie che seguono, raccolte da varie fonti e controllate, sono state ricavate dall’articolo di W.A. Smeaton [2] che, in apertura, passa in rassegna le principali biografie di Lavoisier a partire da quella



Fig. 1 - Veduta dell’Arsenale di Parigi di Charles Ransonnette (1848)



Fig. 2 - Lapide che ricorda la permanenza di Lavoisier all’arsenale



‘standard’ e autorevole di Douglas McKie [3], uno dei tre fondatori-editor degli *Annals of Science*, pubblicata nel 1952.

Lavoisier nacque a Parigi il 26 agosto 1743 e all’età di undici anni fu iscritto dal padre al *Collège Mazarin* dove, a partire dal settimo anno, ebbe la possibilità di seguire corsi di materie scientifiche. Intanto si era iscritto anche alla Sorbona per conseguire la laurea in giurisprudenza, che ottenne nel 1763. Studiò matematica ed astronomia fra il 1760 e 1761, sotto la guida dell’astronomo Nicolas-Louis de Lacaille (1713-1762) poi, nel 1762-63, o forse 1763-64 [2], seguì le lezioni di chimica di Guillaume François Rouelle (1703-1770). Più tardi lo ritroviamo impegnato per un lungo periodo in ricerche geologiche insieme

a Jean Étienne Guettard e Bernard de Jessieu [4] e, successivamente, in altre di tipo biologico dirette a confermare alcuni risultati di Spallanzani (1768). Nel maggio del 1768 venne nominato membro aggiunto dell’*Académie de Sciences*. La laurea in legge gli consentì poi di accettare un posto nella cosiddetta *Ferme Generale* (appalto generale delle imposte indirette), dove rimase per venticinque anni, divenendo in breve uno dei *Fermier Général*. Nel 1771 sposò la quattordicenne Marie Anne Pierrette Paulze che in seguito collaborerà con lui alle ricerche di laboratorio. Quattro anni dopo entrerà a far parte dell’Amministrazione delle Polveriere Reali, che gli consentirà di disporre fino al 1792 di un laboratorio di prim’ordine e di un appartamento presso l’Arsenale [5] (Fig. 1 e 2). Qui condusse gli esperimenti scientifici sui fluidi elastici, in particolare l’ossigeno (<https://www.indiscreto.org/come-lossigeno-cambio-il-mondo/>), la respirazione [5] e la composizione dell’acqua che lo portarono a negare l’esistenza del flogisto, tramite i *Mémoires* per l’*Académie* che gli procurarono la fama. Frutto delle sue scoperte e osservazioni furono in un primo tempo gli *Opuscules* (Fig. 3), sottoposti all’approvazione dell’*Académie* nel dicembre 1773. Ricordiamo qui che la prima versione integrale italiana di tale opera è disponibile da pochi anni [6]. Fra il 1783 e il 1785 (con Meusnier) compì le ricerche

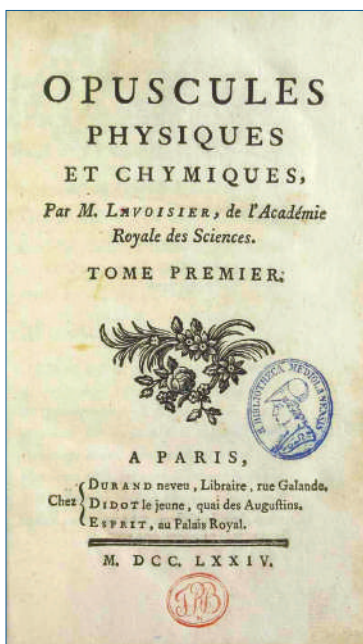


Fig. 3 - Gli ‘Opuscules’ di Lavoisier, prima edizione 1773

sull’acqua che consolidarono definitivamente la teoria antiflogistica, alla base del già menzionato *Traité*. La collaborazione con Laplace, basata sull’impiego del calorimetro e iniziata nei primi anni ‘80, condusse all’importante *Mémoire sur la Chaleur* (1784). A seguito della Rivoluzione del 1789 la popolarità di Lavoisier declinò rapidamente, benché lui l’avesse appoggiata fin dall’inizio. Influiro in tal senso le sue posizioni di esattore delle imposte e di amministratore delle polveri. Nell’agosto 1793 l’*Académie* venne soppressa e Lavoisier, insieme ad altri, fu accolto nel *Lycée des Arts*. Egli faceva parte dal 1785 anche del *Lycée* (da non confondersi con il precedente) dal quale i ‘contro-rivoluzionari’ furono espulsi per ordine del governo.

L’espulsione di Lavoisier dal *Lycée* ne precedette l’arresto il 28 novembre 1793 (Fig. 4). Nel maggio successivo fu decretata la morte degli esattori e la sentenza fu eseguita l’8 maggio 1794.

Su Lavoisier circolano parecchie idee imprecise e luoghi comuni, ad esempio che sia stato il primo ad introdurre in chimica metodi quantitativi, oppure il concetto di ‘elemento’. Invece va considerato il primo grande chimico-fisico, fondatore della scienza termochimica e, con Guyton de Morveau ed altri, il riformatore della nomenclatura chimica (1787) [7], oltreché il compilatore della prima lista degli elementi.



Fig. 4 - L’arresto di Lavoisier (Ludwig von Langenmantel, 1876)

Il manoscritto sul carbone

È un autografo datato 1793, quindi redatto poco prima della morte dell'A. e doveva costituire, al pari di *Détonation*, la voce di un dizionario, il *Dictionnaire d'artillerie de l'Encyclopédie méthodique*, la cui redazione era affidata a De Pommereul. Il *Dictionnaire* non è mai stato pubblicato ma 'Sur le charbon' è giunto a noi tramite le citate *Oeuvres*, Vol. V [1]. Non era certamente la prima volta che Lavoisier si occupava del carbone, come dimostrano le numerose voci che compaiono nel Panopticon Lavoisier [8] ma probabilmente non con l'intento applicativo con il quale redasse questo manoscritto.

