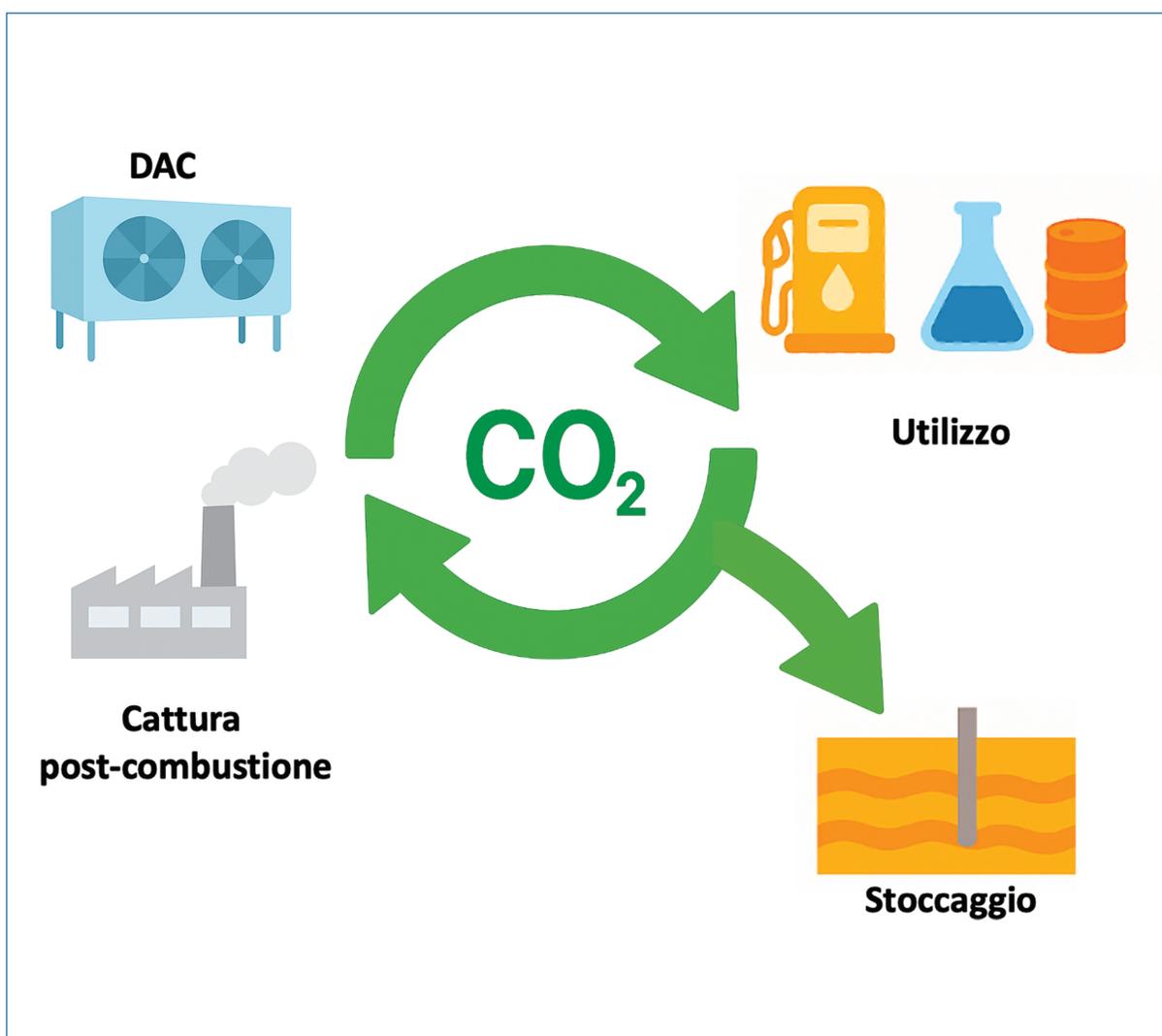
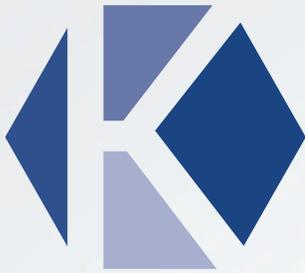


La Chimica e l'Industria online

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



**Anidride carbonica:
risorsa o rischio?**



KAHLBERG
CONSULTING

REACH

Consorzi, RegISTRAZIONI,
Supporto Tecnico-Amministrativo-Legale

POLIMERI

Microplastiche, Nanomateriali

VALUTAZIONE INTERFERENTI ENDOCRINI (ED) VALUTAZIONE DI PERSISTENZA / BIOACCUMULO MOBILITÀ / TOSSICITÀ PRODUCT SAFETY

Regolamento CLP, SDS, Notifiche PCN e SCIP, SVHC

KKDIK – REACH Turco

UK REACH

K-REACH – Corea

UA-REACH – Ucraina

**UNA VISIONE STRATEGICA,
OLTRE LA NORMATIVA**

New Approach Methodologies

Grouping, Read Across, QSAR, OMICS

Costruire insieme una strategia di testing che mira a ridurre i test, i tempi e i costi grazie a un team tecnico altamente qualificato composto da esperti in:

Chimica - Biologia - Tossicologia Umana e Ambientale
- Valutazione del Rischio

EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - UCRAINA
www.kahlbergconsulting.com





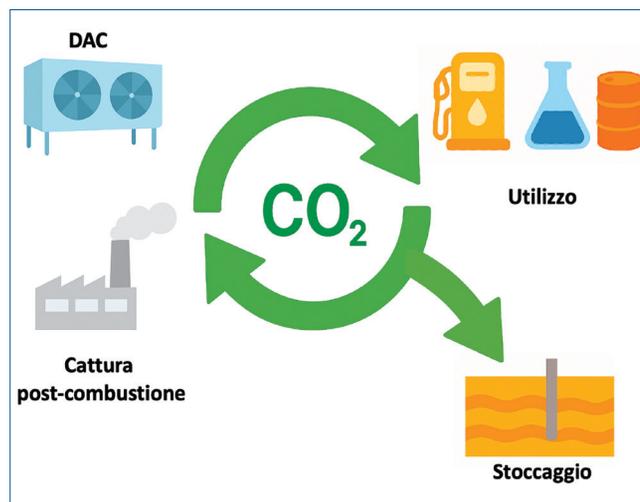
ANIDRIDE CARBONICA: RISORSA O RISCHIO?

L'anidride carbonica (CO₂) è il principale responsabile dell'effetto serra antropico e del riscaldamento globale, che nel 2024 ha superato il limite di +1,5 °C rispetto all'era preindustriale. Per contrastare questa tendenza, è necessario agire su più fronti: decarbonizzazione dei settori produttivi, aumento dell'efficienza energetica, elettrificazione e, soprattutto, gestione del ciclo della CO₂.

La CO₂ può essere, d'altra parte, una preziosa materia prima per alimentare un'economia sostenibile che trasformi lo "scarto" in risorsa. Può essere valorizzata attraverso tecnologie innovative per catturarla e trasformarla in prodotti utili. Tra questi figurano i combustibili sintetici (*e-fuels*), prodotti chimici di base, materiali per batterie, polimeri, plastiche e prodotti per l'industria alimentare e farmaceutica. Queste applicazioni non solo contribuiscono a chiudere il ciclo del carbonio antropogenico, ma favoriscono anche una maggiore indipendenza da fonti fossili e una riduzione complessiva delle emissioni climalteranti.

Le tecnologie per la cattura, l'utilizzo e lo stoccaggio della CO₂ (CCUS) stanno evolvendo rapidamente. La cattura post-combustione con solventi amminici è già implementata su larga scala. Come si può leggere nell'articolo di A. Di Russo e C. Mondelli, soluzioni avanzate basate su packing strutturati Mellapak™ CC e MellaTech™ di Sulzer Chemtech migliorano l'efficienza e riducono i costi della cattura di CO₂ mediante ammine.

La *Direct Air Capture* (DAC) rappresenta un'alternativa interessante per catturare la CO₂ direttamente dall'aria, anche se la concentrazione atmosferica è inferiore rispetto alle emissioni derivanti, ad esempio, dalle centrali termiche a carbone. La start-up italiana CarpeCarbon (si veda l'articolo di F. Antoniciello e F. Marocco Stuardi) ha sviluppato un processo DAC ad alta efficienza termica, riducendo del 90% il consumo di energia elettrica e permettendo installazioni modulari *off-grid*, ideali per contesti difficili come, ad esempio, le zone desertiche. Sul fronte della conversione della CO₂, progetti europei come DAM4CO2 e BIOCUF stanno facendo



progressi significativi. DAM4CO2 sviluppa membrane bifunzionali che catturano e convertono, contemporaneamente, la CO₂ in combustibili sintetici (C₄₊) grazie a fotocatalizzatori integrati, riducendo costi e dimensioni degli impianti (vedi articolo di A. Fuoco e V. Crocella). BIOCUF, invece, mira a trasformare la CO₂ in formiato tramite un sistema biomimetico basato su anidrasi carbonica e formiato deidrogenasi, operando in condizioni blande e utilizzando fotocatalizzatori per rigenerare i cofattori redox (vedi articolo di M. Calamante). Sempre su questo fronte, si inserisce l'articolo di F. Trifirò incentrato sulla sintesi di e-metanolo attraverso l'idrogenazione della CO₂ con idrogeno verde.

Nell'articolo di M.V. Barbarulo e F. Calascibetta, infine, troviamo un'interessante analisi storica di come l'aumento della CO₂ atmosferica e l'effetto serra fossero già stati previsti dallo scienziato svedese Svante Arrhenius in una sua ricerca del 1896. La CO₂, quindi, non è solo una minaccia, ma anche una risorsa preziosa. La sua gestione richiede una sinergia tra chimica, ingegneria, biotecnologie ed altre discipline, con l'obiettivo di integrare tecnologie di cattura e valorizzazione della CO₂, nel rispetto dei criteri di sostenibilità ambientale ed economica. Solo così sarà possibile affrontare efficacemente il cambiamento climatico e gestire il ciclo del carbonio antropogenico.