Consta di una decina di pagine che si aprono con una breve introduzione, dove l'A. precisa che per carbone s'intende la sostanza combustibile nera che rimane come residuo della distillazione del legno, oppure in seguito all'arresto della combustione per sottrazione dell'aria fornita inizialmente. Le prime cinque pagine comprendono due paragrafi: prima si parla del carbone dal punto di vista chimico poi si prosegue trattando dei suoi usi nelle cosiddette 'arti economiche'. Il resto parla del carbone come ingrediente che entra nella composizione della 'polvere', sottinteso polvere da sparo, notoriamente costituita da una miscela di nitrato di potassio, zolfo e appunto carbone di legno, in proporzioni varie.

Nel primo paragrafo l'A. ci tiene a ricordare che all'inizio del Settecento i chimici ritenevano che il carbone fosse composto da flogisto e terra. Dato che del primo avevano un'idea piuttosto vaga, questa poteva adattarsi anche al carbone. Le esperienze moderne avevano chiarito che si trattava invece di uno dei principi dei corpi (per noi elementi) che entrava in diverse combinazioni dei tre regni della natura e, aggiungiamo, che lo stesso Lavoisier ed altri avevano dimostrato trovarsi anche sotto forma di diamante [9]. Poiché, secondo Lavoisier, nessun chimico aveva fino ad allora trattato l'argomento 'carbone' da questo punto di vista, egli aveva

deciso di presentare i risultati di esperienze che potevano giustificare tale affermazione. Comincia allora descrivendo la combustione completa del carbone di legno, contenuto sotto una campana di cristallo, in presenza di aria 'vitale', ed effettuata per mezzo una lente. Aveva trovato che bruciando 24 grani di carbone il peso dell'aria aumentava esattamente della stessa quantità e concludeva che la combustione era una vera combinazione tra carbone e aria vitale. Tra l'altro, ancora una volta, poteva affermare che 'nulla si distrugge in natura'. Citando altre esperienze più complesse e sempre appoggiandosi a dati numerici che coinvolgevano il bilancio di formazione dell'aria fissa, cioè del diossido di carbonio prodotto dalla combustione, definisce la combustione del carbone analoga a quella dello zolfo che produceva 'acido solforoso' e 'acido vitriolico'. Tralasciando volutamente altre considerazioni sul ciclo del carbonio tra i regni della natura, di cui oggi è considerato una sorta di anticipatore [10], qui, per non andare fuori tema, Lavoisier si affretta a sottolineare la natura del carbone come costituente dell'aria fissa, sia per la sua importanza nella detonazione del nitro (nitrato di potassio), sia per gli effetti sulle polveri. A questo punto, per chiarezza, e non confondere il termine 'carbone' con 'carbonio', è utile ricordare fin da ora che l'elemento carbonio fece la comparsa con

il nome francese 'carbone' al posto del vecchio 'charbon pur' nel 'Méthode de Nomenclature Chimique' (1787).

Il paragrafo che segue tratta del carbone come uno dei principali combustibili per alimentare il fuoco e, senza addentrarsi nei metodi di produzione, l'A. si preoccupa piuttosto di giustificare i prezzi con cui apparivano sul mercato combustibili di origine differente. La fonte dei risultati delle esperienze intraprese dagli ingegneri delle polveri, per stabilire, su richiesta governativa, la 'quantità' di calore' che ciascun combustibile in uso a Parigi era in grado di fornire, sono i *Mémoires de l'Académie* (1783). Dopo aver

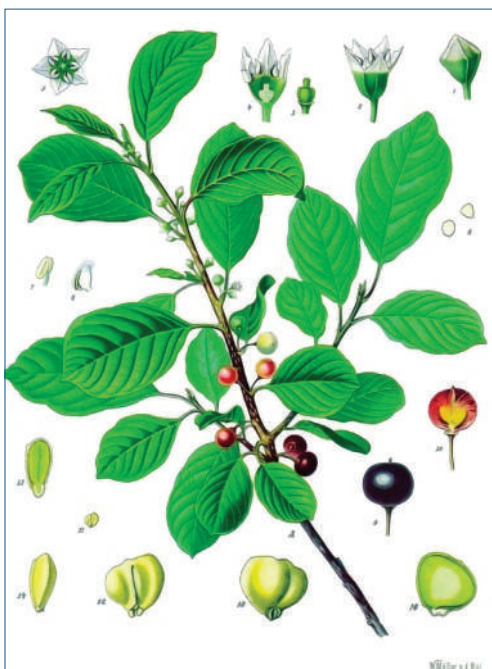


Fig. 5 - Un arbusto di 'bourdaine' o frangola

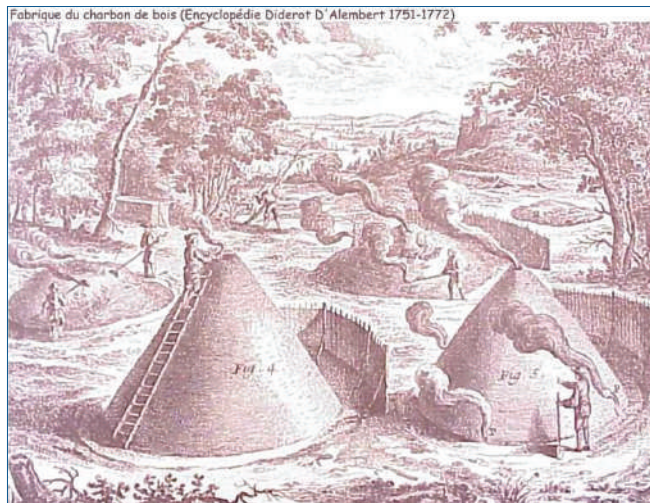


Fig. 6 - Preparazione del carbone di legna nell'*Encyclopédie*

descritto l'apparato sperimentale e il procedimento per evaporare una data massa di acqua, Lavoisier riporta il confronto tra i risultati ottenuti per i seguenti combustibili: carbon fossile, coke, carbone di legna misto, legna da ardere, torba di Villeroy e carbone di torba. Per evaporare 2.800 litri di acqua quello tra loro che, in termini di peso, era richiesto in minore quantità era il carbone di legna mentre, in volume, vinceva il carbon fossile.

Il paragrafo che segue tratta del carbone come ingrediente delle polveri da sparo. Qui la sua competenza in materia traspare con evidenza, dato che si occupava della gestione delle polveri dal 1775. Ricordando innanzitutto che il legno, quando viene convertito in carbone tramite distillazione a secco, perde i 4/5 del suo peso, l'A. si dilunga nella descrizione del procedimento e dei prodotti (oli, acidi e sostanze volatili) che si liberano. Precisa poi che il tipo di legno preferibile è quello di un arbusto noto come '*bourdaine*' (in italiano frangola) (Fig. 5) e spiega che i carbonai, dopo aver levato la corteccia, lo pongono in buche preparate a tale scopo poi lo bruciano fino a ridurlo a carbone, estinguono il fuoco e ricoprono il tutto con zolle erbose. Di tale procedimento esistevano delle varianti, come documentato dall'*Encyclopedie di Diderot* (Fig. 6). Un altro procedimento più 'pulito', prosegue Lavoisier, si adotta in alcune fabbriche dotate di forni in mattoni (Fig. 7) ed era preferito, precisa l'A. per la polvere specificatamente destinata al Re. Il carbone così preparato, mette in guardia l'A., si infiamma facilmente, può provocare incidenti specialmente nei mulini che lo macinano e spiega

diffusamente quali precauzioni sono consigliate per lavorare in sicurezza. A proposito di incidenti, ricorda quelli piuttosto frequenti a Saint-Joseph di Essonnes, da ascrivere probabilmente a tale causa. L'ultima parte del paragrafo è dedicata alle impurezze (sali e terre) che può contenere il carbone e si ritrovano nelle ceneri, influenzando la qualità del prodotto finale. A tal fine, scrive che si sono cercate alternative alla *bourdaine*, come ad esempio il *saule* (salice) ma un'ordinanza del Re (4 aprile 1686) aveva stabilito di utilizzare solamente la *bourdaine*. Purtroppo si trattava di una pianta rara, specialmente in talune province, per cui il discorso rimaneva aperto, mentre c'erano scienziati come il conte d'Arcy e Beaumé che insistevano sul fatto che c'erano legni egualmente adatti allo scopo. Il manoscritto presenta poi una tabella, lasciata in bianco, nella quale andrebbero riportati i valori delle ceneri ricavati dalla combustione di legni diversi.

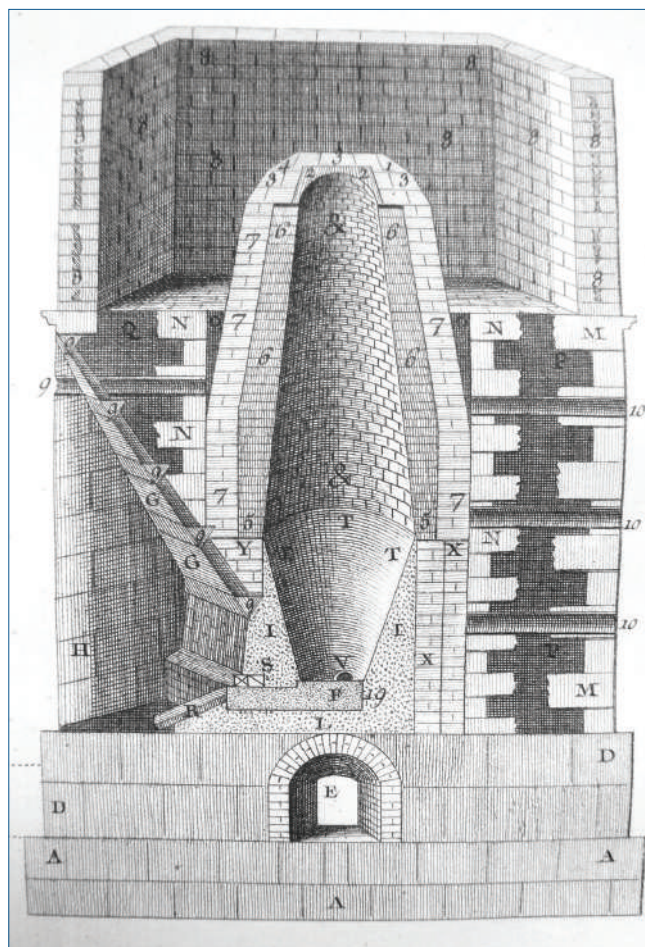


Fig. 7 - Forno in mattoni per produrre il carbone

In conclusione, secondo l'A., i tempi non erano maturi per proporre un ritiro dell'ordinanza reale, tanto più che nelle ceneri poteva esserci della *plombagine* (grafite impura) che poteva compattare il carbone e comprometterne la combustione. In conclusione restava comunque difficoltoso, dal punto di vista chimico, stabilirne la concentrazione quindi, in attesa di saperne di più, meglio aspettare i risultati di ulteriori indagini affidate alla direzione di Le Tort, uno dei *régisseurs* che a Essonnes si occupava delle polveri da caccia del Re.