**EDITORIALE****3 ANIDRIDE CARBONICA:
RISORSA O RISCHIO?**

Silvia Bordiga, Adalgisa Sinicropi

ATTUALITÀ**7 MATERIE PRIME CRITICHE PER L'ENERGIA**Position Paper SCI, CNR, AIDIC, INSTM,
Confindustria Energia**FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA****10 IDROGENAZIONE DELLA BIO CO₂
E DELLA CO₂ CON H₂ VERDE A CH₄**

Ferruccio Trifirò

CHIMICA & AMBIENTE**12 INNOVAZIONE PER SOLUZIONI CCUS ECO**

Andrea Di Russo, Cecilia Mondelli

**16 CATTURARE LA CO₂ DIRETTAMENTE
DALL'ARIA**Federico Antoniciello, Francesca Marocco
Stuardi**20 CO₂, DA SCARTO A COMBUSTIBILE**

Alessio Fuoco, Valentina Crocellà

**25 FORMIATO: UN FUTURO
SOSTENIBILE DALLA CO₂**

Massimo Calamante

**30 PRODUZIONE DI METANOLO VERDE
PER IDROGENAZIONE DELLA CO₂
CON H₂ VERDE**

Ferruccio Trifirò

CHIMICA & MATERIALI**32 LONGEVITY OF ANCIENT ROMANS'
CONSTRUCTIONS EXPLAINED
BY CHEMISTRY**

Saverio Russo

**38 PROGETTO NANOFUN:
CONTESTO E OBIETTIVI**Giulia Avino, Maya Jacob John,
Alessandra Operamolla**42 MOLYBDENUM PERSPECTIVES**

Alberto Cremona, Gerhard Mestl

CHIMICA &**TRASFERIMENTO TECNOLOGICO****48 TECNOLOGIE EMERGENTI:
IL METODO ESCAPE**

Elza Bontempi

PAGINE DI STORIA**52 PERCHÉ ARRHENIUS SI OCCUPÒ
DELLA CO₂ ATMOSFERICA?**

Maria Vittoria Barbarulo, Franco Calascibetta

RECENSIONI LIBRI**58 MANUALE DI STECHIOMETRIA**

Franco Calascibetta

CHIMICA ANALITICA

Susy Piovesana

ESERCIZIARIO DI CHIMICA ORGANICA

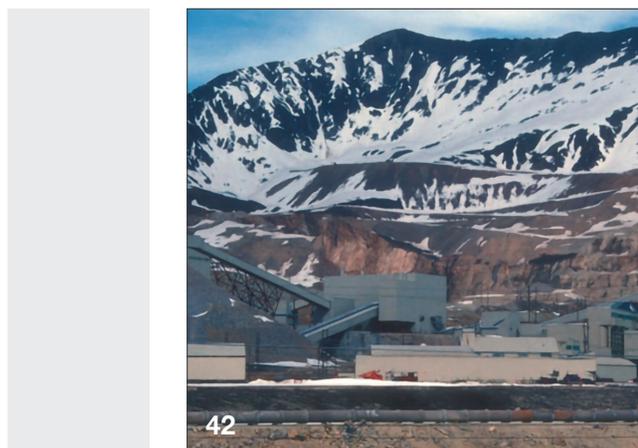
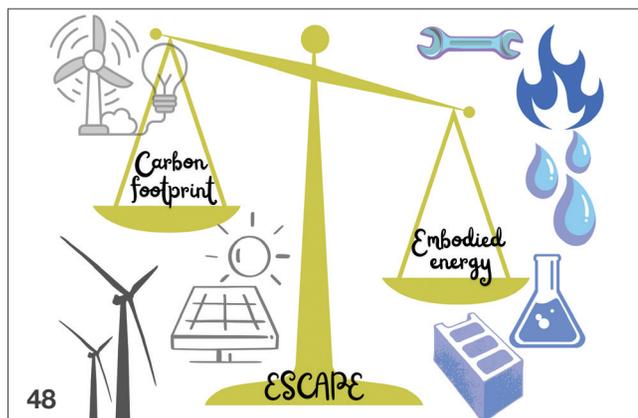
Maurizio Taddei

62 DALLA LETTERATURA

a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

AIDIC**65 MATERIALI CRITICI PER L'ENERGIA
NELLA TRANSIZIONE ENERGETICA**

Giuseppe Bellussi



DIRETTORE RESPONSABILE

Matteo Guidotti

VICE-DIRETTORE

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, Franco Calascibetta,

Martino Di Serio, Matteo Guidotti, Mario Marchionna,

Carmela Maria Montone, Anna Simonini,

Adalgisa Sinicropi, Ferruccio Trifirò, Paolo Vacca

COMITATO SCIENTIFICO

Alessandro Abbotto, Stefano Alcaro, Giuliana Bianco, Luigi

Campanella, Sergio Carrà, Dario Compagnone, Mario Chiesa, Silvia

Colombo, Claudio Greco, Gaetano Guerra, Alessandra Magistrato,

Piero Mastroianni, Paola Minghetti, Nadia Mulinacci, Antonio Proto,

Anna Maria Raspolli Galletti, Raffaele Riccio, Monica Santamaria,

Mariano Venanzi, Margherita Venturi

DIRETTORE ONORARIO

Ferruccio Trifirò

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,

Silvia Causeruccio, 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



LABOTECH

28|29 OCT. 2025 | PARMA | ITALY

ADVANCING TECHNOLOGY DRIVING ANALYSIS

labotec.one | info@labotec.one 

 **KOELN
PARMA
EXHIBITIONS**
A joint venture of
Koelnmesse GmbH and Fiere di Parma S.p.A.

 **FIEREDIPARMA**

 **koelnmesse**
we energize your business



Accademia Nazionale dei Lincei
e Fondazione «Guido Donegani»

MATERIE PRIME CRITICHE PER L'ENERGIA

*Position paper frutto del convegno tenutosi a Roma, 22-23 maggio 2025
e organizzato in collaborazione con Società Chimica Italiana, Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Associazione Italiana di Ingegneria Chimica, Consorzio Interuniversitario
Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali, Confindustria Energia.*

Il problema delle materie prime critiche

Premessa e contesto strategico

La disponibilità delle materie prime critiche (CRM, *Critical Raw Materials*) rappresenta un problema di crescente importanza strategica a livello globale e, in particolare, per l'Italia e l'Unione Europea. Le CRM sono materiali fondamentali per la transizione verde e digitale, essenziali per settori come l'energia rinnovabile, l'elettronica, l'aerospazio, la difesa e la mobilità a bassa impronta di carbonio. Il problema è rilevante in vista della transizione energetica dato che forti criticità si riscontrano nei settori del solare fotovoltaico, eolico, batterie elettriche, elettrolizzatori per idrogeno. Infatti, le CRM sono caratterizzate dalla concomitanza di un rischio elevato di approvvigionamento, un significativo impatto economico e scarse o moderate possibilità di sostituzione nel breve periodo.

Quadro normativo UE e Italiano

La Commissione Europea aggiorna periodicamente l'elenco delle materie prime critiche per l'Unione Europea. Nel 2023 ha pubblicato il *Critical Raw Materials Act* (CRMA), approvato con il Regolamento 2024/1252. Il Regolamento CRM, che va considerato insieme a quello sulle *Net Zero Industry* (2024/1735) sulle tecnologie energetiche con domanda di CRM, elenca 34 sostanze definite critiche e 17 definite strategiche, e mira a (1) ridurre la dipendenza da Paesi terzi; (2) promuovere attività estrattive, di raffinazione e riciclo in Europa; (3) differenziare le catene di approvvigionamento internazionale; (4) identificare "progetti strategici" attraverso bandi UE.

Lo scenario italiano

Criticità e opportunità per l'estrazione primaria

L'Italia ha colto l'importanza della questione nelle strategie energetiche e industriali, come nel Piano Nazionale Integrato Energia e Clima (PNIEC) e nel PNRR, con azioni specifiche per il recupero, il riciclo, lo sviluppo di materiali e prodotti a basso contenuto di CRM e il monitoraggio geominerario. Ha rapidamente recepito il Regolamento europeo CRM con il DL n. 84 del 25 giugno

2024 'Disposizioni urgenti sulle materie prime critiche di interesse strategico', e ha avuto quattro 'progetti strategici' approvati nel primo bando del 2024.

Il potenziale minerario per risorse primarie di CRM in Italia viene spesso considerato modesto ma fondamentalmente è ancora tutto da scoprire. Le attività estrattive e di esplorazione sono state interrotte 30 anni fa proprio nel momento in cui emergeva la strategicità di metalli e minerali fino ad allora considerati di scarsa importanza (es. litio, cobalto, tantalio) e quindi poco studiati sul territorio italiano. L'Italia ha notevoli risorse e capacità produttive per molti minerali industriali, alcuni dei quali classificati come materie prime critiche: feldspati e fluorite. Per contro, non ci sono miniere metallifere attive, e l'esplorazione mineraria, relativa alla maggior parte dei metalli critici, sarà il primo passo per seguire i dettami del DL 84/2024. Gli ultimi dati ISTAT indicano circa 3500 siti attivi distribuiti sul territorio nazionale. Di questi, la gran parte è rappresentato da siti a cava e solo 126 da siti a miniera (76 in attività), di cui solamente 22 estraggono CRM. Dalle cave, nel 2022 sono state estratte 182 Mt di calcare e arenarie, sabbie e ghiaie, porfidi e tufi, argille, marmi, e rocce granitoidi. Delle 16 Mt per anno estratte da miniere, circa il 39% sono materiali per l'industria ceramica, circa il 40% è rappresentato da marna da cemento, meno del 20% da salgemma, e solo il 2% dalla compagine fluorite, bauxite, e talco. In questo contesto va sottolineato come l'Italia sia il maggior produttore europeo di feldspati e, a partire dal 2026, diventerà un importante produttore di fluorite (entrambi CRM).

Studi recenti (ISPRA, ENEA, CNR, Università) indicano potenzialità minerarie non trascurabili, soprattutto per fluorite e barite (in Sardegna, Lazio e nelle Alpi), litio (nell'area geotermica Tosco-Laziale-Campana), titanio (in Liguria), rame, tungsteno e terre rare (in Sardegna e nelle Alpi orientali), magnesio (in Toscana e nelle Alpi) e antimonio (Toscana). Tuttavia, le attività estrattive sono limitate da problemi di accettabilità sociale, lunga e complessa burocrazia autorizzativa, con conseguente scarsa attrattività per gli investitori. D'altra parte, benché auspicabile sotto il profilo dell'efficienza d'uso delle risorse, riciclare non può bastare per soddisfare i fabbisogni di materie critiche in un'economia di transizione, in cui la domanda è in forte crescita, e molte materie prime essenziali sono oggetto di interesse ed uso industriale da troppo poco tempo per poter sperare che siano contenute in quantità significative nei prodotti giunti a fine vita e suscettibili di riciclo. È, dunque, necessario un aumento della produzione primaria, essenziale per diversificare le fonti di approvvigionamento. In tal senso potranno avere un ruolo anche le discariche minerarie dove si possono trovare tenori di CRM compatibili con la sostenibilità tecnico-economica e sociale dei processi di produzione. In generale, l'industria mineraria e l'industria chimica saranno fondamenti per lo sviluppo di una economia più circolare e, dunque, più eco-efficiente.

Criticità e opportunità per riciclo e urban mining

L'Italia è molto attiva nel riciclo e recupero di CRMs e in particolare da RAEE (rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche), batterie esauste e rifiuti industriali. I 4 progetti strategici italiani approvati nell'ambito del CRM Act permetteranno di recuperare cobalto, litio, nichel da batterie al litio, terre rare da magneti permanenti, e oro, palladio e platino dai circuiti elettronici. La filiera del riciclo, però, soffre di bassa raccolta differenziata di RAEE, scarsa efficienza dei processi di separazione, dipendenza da impianti esteri per il trattamento finale. È pertanto necessario sostenere lo sviluppo della raffinazione secondaria nel nostro Paese per evitare l'export di materie prime semilavorate.

Ricerca e innovazione

Molto vivace lo scenario della ricerca nel campo dei CRM, con soluzioni innovative soprattutto orientate al riutilizzo di rifiuti solidi, al riciclo di materiali utilizzati nel campo dell'energia, e nel loro riutilizzo con prestazioni magari inferiori a quelle dei migliori prodotti sul mercato, ma comunque ancora interessanti per varie applicazioni e allo sviluppo di nuovi materiali a basso contenuto o privi di materie prime critiche. Emerge l'esigenza di collegare ricerca e industria tramite piattafor-

me pubblico-private con tre priorità di R&S: tecnologie di sostituzione (es. magneti senza terre rare), processi di riciclo efficienti (idrometallurgia a basso impatto, recupero da scorie minerarie) e materiali circolari per applicazioni non critiche.