Lavoisier, Amministratore delle Polveriere Reali

C'è più di un resoconto su questo incarico di Lavoisier [11-13] e quelli di Scheler [11] e Bret [13] si distinguono per completezza di informazioni. La gestione delle polveri e del salnitro nella Francia del Settecento costituiva un affare di rilevanza economica considerevole, affidata ad un'apposita Compagnia finanziaria (*Ferme de Poudres*), che venne accusata di tollerare frodi di vario genere e di fornire merci di scarsa qualità. Con l'arrivo di Turgot al Ministero, vennero presi provvedimenti immediati: la Compagnia fu trasformata in *Régie des Poudres* (Amministrazione delle Polveriere Reali) a partire dal 1° luglio 1775 e posta sotto la giurisdizione di un Comitato di quattro membri, comprendente Lavoisier, Le Fauchaux, Clouet, Barbare de Glatigny, presto sostituito da un figlio di Le Fauchaux. Costoro ebbero subito l'incarico di 'esplorare' la situazione e rimettere in ordine i conti. Intanto Lavoisier s'installò nell'Arsenale, anzi nel Piccolo Arsenale, dove trascorse sedici anni a partire dal 1776 [5]. Quando i nuovi amministratori entrarono in carica dovettero confrontarsi con frodi, traffici clandestini, corruzione ed emanare prontamente norme disciplinari correttive. Nel periodo 1775-1791 Lavoisier svolse egregiamente il suo compito manageriale e redasse vari documenti, anche di tipo tecnico per migliorare la produzione [14], avvalendosi delle sue competenze chimiche. Si deve alla mano di Lavoisier, che manteneva l'incarico di esattore delle imposte, l'*Instruction pour la Ferme général* che si occupava anche degli



Fig. 8 - Gioan Ignazio Molina (1740-1829)

addetti alle polveri e dei loro misfatti. I principali collaboratori dei dirigenti erano i commissari alle polveri, circa una quarantina, che facevano da tramite tra i capi e le province francesi.

Il confronto con un'altra memoria sull'argomento

Può essere interessante richiamare qui la memoria 'Sul carbone' del gesuita-scienziato cileno Gioan-Ignazio Molina (Talca, 1740 - Bologna, 1829) (Fig. 8), giunto in Italia nel 1769 e dal 1812 insegnante di Scienze Naturali all'Università di Bologna. La memoria venne letta all'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, cui

Molina apparteneva dal 1802, e venne pubblicata nel 1822 [15]. Del suo A. e del contenuto della memoria si è parlato diffusamente altrove [16]. Qui basterà ricordare che, rispetto a Lavoisier, Molina faceva ricorso ad una classificazione piuttosto imprecisa e confusa dei quattro diversi stati o forme in cui si poteva presentare il 'carbone':

1. Ossido carbonioso, ovvero carbone comune di legno
2. Carbone di terra o carbon fossile
3. Carbonio, ovvero carbone puro
4. Carbonio saturato di ossigeno e sublimato dal calore, chiamato 'gaz' acido carbonico.

A titolo di curiosità, notiamo che Molina si tratteneva anche sugli usi antisettici del carbone di legno, sul suo impiego come purificante delle acque e sulla stabilità chimica che lo rendeva idoneo a diverse applicazioni. I principali impieghi da lui citati: combustibile nella produzione di vapore per macchine idrauliche e navi, oltre alla produzione di gas illuminante. Parlava anche delle miniere di carbon fossile e delle sorgenti di 'olio di sasso' ossia di petrolio, derivato secondo lui dalla distillazione del carbone ad opera del calore sotterraneo, e indice della prossimità delle suddette miniere. Molina dimostrava di conoscere le ricerche di Guyton de Morveau sul diamante, quelle di Thomas Henry sui processi fermentativi e quelle di Hales e Black sull'aria fissa. Mancava del tutto un accenno all'impiego come componente della polvere da sparo che a Lavoisier, viceversa, stava a cuore. Insomma possiamo concludere che il nostro gesuita,



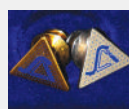
bolognese acquisito, era giustamente più preoccupato di mettere in risalto i vantaggi del carbone nella vita di tutti i giorni delle persone comuni piuttosto che come componente di esplosivi per la caccia dei Re e, purtroppo, anche per i cannoni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.L. Lavoisier, Sur le charbon, in É. Grimaux (a cura di) *Oeuvres de Lavoisier*, Paris, Imprimerie Nationales, 1892, **5**, p. 301
- [2] W.A. Smeaton, *Hist. of Science*, **2**(1), 51.
- [3] D. McKie, Antoine Lavoisier, scientist, economist, social reformer, London and New York, 1952, ristampa, New York, 1962.
- [4] J. Guettard, A.L. Lavoisier, Description de deux mines, 1777, in *Corpus Etampois*, 2002, <http://www.corpusetampois.com/cse-18-guettard2mines.html>.
- [5] M. Beretta, P. Brenni, The Arsenal of Eighteenth-Century Chemistry: The Laboratories of Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), Nuncius Series, vol. 10, Brill, Leiden, 2022.
- [6] A.L. Lavoisier, Opuscoli Fisici e Chimici, a cura di M. Ciardi, M. Taddia, Bononia University Press, Bologna, 2005.
- [7] G. De Morveau, A.L. Lavoisier, C.L. Berthollet, A.F. De Fourcroy, *Méthode de nomenclature chimique*, Paris, Chez Chucet, 1787, p. 117.
- [8] <https://www.museogalileo.it/it/biblioteca-e-istituto-di-ricerca/progetti/banche-dati-e-bibliografie/400-panopticon-lavoisier-it.html>
- [9] S. Tennant, *Phil. Trans.*, 1797, **87**, 123.
- [10] M.E. Galvez, J. Gaillardet, *Comptes Rendus Geoscience*, 2012, **344**, 549.
- [11] L. Scheler, *Rev. Hist. Sciences*, 1973, **26**(3), 193.
- [12] C. Viel, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 1995, **306**, 255.
- [13] P. Bret, Lavoisier à la régie des poudres: Le savant, le financier, l'administrateur et le pédagogue, 1994, halshs-00002883, 2004.
- [14] S.H. Mauskopf, *Rev. Hist. Sciences*, 1995, **48** (1-2), 95.
- [15] G.-I. Molina, Sul carbone, *Memorie di storia naturale lette in Bologna*. Memoria X, Bologna, 1822.
- [16] M. Taddia, Quando il carbone diventò una risorsa, *Riv. Combustibili*, 2012, **66**(4), 28.

VETRINA SCI

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



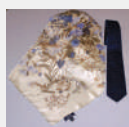
Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

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

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf. Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



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

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio8, simone.fanfoni@soc.chim.it



a cura di **Silvia Cauteruccio** e **Monica Civera**

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

Recenti sviluppi nella formazione di legami carbonio-azoto

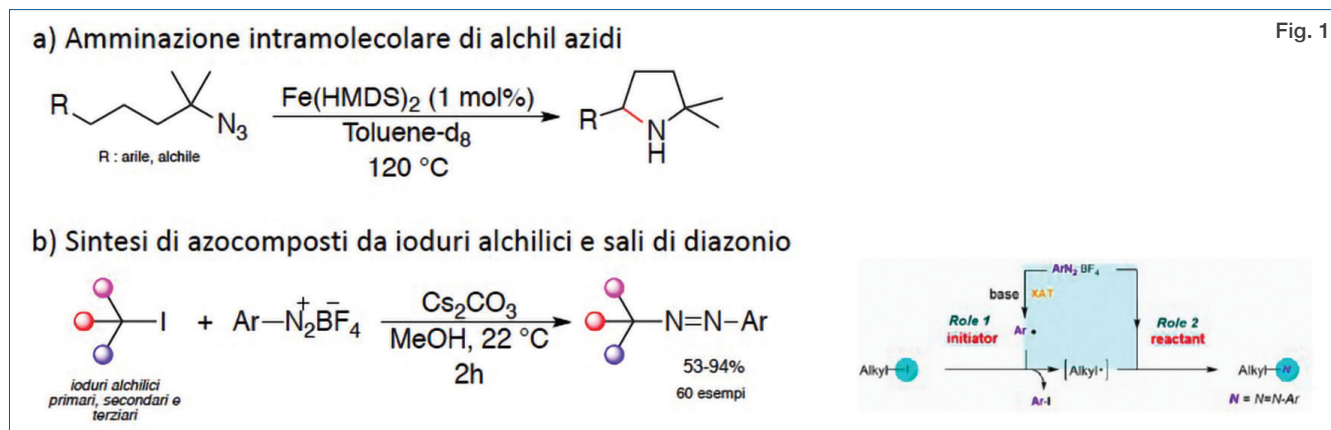
Lo studio di metodologie sintetiche finalizzate alla formazione di legami C-N suscita ancora oggi un notevole interesse all'interno della comunità dei chimici organici, in quanto tali legami si ritrovano in gran parte delle molecole utilizzate in ambito farmaceutico e agrochimico.

Accanto alle comuni e ben note reazioni di amminazione riduttiva e sostituzione nucleofila, risultano molto promettenti le più recenti procedure di amminazione diretta di legami C-H condotte in presenza di sistemi catalitici in grado di promuovere la formazione di nitreni quale fonte di azoto, a partire da precursori come cloroammine, idrossilammine, nitrosoareni o azidi.

In particolare, l'impiego di azidi organiche quali precursori del nitrene sembra molto vantaggioso per massimizzare l'economia atomica della reazione, in quanto produce come unico sottoprodotto azoto molecolare. Tali azidi però non sono tra i precursori più reattivi nel formare nitreni e per essere attivate necessitano di sistemi catalitici, molti dei quali formati da complessi organometallici a base di Fe, Co, Ni, Ru o Pd. Il gruppo di M. Albrecht [M. Albrecht *et al.*, *Chem. Sci.*, 2023, DOI: [10.1039/d2sc04170g](https://doi.org/10.1039/d2sc04170g)] ha studiato una reazione di amminazione diretta di legami C-H intramolecolare utilizzando come substrati di partenza alchil azidi in presenza di un semplice catalizzatore a base di ferro, $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ (Fig. 1a), ottenuto per reazione tra FeBr_2 e litio bis(trimetilsilil)ammide (LiHMDS). Tale catalizzatore è in grado di promuovere l'amminazione di un'ampia varietà di legami C-H, compresi legami C-H benzilici e alifatici, con ottimi valori (fino a 110 h^{-1}) di *turnover frequency*,

ovvero numero di moli di substrato convertite nel prodotto per mole di catalizzatore in un dato intervallo di tempo. Il valore aggiunto di questo lavoro riguarda soprattutto lo studio del meccanismo di reazione che è stato possibile condurre in maniera molto dettagliata, grazie anche alla semplicità del catalizzatore e l'assenza di additivi nella miscela di reazione. Studi cinetici e calcoli computazionali confermano che la perdita di azoto per formare il nitrene rappresenta lo stadio limitante della reazione e suggeriscono che la successiva ciclizzazione avviene mediante un meccanismo concertato, nel quale il trasferimento di idrogeno e la formazione del legame C-N avviene simultaneamente, senza il coinvolgimento di specie radicaliche al carbonio.

Un metodo robusto ed efficiente per formare legami $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ è stato proposto dal gruppo di Shao [X. Shao *et al.*, *Nature Commun.*, 2022, **13**, 7961] utilizzando in questo caso ioduri alchilici e sali di diazonio come substrati di partenza, e conducendo la reazione in presenza di Cs_2CO_3 senza ricorrere a catalizzatori a base di metalli di transizione (Fig. 1b). Sulla base di dati sperimentali e calcoli DFT la reazione procede mediante tre passaggi fondamentali: i) la formazione di radicali arilici derivanti dal sale di diazonio promossa dalla base; ii) il processo di *halogen-atom transfer* che porta alla formazione del radicale alchilico; iii) la reazione di *coupling* tra il radicale alchilico e il sale di diazonio che porta agli azocomposti finali. I sali di diazonio agiscono così sia da iniziatori radicalici che da agenti amminanti fornendo un diverso numero di azocomposti con ottime rese a partire da ioduri alchilici primari, secondari e terziari a temperatura ambiente, anche se tali condizioni non sono risultate idonee per far reagire bromuri e cloruri alchilici.