Sfide e prospettive

Dal dibattito nel corso del convegno sono emerse alcune azioni concrete che l'Italia, attraverso i suoi attori di governo, industriali e del sistema ricerca-innovazione, è chiamata a implementare nei prossimi anni per sostenere questo settore strategico:

- Rafforzare il ruolo della comunicazione, dell'educazione e della formazione al fine di aumentare la sensibilità della collettività verso il problema delle CRM e di favorire la sostenibilità sociale delle attività industriali di estrazione, raccolta, trattamento e purificazione di CRM. Centrale sarà il ruolo della comunità scientifica nel fornire messaggi chiari e univoci alle istituzioni e all'opinione pubblica;
- Rafforzare e sostenere le strutture territoriali nella valutazione dell'apertura di nuovi siti minerari, della rivalorizzazione di siti esistenti e delle discariche minerarie, della creazione di centri di raccolta e di riciclo;
- Migliorare la mappatura geologica e l'esplorazione mineraria, cosa già in atto grazie all'importante attività di mappatura affidata a ISPRA per la geolocalizzazione dei depositi;
- Rafforzare il settore dell'*urban-mining*, in cui l'Italia gioca già un ruolo importante, dando priorità alla qualità e quantità delle materie prime e seconde in uscita dai processi di riciclo e favorendo azioni, anche industriali, per ottimizzare la raccolta e la gestione di materiali da cui estrarre CRM;
- Individuare e sviluppare le filiere delle CRM strategiche per il sistema economico nazionale, utilizzando gli strumenti dell'economia circolare per rafforzarne la resilienza, trovare un equilibrio efficiente tra *urban-mining* e *mining* favorendo la creazione di una dorsale nazionale della raffinazione delle CRM, ora largamente affidata a Paesi al di fuori dell'Unione Europea;
- Favorire il riutilizzo di impianti industriali dismessi (petrolchimici, raffinerie, acciaierie) o in via di dismissione e la loro riconversione in tecnologie green e di economia circolare valorizzando al meglio personale e competenze esistenti, evitando il consumo di suolo legato alla costruzione di nuovi impianti e accorciando le tempistiche di autorizzazioni e permessi;
- Diversificare le fonti di approvvigionamento attraverso accordi bilaterali e costituire scorte strategiche per i materiali più critici;
- Rafforzare gli investimenti in R&S e la collaborazione con il sistema industriale, al fine di sostenere le idee innovative prodotte dalla ricerca pubblica, contribuendo a tradurle in innovazione tecnologica attraverso creazione di *start-up* e strumenti innovativi di sostegno degli investimenti più rischiosi, così da portare i processi a livello di mercato ad una scala adeguata alle strategie del Paese;
- Sensibilizzare i governi regionali e nazionale sull'importanza di mettere in cantiere numerose azioni differenziate che incidano su tutti gli stadi della filiera. Elaborare un progetto articolato che sostenga il settore in modo diffuso, piuttosto che indirizzarsi verso grandi investimenti su aspetti specifici così da superare le contraddizioni esistenti tra i differenti approcci alla soluzione, o mitigazione, del problema.

Conclusioni

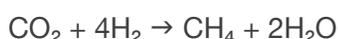
In sintesi, la competitività italiana nella transizione energetica passerà attraverso un approccio sistemico in grado di:

- Accelerare l'esplorazione e l'estrazione sostenibile di risorse nazionali.
- Rafforzare la leadership e potenziare la filiera circolare nazionale (riciclo/*urban mining*).
- Investire in innovazione e accelerare nella ricerca su sostituzione e riciclo avanzato.
- Definire una strategia industriale che integri CRM e transizione energetica.
- Creare una filiera nazionale, sostenuta da una *governance* integrata tra industria, ricerca e istituzioni e da partnership pubblico-privato.

Ferruccio Trifirò
Professore Emerito Università di Bologna
ferruccio.trifiro@unibo.it

IDROGENAZIONE DELLA BIO CO₂ E DELLA CO₂ CON H₂ VERDE A CH₄

La disponibilità di H₂ verde ha permesso di sviluppare impianti per la conversione di bio-CO₂ (sottoprodotto della produzione di biometano) e di impianti pilota per l'idrogenazione della CO₂ recuperata dalle emissioni di impianti industriali alimentati da combustibili fossili. Proprio il 3 giugno 2025 è uscito un articolo, "Catalyst Materials for CO₂ Hydrogenation Explained" [1], che tratta di queste sintesi. L'idrogenazione catalitica della CO₂ a CH₄ è storicamente chiamata "reazione di Sabatier" [2], dal nome del suo scopritore, il chimico francese Paul Sabatier, che insieme a Jean-Baptiste Senderens, nel 1887, realizzò la reazione:



utilizzando catalizzatori a base di nichel e lavorando fra 300-400 °C, a circa 3 MPa. È interessante ricordare che, diversi anni dopo (nel 1912), Sabatier ricevette il Premio Nobel per la Chimica.

L'idrogeno verde [2], utilizzato nell'idrogenazione della bio-CO₂ e della CO₂, è prodotto per elettrolisi dell'acqua utilizzando energia elettrica derivante dall'attuale surplus di energia rinnovabile. L'elettrolita è generalmente una soluzione acquosa di NaOH o di KOH, e gli elettrodi sono costituiti da acciaio rivestito di nichel; le celle lavorano a temperature fra 50-80 °C e producono idrogeno ad alta purezza (fino a 15 bar).

Questo articolo riporta brevemente due linee di attività, tratte da precedenti review, per la valorizzazione della CO₂:

i) esempi industriali di utilizzo di idrogeno verde per idrogenare la bio-CO₂ coprodotta con il biometano da rifiuti organici [2];

ii) esempi di impianti pilota e progetti industriali per idrogenare la CO₂ (recuperata da emissioni da combustibili fossili) a metano [3].

Impianti di idrogenazione di bioCO₂

Dato il prevedibile forte sviluppo degli impianti per la produzione di biogas e biometano, la quantità di CO₂ coprodotta aumenterà notevolmente. Pertanto, la possibilità di ridurre le emissioni di CO₂ mediante un suo utilizzo contribuirà ad aumentare il valore della produzione del biogas [2]. Sono necessarie solo poche modifiche ai processi esistenti per realizzare la separazione della CO₂.

L'idrogenazione della CO₂ può essere realizzata con idrogeno verde mediante catalisi eterogenea negli impianti di pirogassificazione per il trattamento di rifiuti legnosi, oppure mediante microrganismi metaniferi negli impianti di digestione anaerobica di rifiuti organici. Attualmente, nella maggior parte degli impianti la CO₂ viene immessa in atmosfera dopo la separazione dal biometano. Solo in pochi casi, in Europa, la CO₂ è recuperata per produrre biometano.

A Pinerolo (TO), presso lo stabilimento di "Acea Pinerolese Industriale", è stato costruito nel 2014 il primo impianto in Italia per la produzione di biometano [2], ottenuto dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), seguito nel 2020 da un secondo impianto di dimensioni maggiori.

Nel 2016 è partito un progetto chiamato "ProGeo", per realizzare un impianto sperimentale di idrogenazione della CO₂ a biometano, con idrogeno verde; la CO₂, prodotta dalla digestione anaerobica dei rifiuti organici, è separata dal biometano nello stadio di upgrading mediante assorbimento in

acqua, dopo raffreddamento e compressione del biogas.

ENEA, con il progetto +GAS [2], ha studiato la possibilità di aumentare la quantità di biometano prodotto in un impianto di digestione anaerobica, introducendo idrogeno verde nel biodigestore per aumentare l'idrogenazione della CO₂. Il processo si basa sull'utilizzo di batteri idrogenofili metanogeni, già impiegati nella produzione di biometano. Con questa tecnologia non solo si aumenta la resa in biometano, ma si evita l'emissione di CO₂ in atmosfera e si riducono i costi legati alla separazione della CO₂ nel processo di upgrading del biogas.

In Francia sono entrati in marcia due impianti per la produzione di biometano [2]. In particolare, a Indre-et-Loire è stato realizzato l'impianto Methycentre, dove, con idrogeno verde, viene idrogenata cataliticamente la CO₂ proveniente dal digestore anaerobico e separata dal metano nell'impianto di upgrading. A Duchy [2], vicino Saint-Florentin, è stato costruito l'impianto Hyaunais, dove la CO₂ coprodotta con il metano, dopo separazione, è idrogenata a biometano con idrogeno verde in un reattore contenente microrganismi selezionati.

Idrogenazione della CO₂ recuperata da impianti di combustione di fossili

Il sequestro della CO₂ (ad esempio dai processi industriali) è un approccio fondamentale per mitigare l'impatto ambientale, ma resta aperta la questione del suo utilizzo, viste le grandi quantità prodotte [3]. L'idrogenazione della CO₂ a CH₄, con idrogeno verde, rappresenta una buona strategia per "rigenerare" gli idrocarburi combustibili che l'hanno generata.

Si riportano informazioni sulla realizzazione di due impianti pilota e sulla proposta di un progetto [3] per la produzione di metano tramite idrogenazione con idrogeno verde della CO₂ emessa da industrie che utilizzano combustibili fossili o da fonti naturali come vulcani, o comunque recuperata dall'atmosfera.

Il 28 aprile 2014 ENEA ha avviato, presso il Centro di Ricerca della Casaccia (Roma), un progetto spe-

rimentale di sintesi del metano per idrogenazione della CO₂ industriale [3]; l'idrogeno può essere ottenuto per elettrolisi dell'acqua, utilizzando il *surplus* di energie rinnovabili (eolico e fotovoltaico). L'impianto è stato chiamato Fenice, in riferimento all'uccello mitologico che rinasce dalle proprie ceneri: un parallelo simbolico alla "rinascita" della CO₂ - residuo della combustione - utilizzata per produrre un nuovo combustibile.

La reazione di idrogenazione catalitica avviene a 200 °C, ad alta pressione, con un catalizzatore a base di Ni supportato su γ -Al₂O₃ fornito dalla BASF; la produzione è pari a 0,25 m³/h di metano. Il 27 settembre 2018, nell'ambito del progetto UE STORE&GO (H2020), è stato inaugurato a Troia (Foggia) un impianto dimostrativo per la produzione di metano (in particolare GNL) mediante idrogenazione della CO₂ con H₂ verde [3]. L'azienda Hysytech ha curato la purificazione e la liquefazione del metano. In questo impianto la CO₂ viene catturata dall'atmosfera mediante assorbimento su filtri attivi; l'energia elettrica utilizzata proviene da fonti rinnovabili, favorita dalla presenza di numerosi parchi eolici e fotovoltaici nel territorio. Il materiale filtrante è costituito da granuli porosi modificati con ammine, che legano la CO₂ in presenza di umidità; una volta saturo di CO₂, il filtro viene rigenerato per riscaldamento a circa 100 °C. Nel 2019 è nato il progetto SINBIO "Sistemi Integrati di produzione e immissione in rete di biometano e gas sintetici da fonti rinnovabili" [3], finanziato dalla Regione Lazio e cofinanziato dalla Comunità Europea, con il coinvolgimento di diversi Enti. Il progetto prevedeva la realizzazione di un impianto pilota per l'idrogenazione, con idrogeno verde, della CO₂ sequestrata da processi industriali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=24524>
- [2] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(6), 4.
- [3] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2023, **10**(1), 4.



INNOVAZIONE PER SOLUZIONI CCUS ECO

Il raggiungimento degli obiettivi net-zero necessita soluzioni di decarbonizzazione sostenibili su ampia scala. Sulzer offre tecnologie con profili economici ed ecologici attraenti per la cattura di CO₂ mediante solventi e per la separazione di carburanti e solventi di batterie basati sulla CO₂. Si stanno anche sviluppando processi di mineralizzazione per il suo utilizzo o stoccaggio.

La cattura, l'utilizzo e lo stoccaggio di anidride carbonica (CCUS) sono soluzioni essenziali per ridurre le emissioni di gas serra, in quanto permettono la decarbonizzazione di un'ampia gamma di settori. Processi industriali come la produzione di cemento e acciaio, alcune produzioni chimiche e gli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti sono applicazioni in cui la CCUS è fondamentale, poiché queste attività emettono copiose quantità di CO₂ difficili da abbattere attraverso approcci alternativi. Nonostante la sottoscrizione di ambiziosi obiettivi di sostenibilità, come quello sancito dall'accordo di Parigi del 2015 che mira a limitare il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2 °C rispetto ai livelli preindustriali, preferibilmente sotto 1,5 °C [1], le concentrazioni di gas serra in atmosfera continuano a crescere. Nel 2024, le emissioni globali di CO₂ hanno raggiunto il valore record di 41,6 miliardi di tonnellate, 1 miliardo in più rispetto al 2023, risultando in concentrazioni atmosferiche di CO₂ pari a 422,5 parti per milione, circa 2,8 parti per milione in più rispetto al 2023 e il 52% in più rispetto ai livelli preindustriali [2].

L'aumento delle emissioni sta rafforzando la domanda di tecnologie CCUS, favorendo un'espansione del mercato seppure la volatilità delle dinamiche geopolitiche fornisca incertezze sulle tempistiche di applicazione di misure e schemi che le supportano. Inizialmente la spinta veniva da Europa e Nord America, ma ad oggi anche in Cina e in altri Paesi si sta registrando una crescita sostenuta. Come riportato dall'AIE (Fig. 1), la CCUS sta vivendo un forte ampliamento. Nel 2024, la capacità globale di cattura ha raggiunto a 50,5 Mt di CO₂

all'anno, con circa 50 progetti su scala commerciale operativi e più di 700 progetti in varie fasi di sviluppo. Negli anni a venire, si prevede una forte crescita del mercato, che Sulzer, come leader globale nelle tecnologie di separazione, intende facilitare a livello mondiale.

Le principali tecnologie di cattura di CO₂ sono categorizzate in quattro approcci: pre-combustione, looping chimico, ossi-combustione e post-combustione, dove quest'ultima è il metodo più diffuso. La cattura post-combustione consiste nell'intercettare la CO₂ direttamente dai flussi di scarico (es.

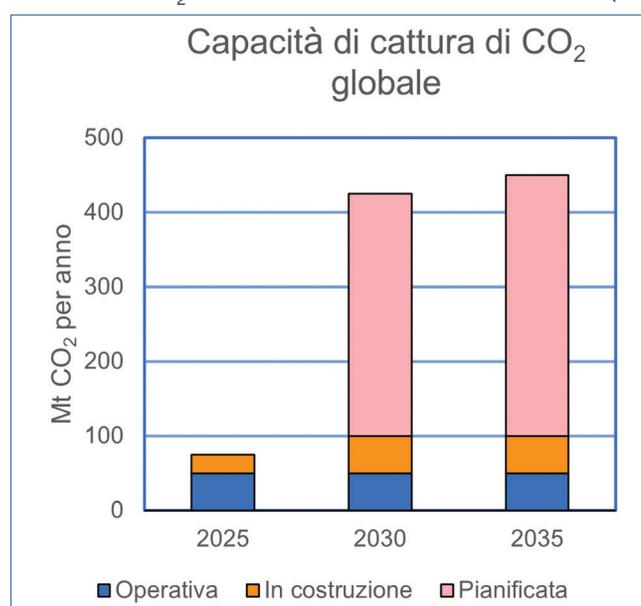


Fig. 1 - Somma della capacità globali di cattura di CO₂ (in operazione, in costruzione e pianificate) per infrastrutture con capacità annunciata superiore a 1.000.000 t/anno (o 1.000 t/anno per impianti di cattura dall'aria) secondo le tempistiche annunciate [3]

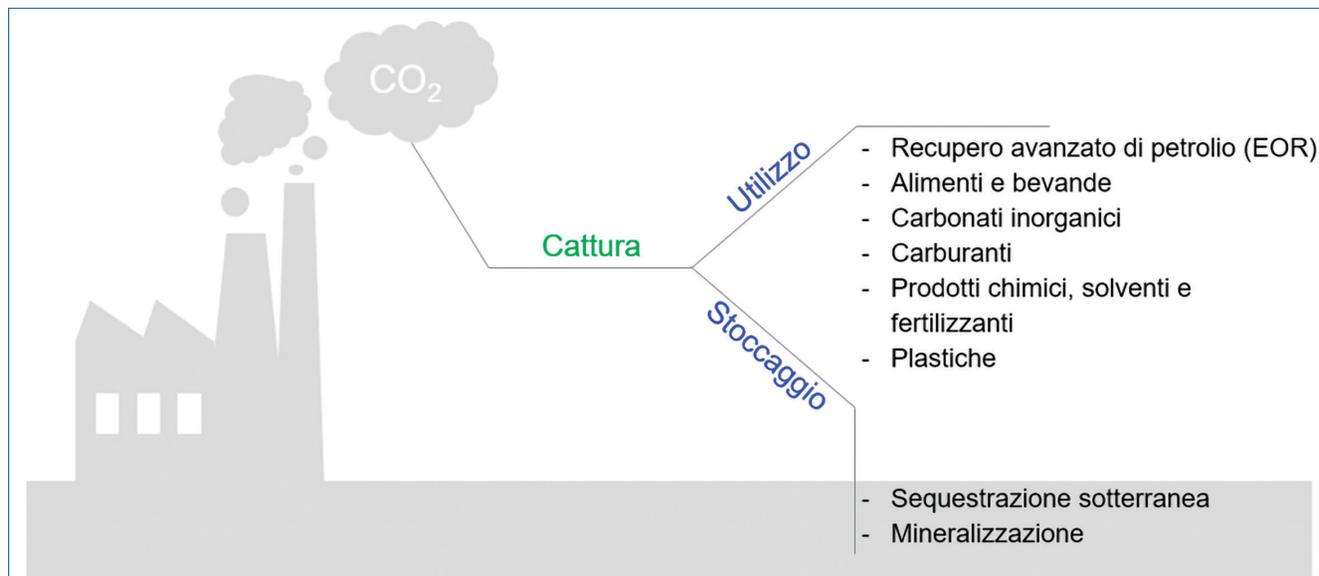


Fig. 2 - Panoramica delle principali soluzioni di CCUS correntemente disponibili o in fase di sviluppo

centrali elettriche o camini industriali), impedendone il finale rilascio nell'atmosfera. Questo metodo risulta particolarmente vantaggioso poiché consente l'integrazione di unità di cattura su impianti già esistenti, presentandosi come una soluzione conservativa di abbattimento delle emissioni. La CO₂ catturata viene successivamente compressa ad una fase densa per lo stoccaggio o convertita, come illustrato nello schema in Fig. 2.

Gli impianti di cattura attualmente operativi su scala industriale si basano prevalentemente sulla tecnologia dello scrubbing con ammine, impiegata in particolare per la decarbonizzazione di raffinerie e processi chimici, tra cui la produzione di ammoniaca e idrogeno. Questo processo prevede una fase iniziale di pretrattamento del gas di scarico, in cui la temperatura viene abbassata fino a 30-50 °C e impurità come polveri e SO_x vengono rimossi, essendo questi ultimi particolarmente dannosi per i solventi. Successivamente, il gas trattato viene indirizzato verso la colonna di assorbimento, dove la CO₂ viene catturata dal solvente amminico. Il solvente carico di CO₂ viene infine rigenerato in un'unità di stripping, che consente il rilascio di CO₂ concentrata. In ultimo, il solvente rigenerato viene reimesso nella colonna di assorbimento per ulteriori cicli di cattura.

Con lo scopo di migliorare l'efficienza e ridurre sia i costi operativi (Opex) sia gli investimenti in capitale (Capex) della cattura di CO₂ mediante ammine,

Sulzer Chemtech ha sviluppato il packing strutturato MellapakCC™ (Fig. 3, in basso). Questo prodotto consente elevate prestazioni di separazione, riducendo la caduta di pressione fino al 60% in meno rispetto a packing strutturati convenzionali [4]. Per massimizzarne l'impatto, il MellapakCC™ è impiegato in combinazione con i prodotti MellaTech™ (Fig. 3, centro) che forniscono un'ottimale distribuzione di gas e liquidi nella colonna. In aggiunta, la rete metallica ibrida AYPlus™ DC (Fig. 3, in alto) viene applicata per ridurre le perdite di solvente a livelli inferiori al ppm [5].

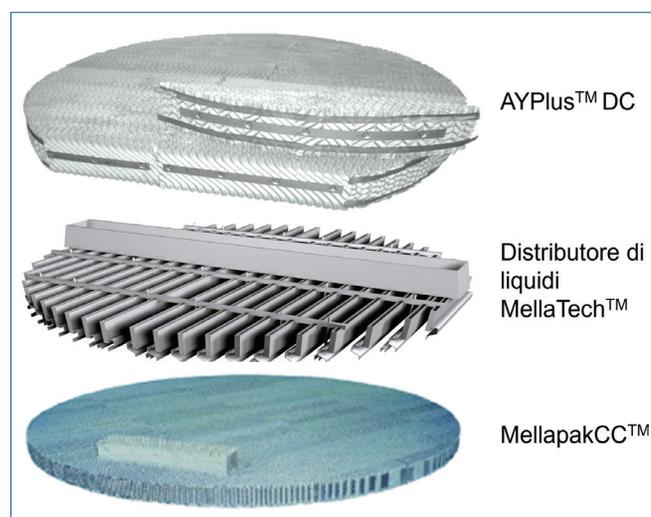


Fig. 3 - Rappresentazione dei principali prodotti Sulzer utilizzati per massimizzare l'efficienza della cattura di CO₂ in colonne di assorbimento con solventi

Guardando al futuro puntiamo a migliorare le tecniche di cattura della CO₂ e ad introdurre soluzioni di utilizzo per carburanti e prodotti chimici e opportunità di stoccaggio, cercando di bilanciare efficacemente aspetti economici ed ecologici.

Questa soluzione favorisce anche l'elettificazione e l'integrazione termica con l'impianto emissivo.

Per supportare la domanda di stoccaggio di energia e la crescita dell'industria delle auto elettriche, abbiamo sviluppato un metodo altamente efficiente per l'ultra-purificazione di carbonati organici, come i carbonati di etilene, dimetile, dietile, etilmetile e vinilene. Questi composti, derivati dalla CO₂, sono fondamentali per l'elettificazione, in quanto impiegati come elettroliti e additivi nelle batterie agli ioni di litio. Il nostro approccio di separazione si basa su una combinazione ottimizzata di distillazione e cristallizzazione frazionata da fusione. Come dimostrato per il carbonato di etilene, il processo ibrido consente di raggiungere una purezza superiore al 99,999%, garantendo la necessaria durata ciclica delle batterie, con un'elevata resa e una riduzione dell'Opex fino ad un solo terzo rispetto alla distillazione convenzionale [6].

Il risparmio energetico e la riduzione di emissioni di CO₂, con conseguenti vantaggi economici, sono aspetti di primo piano anche per la separazione dell'e-metanolo, prodotto chimico di base ed e-fuel strategico per il settore marittimo. La nostra soluzione di distillazione completamente elettrificata VoltaSplit™ consente di minimizzare i costi operativi riducendo il fabbisogno energetico fino a 20 volte rispetto alle soluzioni convenzionali come caldaie a vapore. Al contempo, permette di ridurre le emissioni dirette di CO₂ anche del 90% [7]. Questa tecnologia è particolarmente vantaggiosa in applicazioni con scarsa disponibilità di vapore, offrendo un significativo risparmio in Capex, data la possibilità di impiegare caldaie a vapore e torri di raffreddamento più piccole.

Sulzer è inoltre attivamente impegnata nello sviluppo di soluzioni per la produzione di altri carburanti sostenibili. BioFlux® è un'unità commercializzata di Sulzer per la sintesi di diesel rinnovabili da biomasse. La resa del diesel da BioFlux® è di circa 95-99 wt.%, restituendo quasi un barile di diesel rinnovabile per ogni barile di biomasse [8]. Oltre al diesel, il processo consente la sintesi di altri prodotti com-

merciali come nafta rinnovabile, carburante per l'aviazione sostenibile o bio-propano. In aggiunta, Sulzer sta attivamente esplorando schemi di separazione avanzati per supportare i futuri processi di produzione di carburanti per l'aviazione sostenibili (SAF) a base di CO₂.