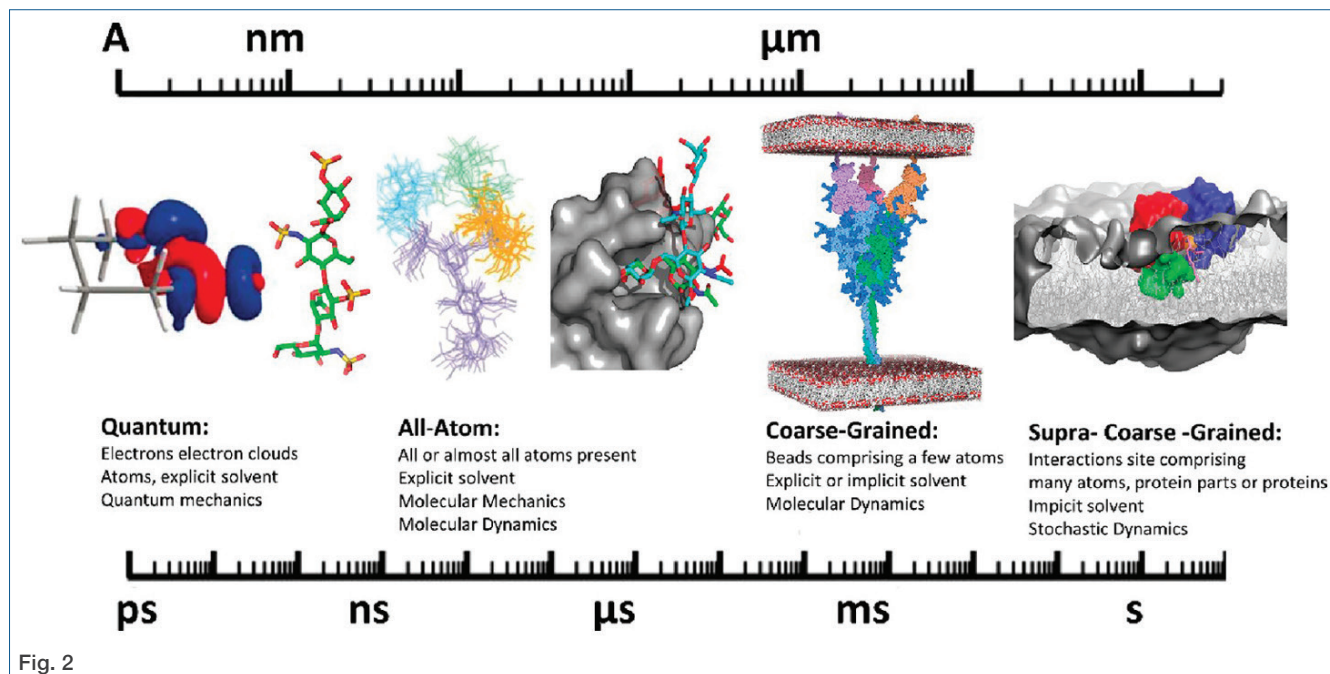


Fig. 2

Glicoscienza e modellistica molecolare

Il termine glicoscienza raggruppa sotto un unico cappello una serie di approcci multidisciplinari applicati per lo studio dei glicani. La determinazione della struttura tridimensionale (3D) di carboidrati complessi, polisaccaridi e glicoconjugati è fondamentale per capire le basi molecolari del loro funzionamento. Inoltre, essendo espressi in tutti i microrganismi e in tutti gli organismi superiori, lo studio delle loro interazioni ha un profondo impatto sulla biologia e sulla medicina.

In questo lavoro di S. Perez [Chem. Rev., 2022, DOI: [10.1021/acs.chemrev.2c00060](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00060)] sono riassunti i principali metodi computazionali applicati negli ultimi vent'anni nel campo della glicoscienza (Fig. 2). Viene fornita una lista di 150 *tools* e *database* per aiutare ad affrontare i diversi problemi. I metodi *ab initio*, spesso limitati allo studio di sistemi semplici e di dimensioni ridotte, si concentrano sulla comprensione degli effetti stereoelettronici (ottimizzazioni di geometria) o lo studio di reazioni enzimatiche (metodi QM/MM).

Uno dei metodi più utilizzati è la dinamica molecolare (MD) *all-atoms* o *coarse-grained*, una tecnica che permette di prevedere e caratterizzare l'equilibrio conformazionale di glicani, le loro interazioni ed interpretare dati spettroscopici. I modelli *coarse-grained*, raggruppando più atomi in 'biglie', riducono i gradi di libertà del sistema e permettono lo studio di sistemi più grandi con tempi di simulazio-

ne più lunghi. Ad esempio, un gruppo di autori ha derivato una serie di parametri del campo di forza MARTINI per simulare le fibre di cellulosa o modelli di membrane batteriche.