Infine, siamo anche attivi nella conversione della CO₂ in carbonati inorganici tramite la combinazione di processi di cattura e mineralizzazione. Tali soluzioni includono il riutilizzo di solventi o rifiuti non tossici e ampiamente disponibili da cui si ottengono metalli come il sodio e il calcio che sono poi valorizzati all'interno di carbonati. I prodotti risultanti possono essere commercializzati in vari settori industriali, generando profitti e, in alcuni casi, possono rappresentare una soluzione per lo stoccaggio a lungo termine di anidride carbonica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] United Nations (2015), Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change.
- [2] P. Friedlingstein, *Earth System Science Data*, 2025, **17**(3), 965.
- [3] IEA, CCUS Projects Database, IEA, Paris.
- [4] Sulzer, MellapakCC™, [MellapakCC™ | Sulzer](#)
- [5] Sulzer, Hybrid gauze packing AYPlus™ DC, [Hybrid gauze packing AYPlus™ DC | Sulzer](#)
- [6] Sulzer, Ultra-pure ethylene carbonate 2024, [ultrapure_ethylene_carbonate_a10657_en_web.pdf](#)
- [7] Sulzer, VoltaSplit™, [Sulzer launches VoltaSplit™ - an electrified distillation solution to improve energy efficiency and enable carbon emission reductions | Sulzer](#)
- [8] Sulzer, BioFlux® Renewable Diesel and Sustainable Aviation Fuel Technology, [BioFlux® technology | Sulzer](#)

Innovation for ECO CCUS Solutions

Net-zero targets call for the wider implementation of sustainable CCUS technologies. Sulzer offers economically-appealing and eco-friendly products and solutions for solvent-based carbon capture and for separation of CO₂-based fuels and battery materials. Mineralization routes for utilisation or storage are also pioneered.

La soluzione che combina qualità dei dati e funzionamento intuitivo



Famiglia ZEISS EVO

SEM che unisce le alte prestazioni della microscopia elettronica a scansione a un'esperienza d'uso intuitiva e immediata. Grazie a un'ampia gamma di opzioni, lo strumento cresce con le vostre esigenze e può essere personalizzato e aggiornato nel tempo, sia a livello hardware che software.

zeiss.com/evo



Seeing beyond



CATTURARE LA CO₂ DIRETTAMENTE DALL'ARIA

Tra le soluzioni tecnologiche di mitigazione al cambiamento climatico, la Direct Air Capture (DAC) combinata con lo stoccaggio permanente della CO₂ è una delle più promettenti. La DAC sfrutta materiali filtranti che permettono di trattenere selettivamente la CO₂ lasciando andare gli altri gas. CarpeCarbon, prima start-up italiana DAC, ha sviluppato un processo innovativo che taglia i costi e i consumi.

Introduzione

A causa dell'uso di combustibili fossili, la concentrazione atmosferica di CO₂ è raddoppiata rispetto al periodo preindustriale, causando un aumento della temperatura globale di circa +1,1°C [1]. Durante la COP21 di Parigi (2015), le Nazioni Unite hanno stabilito di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050 per contenere il riscaldamento sotto i +2 °C. Gli scenari individuati (Fig. 1a) mostrano che, oltre alla riduzione delle emissioni, è necessaria anche la rimozione di parte della CO₂ atmosferica. Ciò richiede soluzioni naturali e tecnologiche di Carbon Dioxide Removal (CDR), come la riforestazione e il biochar, tra quelle naturali, e la Direct Air Carbon Capture and Storage (DACCS o più semplicemente DAC), tra quelle tecnologiche. Questo articolo si concentra sulla Direct Air Capture (DAC o DACCS) e sull'approccio di CarpeCarbon per superare le sfide attuali.

Attualmente, la DAC rimuove meno di 0,05 Mt di CO₂/anno, ma l'International Energy Agency (IEA) mostra come necessario un incremento a 80 Mt/anno entro il 2030 (Fig. 1b) [2]. Ciò richiede investimenti economici e infrastrutturali nel settore CDR. Proposta per la prima volta nel 1999 da K. Lackner [3] come una delle tecnologie più promettenti, la DAC ha avuto una rapida evoluzione con varie realtà industriali in forma di start-up e PMI [4]. Questa tecnologia funziona convogliando grandi volumi d'aria attraverso filtri selettivi per la CO₂, rigenerati tramite trasferimento di energia (solitamente termica) per rilasciare CO₂ pura da stoccare o riutilizzare. Rispetto alle soluzioni naturali, la DAC è geograficamente meno vincolata, chimicamente più efficiente quando scalata a livello industriale, e offre la possibilità di misurare e verificare l'intero processo di cattura e rimozione.

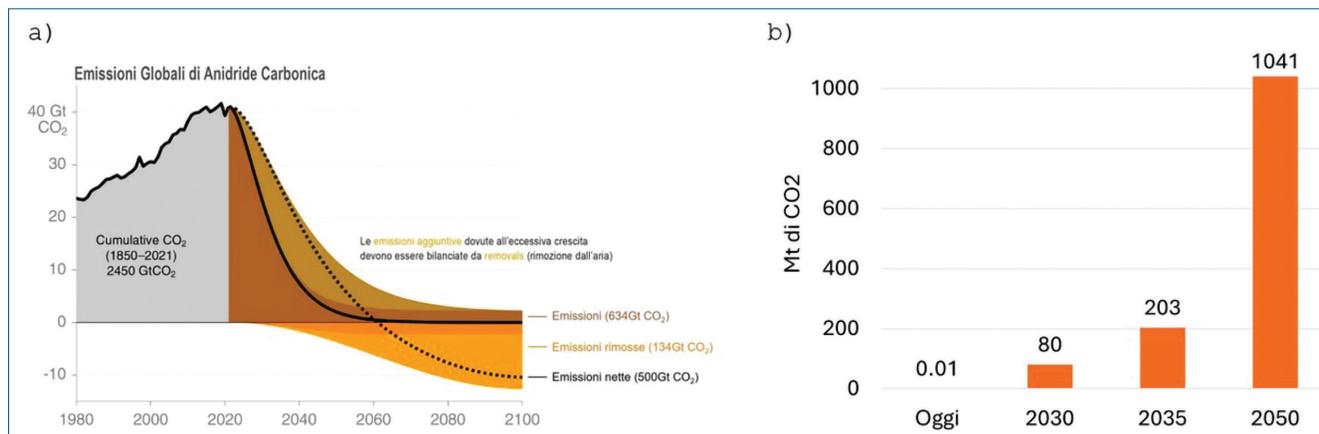


Fig. 1 - a) Obiettivi di rimozione di CO₂ entro fine secolo; b) rimozioni totali tramite Direct Air Carbon Capture and Storage secondo lo scenario di emissioni nette zero nel 2050

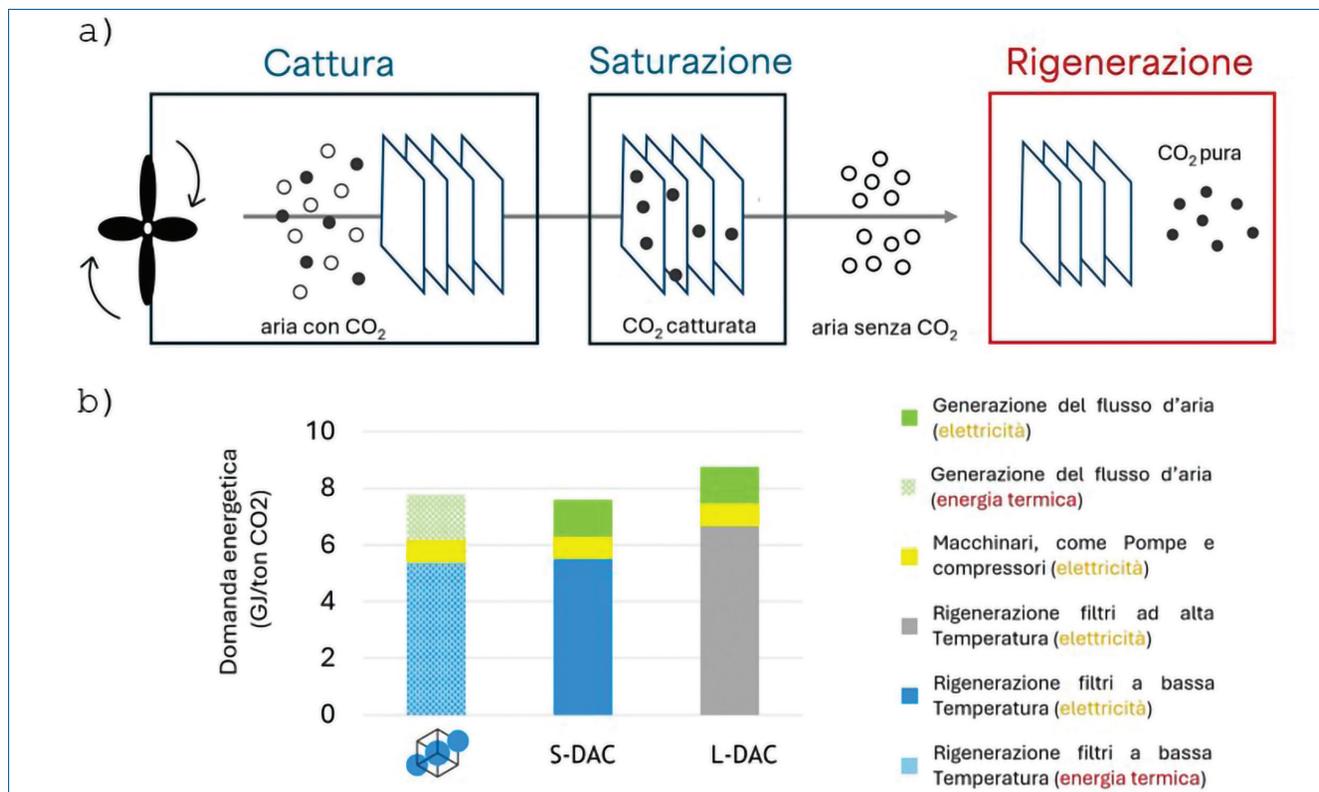


Fig. 2 - a) Rappresentazione schematica degli attuali processi DAC; b) domanda energetica degli attuali processi DAC (Liquid-DAC e Solid-DAC) paragonati a CarpeCarbon

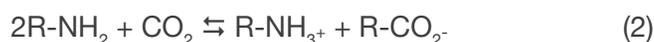
Tuttavia, le tecnologie DAC più avanzate al momento richiedono 7,2-10⁸ GJ per tonnellata di CO₂ rimossa [5]: circa il 30% serve a movimentare l'aria tramite grosse ventole, il resto serve per rigenerare i filtri (Fig. 2). È quindi fondamentale alimentare gli impianti con energie rinnovabili a basso costo per garantire un bilancio di CO₂ negativo. Tuttavia, essendo la CDR una soluzione complementare alla riduzione delle emissioni, è necessario garantire l'assenza di competizione per energia rinnovabile necessaria alla transizione energetica di altri settori.

Materiali per la DAC

Una sfida tecnologica per la DAC è identificare materiali filtranti efficaci e selettivi per la CO₂, che operino con bassa richiesta energetica. La tecnologia Liquid-DAC di Carbon Engineering [6] impiega soluzioni acquose di basi forti (NaOH, KOH), che reagiscono con la CO₂ formando bicarbonati (reazione (1)):



Sebbene efficaci e a basso costo come materie prime, queste soluzioni richiedono più fasi di separazione e calcinazione con T > 800 °C per il rilascio della CO₂. La tecnologia Solid-DAC invece, come quella di Climeworks [7], utilizza adsorbenti solidi classificabili come fisisorbenti (interazioni non covalenti) o chemisorbenti (legami covalenti con la CO₂). Ad oggi, i più diffusi sono i chemisorbenti con gruppi amminici, che reagiscono secondo le reazioni (2) e (3), formando carbammati e carbonati d'ammonio:



Queste due reazioni sono reversibili fornendo calore (80-120 °C) e riducendo la pressione per favorire la cinetica. Le ammine sono versatili e modulabili chimicamente [8], ma meno stabili rispetto alle soluzioni liquide, poiché vanno incontro a degradazione e ossidazione [9]. Tra gli adsorbenti amminici più studiati c'è la PEI (polyethyleneimine) [10, 11], un polimero ricco di ammine capace di catturare

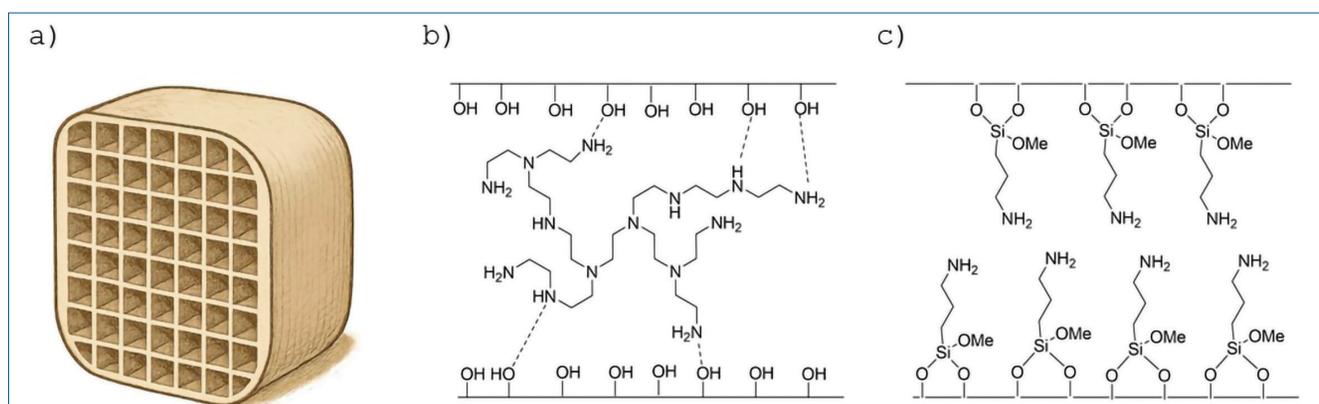


Fig. 3 - Esempi di funzionalizzazione di un honeycomb (a), tramite impregnazione con polietilenimina, o PEI (b), e grafting, tramite formazione di legame covalente, con silanolammine (c)

CO₂ anche a basse concentrazioni. La PEI viene depositata su supporti porosi come biossido di silicio o γ -allumina [12] mediante impregnazione, tecnica semplice che consente l'utilizzo di strutture tridimensionali ottimizzate per la filtrazione come gli honeycomb, strutture a nido d'ape (Fig. 3) [13]. Tuttavia, la debole interazione tra PEI e supporto può causare lisciviazione e bassa stabilità operativa. Inoltre, l'alta massa molecolare della PEI rallenta le cinetiche di cattura e rilascio.

In alternativa, le ammine possono essere legate covalentemente al supporto, ad esempio formando silanolammine su superfici silicee, migliorando la stabilità operativa [8, 14]. Un'altra classe promettente è quella dei MOF (Metal-Organic Frameworks), strutture porose che combinano ioni metallici e leganti organici creando strutture ad altissima area superficiale. I MOF possono funzionare sia come fisorbenti che chemisorbenti, a seconda che venga effettuata una funzionalizzazione. A livello sperimentale, queste sostanze presentano elevate prestazioni in capacità di cattura e ridotta richiesta energetica. Tuttavia, la loro instabilità agli agenti atmosferici, la fragilità meccanica delle strutture e l'alto costo delle materie prime ne limitano per il momento l'applicazione industriale [11, 15].

La ricerca di un materiale "ideale" continua: esso dovrebbe combinare alta capacità di cattura, bassa energia di rigenerazione e stabilità a più cicli di cattura e rilascio. Inoltre, il materiale adsorbente deve essere adattabile alle condizioni operative (es. umidità e temperatura dell'aria) senza perdere in performance.

Infine, è cruciale considerare anche il destino della CO₂ catturata. Essa può essere riutilizzata in ambi-

ti industriali (es. bevande gassate, solventi, sintesi chimiche, etc.), e convertita in prodotti secondari, ad esempio combustibili net-zero (e-fuels) [16], o stoccata permanentemente in forme più stabili climaticamente inattive. L'utilizzo della CO₂ atmosferica in sostituzione di quella fossile rende i cicli produttivi più circolari. Mentre lo stoccaggio della CO₂ ha come obiettivo la sua effettiva rimozione dall'atmosfera. La CO₂ catturata può essere stoccata in giacimenti di idrocarburi ormai esausti o in rocce vulcaniche. Mentre nel primo caso la CO₂ viene fisicamente confinata nelle rocce in cui è iniettata, nel secondo reagisce con le rocce con cui è in contatto e si trasforma in carbonato minerale. Questo processo naturale e veloce, detto "mineralizzazione", garantisce lo stoccaggio permanente e sicuro e abbate i costi e i tempi di monitoraggio del sito in cui avviene.

La tecnologia di CarpeCarbon

CarpeCarbon nasce in Italia nel 2022 con lo scopo di sviluppare una tecnologia DAC a basso costo, rendendo un processo altamente energivoro, com'è quello della DAC, termicamente efficiente, evitando così di entrare in competizione con gli sforzi per la transizione energetica. L'innovazione principale consiste nell'utilizzare energia termica a bassa entalpia per operare durante le fasi più energivore della DAC (Fig. 4a). Infatti, il processo proprietario permette di sfruttare in maniera efficiente l'energia termica proveniente da diverse fonti (e.g., radiazione solare e calore di scarto derivante da processi industriali) per generare un flusso d'aria costante che non necessita ventole e rigenerare i filtri saturati durante la cattura. In questo modo, si

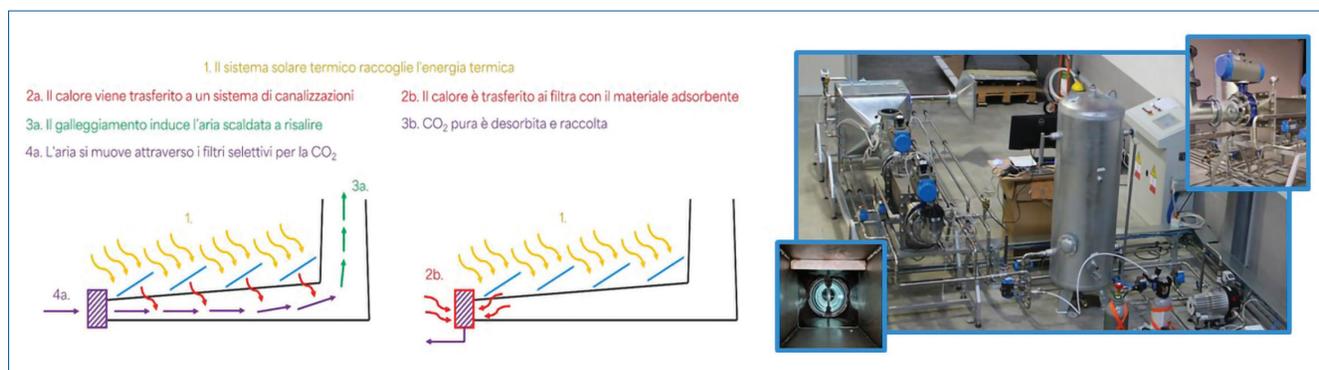


Fig. 4 - a) Schema semplificato del processo proprietario di CarpeCarbon; b) prototipo dell'intero processo DAC, dalla cattura dall'aria allo stoccaggio temporaneo in bombola

riesce a ridurre fino al 90% i consumi di energia elettrica e i costi operativi.

In configurazione stand-alone, CarpeCarbon è in grado di sfruttare la radiazione solare, accumulare calore e utilizzarlo in modo preciso e controllato durante l'arco della giornata. Il sistema è modulare ed è composto da unità filtranti che operano simultaneamente cattura della CO₂ e rigenerazione del materiale adsorbente, con l'obiettivo di incrementare l'efficienza energetica e la produttività dell'impianto. Inoltre, i moduli filtranti sono pensati per utilizzare diverse tipologie di materiali adsorbenti e richieste energetiche, senza che questo si traduca in un aumento del costo di cattura. L'impianto è progettato per operare in modo automatizzato e senza la necessità di allacciarsi alla rete elettrica. Quest'ultimo aspetto conferisce un'alta flessibilità nella localizzazione dell'impianto, ad esempio in zone desertiche e in prossimità di un sito di stoccaggio.

La tecnologia che integra la chimica dei materiali adsorbenti con l'ingegneria dell'impiantistica è in fase di validazione, con i primi prototipi (un esempio in Fig. 4b) assemblati e testati in condizioni reali. L'azienda sta attualmente lavorando alla costruzione del suo impianto pilota che validerà il processo ad una scala significativa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Priestley Centre for Climate Futures**, 2024.
- [2] **International Energy Agency (IEA)**, Reports, 2023.
- [3] K.S. Lackner *et al.*, Conference "Carbon Dioxide Extraction from Air: Is It An Option?", 1999.
- [4] **Climeworks**, 2024.

- [5] A Research Agenda, National Academies of Sciences, Washington, DC, 2019.
- [6] **Carbon Engineering**, 2023.
- [7] C. Gebald *et al.*, Patent WO2014170184A1, 2014.
- [8] X. Shi *et al.*, *Angewandte Chemie*, 2020, **59**, 6984.
- [9] G.T. Rochelle *et al.*, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012, **1**, 183.
- [10] A. Goeppert *et al.*, *Chem. Sus. Chem.*, 2014, **7**, 1386.
- [11] A. Sinha *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**, 750.
- [12] P. Priyadarshini *et al.*, *ACS Environ. Au.*, 2023, **3**, 295.
- [13] K. Maresz *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **383**, 123175.
- [14] J.A. Wurzbacher, C. Gebald, A. Steinfeld, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 3584.
- [15] T.M. McDonald *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7056.
- [16] C.G. Visconti, Avogadro Colloquia, Politecnico di Milano, 2023.

Capturing CO₂ Directly from the Air

Among the technological solutions for mitigating climate change, Direct Air Capture (DAC) combined with permanent CO₂ storage is one of the most promising. DAC uses filter materials that selectively retain CO₂ while letting other gases go. CarpeCarbon, the first Italian DAC start-up, has developed an innovative process that cuts costs and consumption.



Alessio Fuoco^a, Valentina Crocellà^b

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.4.20>

^aIstituto per la Tecnologia delle Membrane, CNR-ITM Rende (CS)

alessio.fuoco@cnr.it

^bDipartimento di Chimica, Università di Torino
valentina.crocella@unito.it

CO₂, DA SCARTO A COMBUSTIBILE

Una corretta gestione del ciclo dell'anidride carbonica deve prevedere sia la sua cattura che il suo riutilizzo. Di grande interesse tecnologico sono i dispositivi capaci di effettuare questi due processi simultaneamente. Un esempio in via di sviluppo sono le membrane innovative con doppia funzionalità, che puntano ad effettuare la cattura e la conversione della CO₂ in combustibili in un unico modulo.