Per calcolare l'energia di interazione tra carboidrati e proteine si possono utilizzare diversi *tools*, basati sulla dinamica molecolare o software di docking. Da considerare che i residui carichi, gli ioni e le molecole d'acqua strutturali sono importanti per il legame carboidrato-proteina. Oltre alle interazioni polari dei gruppi -OH, spesso il riconoscimento proteina-glicano è guidato dalla interazione CH- π tra le catene laterali aromatiche delle proteine e i gruppi CH delle facce idrofobiche dei monosaccaridi. La presenza di glicani sulla superficie delle proteine ne regola il riconoscimento e la flessibilità. Sia la spike S di SARS-CoV-2 che ACE2 sono altamente N-glicosilati (attaccati a residui di asparagina N). Il denso mantello di glicani maschera il virus dal sistema immunitario dell'ospite. Si è visto, mediante studi MD, come gli N-glicani nelle posizioni N165 e N234 regolino la dinamica conformazionale di S1 nella parte dell'apertura di RBD. Un'altra posizione critica è N370, che non è glicosilata in SARS-CoV-2 ma lo è per SARS-CoV e MERS. Anche alcune posizioni di N-glicosilazione di ACE2 sono coinvolte nell'interazione con la proteina S del virus. Tuttavia, i dati MD, anche a livello *coarse-grained*, difficilmente possono essere confrontati con dati sperimentali ottenuti su una scala temporale molto più lunga di quella dei microsecondi.



IL LIBRO DEI SOGNI

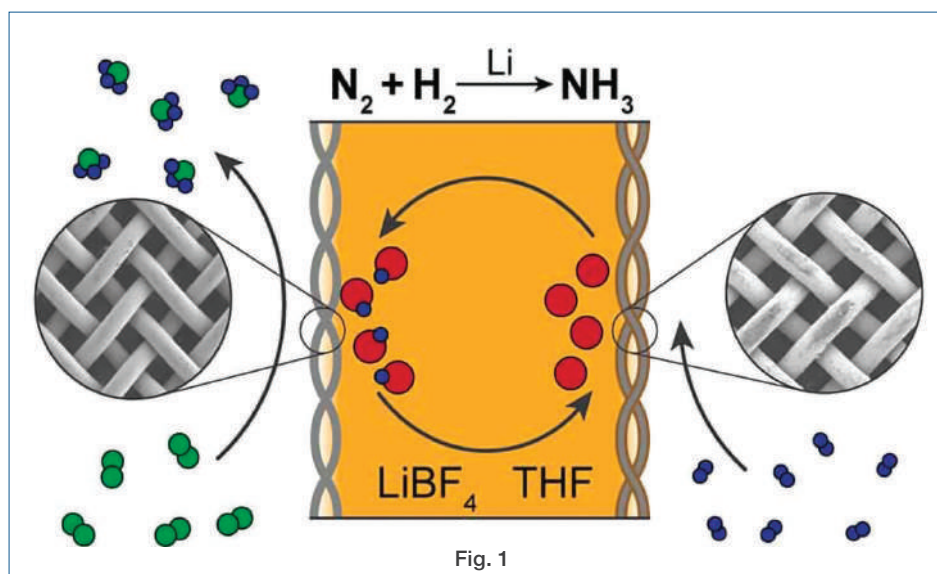
Ci sono due modi di pensare alla decarbonizzazione dell'industria: uno è basato sull'industria come è adesso e, dunque, sullo sviluppo infinito e sul mantenimento del mercato come struttura guida. In questo primo caso i criteri della decarbonizzazione sono: efficienza energetica, cattura della CO₂, elettrificazione; non che siano sbagliati, ma, diciamo, che sono limitati o addirittura impossibili, come la cattura della CO₂ su larga scala, un'illusione tecnologica irrealizzabile. L'efficienza in sé non è cattiva, ma si scontra con il paradosso di Jevons: se rendi una cosa più efficiente presto o tardi ne userai di più e non di meno e, quindi, non risolverai il problema dei limiti con cui ci stiamo confrontando. L'elettrificazione la condivido, è addirittura obbligatoria, ma farla entrare concretamente nei processi obbliga ad enormi reinvestimenti a cui nessuno è lontanamente pronto o per i quali non ci sono piani seri. Si farà, ma richiederà molto, molto tempo.

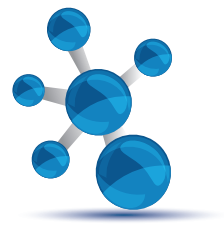
L'altro modo è quello che vi racconterò brevemente qui; è comunque un sogno perché implica l'abbandono del mercato e della crescita come linee guida della produzione umana e questo, al momento, sebbene necessario, appare impossibile senza un rivoluzionamento sociale che non è in vista.

Ma supponiamo per un istante che l'industria non abbia come scopo il profitto, ma la produzione di materiali utili, calcolati in modo ottimale e prodotti in quantità necessaria non crescente e progettati per essere riutilizzati il più possibile... programmino mica da ridere.

La prima cosa da fare per ridurre la carbonizzazione dell'industria è chiedersi se un certo processo è necessario o integrabile nell'ecosistema; un esempio sono i prodotti basati su legami chimici che non esistono in Natura nella nostra eco-

logia e che costituiscono dunque un *vulnus* al fluire dei cicli naturali degli elementi. Tutti quei processi devono essere interrotti e sostituiti con altri o comunque dismessi. Un esempio tipico sono i legami carbonio-fluoro. I legami carbonio-fluoro non esistono in numero significativo in natura, sono sempre molecole usate in ambiti limitati; noi invece ne usiamo in enorme quantità e abbiamo perfino inquinato grandi zone del pianeta con sostanze perfluorurate (i PFAS) che, al momento, non sappiamo come processare. Lo stesso vale per la plastica usata per oggetti di durata limitata e, comunque, non degradabile. Il polipropilene, per esempio, o il polietilene non sono degradabili e devono essere interrotti a meno che gli oggetti prodotti non durino decenni e siano riutilizzabili. Inoltre va da sé che la plastica deve essere più possibile "unificata", ossia occorre produrne pochissimi tipi per fare le stesse cose, non miscele non riutilizzabili e non separabili. Ci perderemo in tecnologia, ma ci guadagneremo in qualità dell'ambiente e, altrimenti, torniamo al vetro. L'illusione di usare fonti naturali per queste molecole, che ha mosso buona parte della recente produzione italiana di "plastica riciclabile", ha dato anche luogo ai recenti grandi fallimenti, come per esempio quello di Crescentino (VC).