Il cambiamento climatico è una delle sfide più urgenti della nostra epoca. Non si tratta solo di una questione ambientale, ma di una crisi sistemica che coinvolge tutti gli aspetti della società umana. Il riscaldamento globale è attribuibile alle attività antropiche, in particolare all'eccessiva emissione di gas serra come l'anidride carbonica (CO₂) portando la concentrazione di quest'ultima ad oltre 400 ppm (parti per milione). Questi 400 ppm di CO₂, sebbene rappresentino una frazione minima rispetto ad altri gas presenti nella nostra atmosfera, sono responsabili dell'aumento della temperatura media terrestre, con impatti già ben visibili sul nostro delicato ecosistema. Il 2024 è stato l'anno più caldo mai registrato a livello globale e il primo anno solare in cui la temperatura media globale ha superato di 1,5 °C quella del livello preindustriale [1], valore critico definito nell'accordo di Parigi. Di fronte a questi scenari, la principale sfida dell'umanità è invertire l'aumento delle emissioni di gas serra per mitigare le gravi conseguenze sul clima globale. In questo contesto, la transizione della società moderna verso un'economia più sostenibile e circolare deve essere accelerata. Tuttavia, per poter vincere questa sfida, soluzioni incrementali, come il miglioramento dell'efficienza energetica o la semplice sostituzione di tecnologie obsolete, non sono più sufficienti. È necessario un cambio di paradigma, un ripensamento radicale del nostro modello di sviluppo, che coinvolga ogni settore della società. Bisogna quindi creare una rete in cui ricerca scientifica, industria, agricoltura, società e governi collaborino al fine di modificare struttu-

ralmente tutto il ciclo di vita dei diversi prodotti e processi caratteristici della nostra era, con l'implementazione di soluzioni su larga scala.

Uno dei pilastri fondamentali di questa transizione è il passaggio da un'economia lineare, basata sul concetto "estrai-produci-consuma-smaltisci", a un'economia circolare, in cui gli scarti vengano riutilizzati e trasformati. Questo concetto può essere utilizzato anche su uno "scarto" come la CO₂, implementando un ciclo sostenibile della CO₂, basato su processi di cattura e utilizzo il cui bilancio finale di emissioni nette sia zero o negativo. La gestione dell'intero ciclo del carbonio è essenziale per raggiungere l'obiettivo alla base del Green Deal europeo. L'Unione Europea ha tracciato un percorso chiaro con il Green Deal, una strategia che mira a rendere l'Europa il primo continente climaticamente neutrale entro il 2050. Per raggiungere questo obiettivo è necessario promuovere soluzioni integrate per ridurre le emissioni, salvaguardare la biodiversità, migliorare l'uso delle risorse naturali e trasformare l'intero sistema produttivo. Anche in questo caso è necessario un cambio di paradigma, in cui, l'anidride carbonica si tramuti da rifiuto (minaccia) a materia prima seconda (risorsa) per poter essere convertita in prodotti utili e che oggi sono realizzati utilizzando fonti non rinnovabili.

Nel 2022, l'Unione Europea, tramite il Consiglio Europeo per l'Innovazione (European Innovation Council - EIC), ha deciso di giocare un ruolo di primo piano nello sviluppo di nuove tecnologie in grado di ridurre le emissioni di CO₂ (e di azoto) e di trasformarle in sostanze utili. A tal fine, ha lanciato la

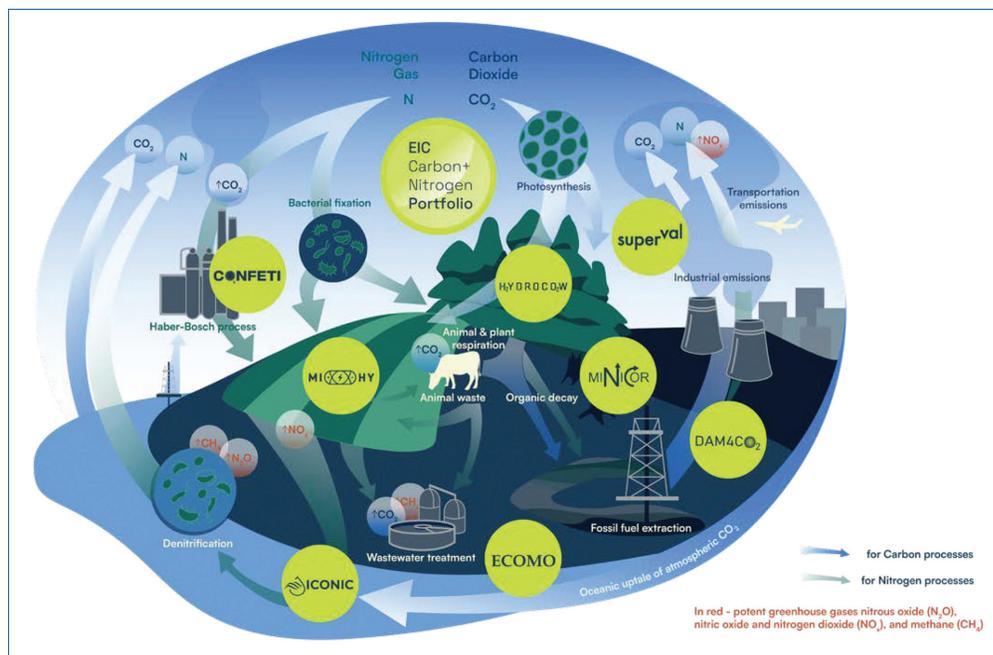


Fig. 1 - Schematizzazione dei cicli della CO₂ e dell'azoto e posizionamento dei progetti afferenti all'EIC-CO₂ and Nitrogen portfolio [2]

EIC Pathfinder Challenge intitolata “Carbon dioxide and nitrogen management and valorisation” con un duplice obiettivo: abbattere l’impatto ambientale e, allo stesso tempo, generare valore economico. L’idea alla base di questa sfida era quella di creare un ciclo virtuoso in cui le emissioni non siano più un problema da eliminare, ma una risorsa da gestire e valorizzare, sviluppando tecnologie energetiche efficienti, economicamente sostenibili, scalabili a livello industriale e che non richiedano l’uso di materie prime critiche. Tra le oltre 100 proposte progettuali presentate, ne sono state selezionate 8 che hanno avviato le attività a fine 2023 e costituiscono il “CO₂ and Nitrogen Portfolio” [2].

La composizione del portfolio comprende un ampio ventaglio di tecnologie, selezionate per garantire una diversificazione delle soluzioni per la cattura e la conversione di CO₂ e azoto (Fig. 1). Le soluzioni proposte spaziano dalla conversione elettrochimica per la produzione di urea (CONFETI [3] e ICONIC [4]) alla conversione bio-elettrochimica per la produzione di acetati (ECOMO [5]). Altri progetti si basano sulla conversione fotochimica per la produzione di formiato (SUPERVAL [6]) o combustibili rinnovabili di origine non biologica (DAM4CO₂ [7]) e sulla conversione termica per la produzione di carbone vegetale e gas di sintesi (MINICOR [8]). La conversio-

ne biologica è esplorata nei progetti Mi-Hy [9] e HYDROCOW [10]: il primo mirato a migliorare la crescita delle piante, il secondo dedicato alla produzione di proteine alimentari. Maggiori informazioni sulla tipologia di conversione impiegata, sulla sorgente di CO₂ e sui campi di applicazione finali sono disponibili nel documento ad accesso aperto: “Carbon dioxide and nitrogen management and valorisation portfolio: strategic plan” [11].

All’interno del portfolio, DAM4CO₂ riveste un particolare interesse per il contesto nazionale, poiché è coordinato dall’Istituto per la Tecnologia delle Membrane del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-ITM) e coinvolge altri enti di eccellenza del sistema della ricerca italiana, come l’Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (CNR-ICCOM) e il Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM). L’unità di ricerca INSTM è costituita da diversi/e ricercatori/ricercatrici operanti presso le Università di Perugia (UniPg), di Pisa (UniPi) e di Torino (UniTo). Il consorzio, di natura fortemente multidisciplinare, include inoltre partner internazionali dell’Università Politecnica di Valencia (Spagna), delle Università di Swansea e di Edimburgo (Regno Unito), e due imprese europee: Primalchit Solutions (Spagna) e Me-Sep Sp. z o.o. (Polonia), come illustrato in Fig. 2.

Il progetto DAM4CO₂ propone una tecnologia integrata e innovativa basata sull’impiego di membrane, alimentata da fonti di energia rinnovabile, con l’obiettivo di ridurre in modo significativo le emissioni di CO₂, nei settori energetico, industriale e agricolo. Il progetto si inserisce nel quadro degli ambiziosi obiettivi fissati dal Green Deal Europeo per la neutralità climatica.

Le unità di ricerca coinvolte nel progetto stanno sviluppando una nuova tecnologia a emissioni

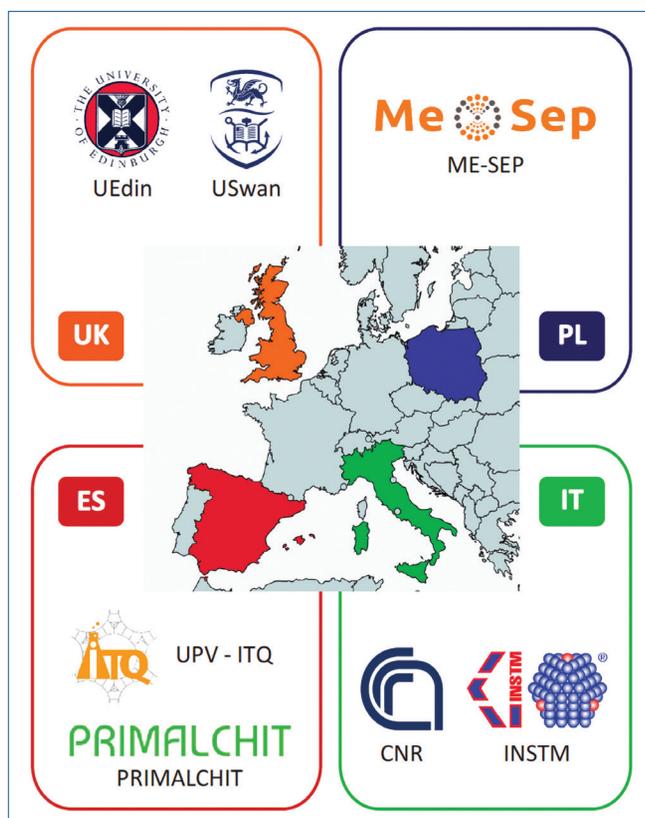


Fig. 2 - Mappa dell'Europa e provenienza dei partner coinvolti in DAM4CO₂

zero, capace di catturare la CO₂ dai gas di scarico industriali e di convertirla in prodotti ad alto valore aggiunto (Fig. 3). L'ambizioso obiettivo è quello di sviluppare una membrana bifunzionale in grado di separare selettivamente la CO₂ e simultaneamente di convertirla foto-cataliticamente in molecole C₄₊, utilizzabili come combustibili. DAM4CO₂ mira a superare i limiti delle tecnologie a membrana convenzionali, sviluppando membrane con doppia funzionalità, dotate di uno strato altamente selettivo e resistente per la separazione dei gas, e di uno strato fotocatalitico in grado di integrare in un unico processo la reazione di spostamento del Gas d'Acqua inversa (Reverse Water Gas Shift - RWGS) e la sintesi di Fischer-Tropsch (FT), necessarie per la produzione diretta di idrocarburi.

Per entrambi gli strati viene utilizzato il concetto di Membrana a Matrice Mista (MMM). Una MMM è formata da una fase continua (un polimero solubile), e da una fase dispersa (riempitivo insolubile) che combina la buona processabilità del polimero con le proprietà di trasporto e/o catalitiche della fase dispersa. Al fine di produrre le membrane bi-

funzionali, la fase continua di entrambi gli strati è costituita da polimeri solubili a microporosità intrinseca (PIM). La fase dispersa, invece, è realizzata utilizzando strutture metallo-organiche (MOF) o PIM insolubili che migliorano la capacità di cattura della CO₂, o da fotocatalizzatori mono o bifunzionali per promuovere la conversione della CO₂, attraverso le reazioni di RWGS e FT.