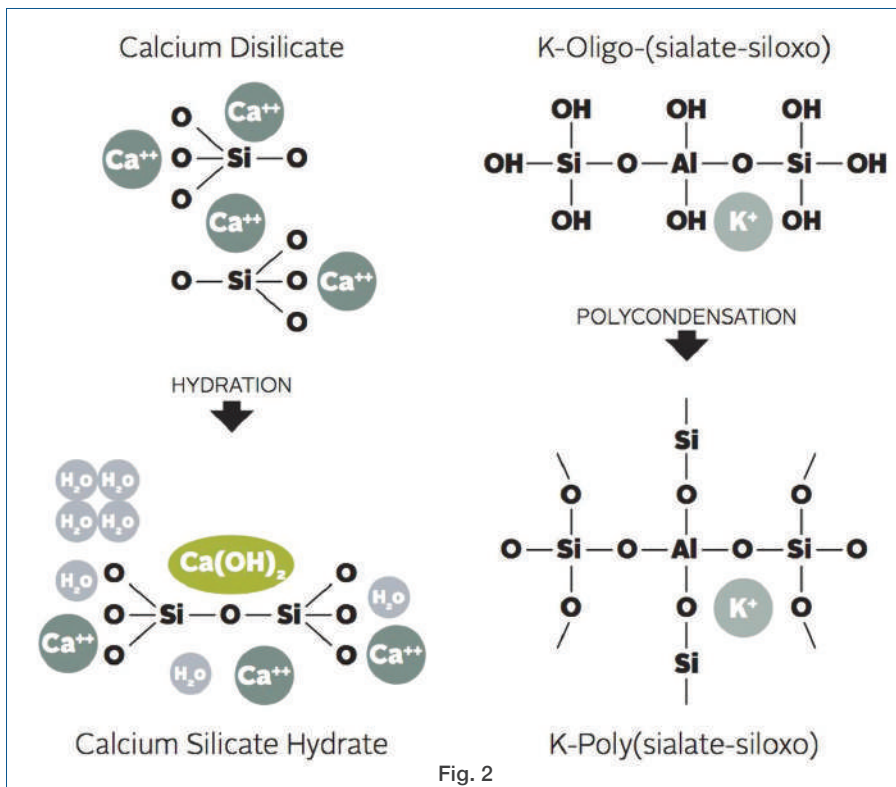


La seconda cosa è introdurre l'elettricità, ma non solo nelle fonti energetiche *ma nelle sintesi* e, dunque, elettrochimica nei grandi processi, come, per esempio, la sintesi dell'ammoniaca: qualcosa come quanto mostrato in Fig. 1.

Questi processi avvengono di solito a basse temperature e possono essere alimentati per via elettrica; tramite essi si può considerare che la sorgente base di ossigeno diventi l'acqua e quella di carbonio la CO_2 . In modo analogo possiamo produrre il ferro per riduzione diretta usando riducenti diversi dal carbonio, come l'idrogeno; la temperatura rimane elevata ma meno dell'attuale che arriva a $2.000\text{ }^\circ\text{C}$. Il problema è che non abbiamo abbastanza *idrogeno verde* per i quasi due miliardi di tonnellate di ferro che estraiamo ogni anno. Anche qui il problema è: ma ci serve tanto ferro? E se facessimo meno armi e rendessimo gli edifici più duraturi?

A proposito di edifici, il cemento deve essere sostituito dai geopolimeri che si processano a bassa temperatura e non emettono le medesime disastrose quantità di CO_2 . I geopolimeri sono poco conosciuti e spesso considerati una favoletta archeologica (il loro "inventore" ha, infatti, ipotizzato che fossero geopolimeri i materiali degli Incas, delle piramidi e dei Romani: mai visitato il Pantheon?).

Essi sono, in genere, ottenuti come risultato della reazione della polvere di un alluminosilicato con una soluzione silicatica alcalina in condizioni vicine a quelle ambientali. Per la sintesi in laboratorio dei geopolimeri è comunemente usato il metacaolino ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Se processati in condizioni di temperatura e pressione standardizzate la loro struttura amorfa diviene cristallina e, comunque, essi sostituiscono egregiamente il cemento in tutte le applicazioni e anche in quelle in cui il cemento attuale non si può usare; sono materiali ceramici incredibili, resistenti alle alte temperature e dotati di ottime proprietà meccaniche. Sono il cemento del futuro



prima di tutto per la promessa di ridurre in modo eccezionale la loro impronta fossile. Nella Fig. 2 vedete il confronto fra le due strade sintetiche del cemento e dei geopolimeri.

Infine, i depuratori devono diventare il cuore dell'industria chimica del riciclo: a partire dall'acqua occorrerà recuperare dai nostri rifiuti il grosso degli elementi in grandi impianti di "smontaggio" chimico che rendano nuovamente utilizzabili percentuali elevate di quelli che abbiamo usato. Il primo deve essere il fosforo che si avvia a scomparire dall'orizzonte minerario entro meno di un secolo.

Non ho spazio per continuare, ma credo di aver reso l'idea: ridurre l'impronta di carbonio dell'industria chimica non è una questione banale e non può limitarsi ad usare fonti "naturali" per il carbonio, anche perché entrerebbe in conflitto con la produzione di cibo. Occorre ripensare la maggior parte dei grandi processi, abbandonarne alcuni in contrapposizione con i grandi cicli degli elementi, smettere di pensare che la produzione deve crescere ogni anno ed usare sempre più elementi: i soldi non si mangiano.

Queste logiche ci hanno portato ad un disastro ambientale che è sotto gli occhi di tutti. Voi che ne pensate?



Società Chimica Italiana

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

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

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)
Tel +39 06 8549691/8553968
Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Supporto Utenti

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

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

Redazione "*La Chimica e l'Industria*"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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