Un aspetto cruciale nello sviluppo di queste membrane è la compatibilità tra la fase continua e quella dispersa che consente di ottenere MMM prive di difetti, e, quindi, con prestazioni ottimali. Considerando che lo spessore dello strato selettivo in una membrana è dell'ordine del micrometro, i materiali che compongono la fase dispersa devono avere dimensioni comparabili o inferiori, al fine di evitare dei veri e propri "cortocircuiti" degli strati attivi. Parte dell'attività di ricerca è quindi dedicata anche alla modifica dei processi di sintesi dei MOF, dei PIM insolubili e dei catalizzatori, al fine di ridurre le dimensioni delle loro particelle senza però compromettere le proprietà funzionali. Un approccio alternativo consiste nella funzionalizzazione della superficie esterna dei MOF con gruppi chimici, in grado di migliorare l'affinità con i polimeri usati nella fase continua. Parallelamente, si sta lavorando anche per aumentare la sostenibilità ambientale dei materiali sintetizzati, siano essi innovativi o di letteratura. Questo implica la sostituzione di solventi organici tradizionali ad alto impatto ambientale, a favore di sintesi in soluzione acquosa, con solventi più sostenibili, o tramite processi meccanochimici, che riducono i prodotti di scarto.

Lo stesso approccio sostenibile viene applicato ai protocolli di preparazione delle membrane e dei supporti porosi. Sebbene le tecnologie a membrana siano generalmente considerate "green" e sostenibili, l'attuale produzione delle membrane è ben lungi dall'essere sostenibile, poiché prevede l'utilizzo di solventi tossici e nocivi per la lavorazione di polimeri, per la maggior parte derivati da fonti fossili. A livello industriale, si stima che ogni anno vengano prodotti oltre 50 miliardi di litri di acque reflue contaminate da solventi ad alto impatto ambientale, quali la *N,N*-dimetilformamide (DMF) e *N*-metil-2-pirrolidone (NMP), solo nel settore della produzione di membrane [13]. Pertanto, la preparazione di supporti porosi sostenibili utilizzando solventi ecologici e polimeri rinnovabili rappre-

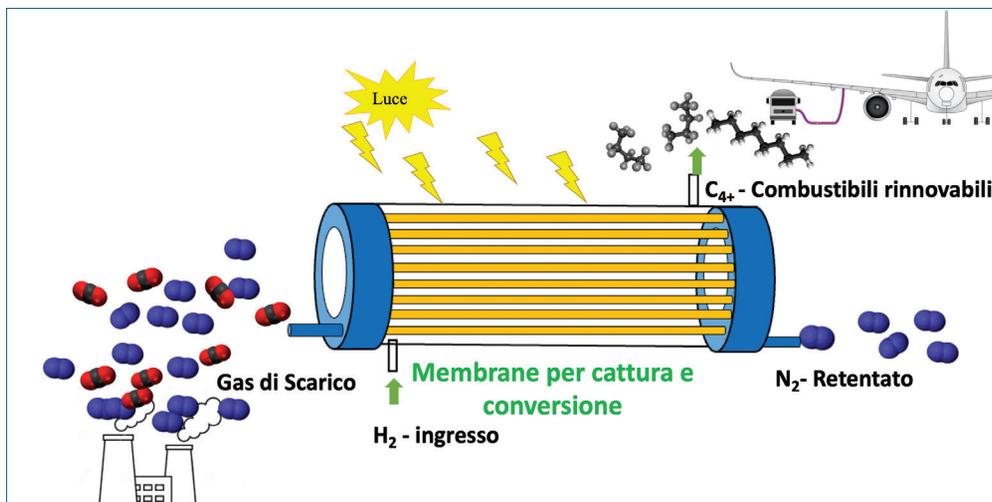


Fig. 3 - Rappresentazione schematica della membrana bifunzionale di DAM4CO₂ (GA: 101115488) [12] DAM4CO₂

senta un passo fondamentale non solo per ridurre l'impatto ambientale complessivo, ma anche per rafforzare la competitività industriale dell'Europa e dell'Italia nel settore delle membrane, non solo per la separazione dei gas, ma anche per i processi a membrana che coinvolgono liquidi.

Alla fine del progetto sarà realizzato un prototipo di laboratorio, sviluppato secondo l'approccio Progetta - Realizza - Testa - Impara (in inglese Design-Build-Test-Learn - DBTL), per la validazione del "proof-of-concept". Questo metodo prevede la realizzazione di moduli con configurazioni diverse, utili per comprendere i limiti pratici della tecnologia. Tali limiti possono comprendere, ad esempio, un'esposizione non uniforme dei fotocatalizzatori alla luce, o un'inefficiente diffusione dell'idrogeno verde, necessario per la reazione FT, all'interno del modulo, con conseguente abbassamento della selettività verso idrocarburi a catena più lunga. Limiti ingegneristici possono derivare anche da componenti apparentemente secondari, come raccordi o colle che devono resistere alle temperature e pressioni di esercizio e non reagire con i prodotti di reazione.

Il dispositivo finale di validazione su scala di laboratorio integrerà in un unico sistema sia la cattura che la conversione della CO₂, minimizzando problemi logistici e di spazio derivanti dalla messa in opera di una nuova tecnologia in impianti già esistenti. Infatti, questa nuova tecnologia integrata a membrana consentirà di compattare il processo e abbattere i costi, sia di costruzione che di esercizio,

rispetto alle tecnologie attualmente disponibili. Un altro punto chiave del progetto è l'impiego esclusivo di materie prime non critiche nella sintesi dei nuovi materiali e nella preparazione delle membrane e dei moduli. La lista delle materie prime critiche viene definita dalla Commissione Europea combinando la rilevanza economica del materiale per i settori produttivi europei e il rischio di interruzioni nella catena di approvvigionamento nell'UE [14]. Questo significa che anche materiali abbondanti nel mondo possono diventare critici se si trovano in Paesi con cui l'UE ha rapporti instabili. Di conseguenza, il paniere di materie prime da utilizzare per la produzione dei materiali per la cattura della CO₂, ma soprattutto per la sua conversione fotocatalitica, è esiguo e rappresenta una delle principali sfide di DAM4CO₂. Un'ulteriore difficoltà consiste nel trovare il miglior compromesso tra le condizioni operative tipiche delle membrane per la cattura della CO₂, che generalmente lavora a temperature prossime a quelle ambientali, e quelle richieste dallo strato catalitico, che invece necessita di temperature più elevate. Per ottimizzare il processo e valutarne la sostenibilità economica viene condotta un'analisi tecnico-economica, che simula diversi scenari operativi, variando temperatura, pressione e proprietà della membrana. Questo studio permette di valutare l'efficienza di recupero della CO₂, il grado di conversione e la selettività verso prodotti C₄₊, tenendo conto anche di eventuali perdite di idrogeno. Infine, viene anche eseguita la valutazione del ciclo di vita (LCA) sia dei materiali sia dell'intero processo, per verificarne la reale sostenibilità ambientale e garantire che il bilancio finale delle emissioni sia neutro in termini di carbonio.

Il cambiamento climatico è una realtà attuale che richiede azioni concrete e immediate. Progetti come DAM4CO₂ dimostrano come la CO₂ possa trasformarsi da problema ambientale a risorsa

preziosa, contribuendo alla creazione di un'economia circolare e sostenibile. Attraverso l'innovazione tecnologica e la collaborazione internazionale, possiamo costruire un futuro più pulito, resiliente e giusto per le generazioni presenti e future.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://climate.copernicus.eu/copernicus-2024-first-year-exceed-15degc-above-pre-industrial-level>
- [2] <https://eic.co2nitrogen.eu/about/>
- [3] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115182>
- [4] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115204>
- [5] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115403>
- [6] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115456>
- [7] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115488>
- [8] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115506>
- [9] <https://cordis.europa.eu/project/id/101114746>
- [10] <https://cordis.europa.eu/project/id/101115118>
- [11] <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/cad9bc52-43ea-11ef-865a-01aa75ed71a1>
- [12] <http://www.dam4co2.eu/>
- [13] M. Razali, J.F. Kim *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 5196.
- [14] https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en

CO₂ from Waste to Fuel

Proper management of the carbon dioxide cycle must include both its capture and its reuse. Of great technological interest are devices capable of carrying out these two processes simultaneously. An example under development are innovative double active membranes that aim to capture and convert CO₂ in renewable fuels in a single module.

 **Chemistry
Europe**

European Chemical
Societies Publishing

WILEY-VCH

The Journal for Excellence in Chemistry, Open to All

Why publish with *ChemistryEurope*?

- Fully open access for global reach and impact
- No article publication charges until June 2026
- Highest publishing standards backed by a team of academic Editors-in-Chief and expert in-house editors
- Rapid dissemination of your research through fast editorial decisions and efficient article processing



The flagship journal of the Chemistry Europe publishing association



FORMIATO: UN FUTURO SOSTENIBILE DALLA CO₂

La conversione della CO₂ in formiato mediante enzimi come le formiato deidrogenasi (FDH) rappresenta una strategia promettente per ridurre le emissioni e valorizzare la CO₂. Tuttavia, per rendere il processo sostenibile, sono necessari ulteriori sviluppi per ottimizzare sia l'efficienza di conversione che la rigenerazione del cofattore (NADH o metil viologeno).

Il cambiamento climatico dovuto all'accumulo di CO₂ nell'atmosfera e causato dall'utilizzo preponderante di risorse fossili come fonti di energia, è uno dei problemi più urgenti che l'umanità deve affrontare. La transizione energetica necessaria per rallentare o fermare l'aumento di CO₂ nell'atmosfera e, di conseguenza, il riscaldamento globale, è in corso da alcuni anni, e sta cercando di sviluppare o migliorare tecnologie capaci di convertire fonti rinnovabili di energia (vento, radiazione solare ecc.), in energia elettrica o "fuels". Tuttavia, tecnologie capaci di catturare e riutilizzare la CO₂ prodotta da processi di combustione, sono un campo di ricerca ancora molto attivo. Piuttosto che stoccare o intrappolare la CO₂ per evitare un suo rilascio in atmosfera, molto interessante è la possibilità di riciclare la CO₂ in qualcosa di utile. Tra i prodotti di riduzione della CO₂, il formiato è il derivato più semplice (Fig. 1) ma, nonostante questo, ha un valore commerciale notevole in quanto può essere utilizzato come materia prima [1], oppure come carrier di idrogeno da utilizzare in "Catalytic

Transfer Hydrogenation" [2] in reazioni di riduzione con idrogeno o in celle a combustibile per la produzione di corrente elettrica [3]. Quest'ultimo impiego permetterebbe di stoccare energia ottenuta da fonti rinnovabili intermittenti in un combustibile. La riduzione della CO₂ può essere effettuata attraverso riduzione elettrochimica (Electrochemical Reduction of Carbon dioxide - ERC) [1] (Fig. 1a). Tuttavia, questo approccio presenta delle limitazioni dovute principalmente ad una scarsa selettività, a causa della competizione con l'evoluzione elettrochimica dell'idrogeno dall'acqua, ed alla scarsa efficienza energetica, che si attesta tra il 40 e il 60%, causata anche dalla suscettibilità alle impurità presenti nelle fonti di CO₂ (come SO_x, NO_x e O₂) [4].

Un'alternativa valutata negli ultimi anni è quella di usare enzimi che presentano vantaggi riguardo la selettività e le condizioni blande di reazione, e fanno di essi, sulla carta, delle valide alternative [4]. Tuttavia, sono numerose le sfide che occorre superare per rendere l'utilizzo degli enzimi applicabi-

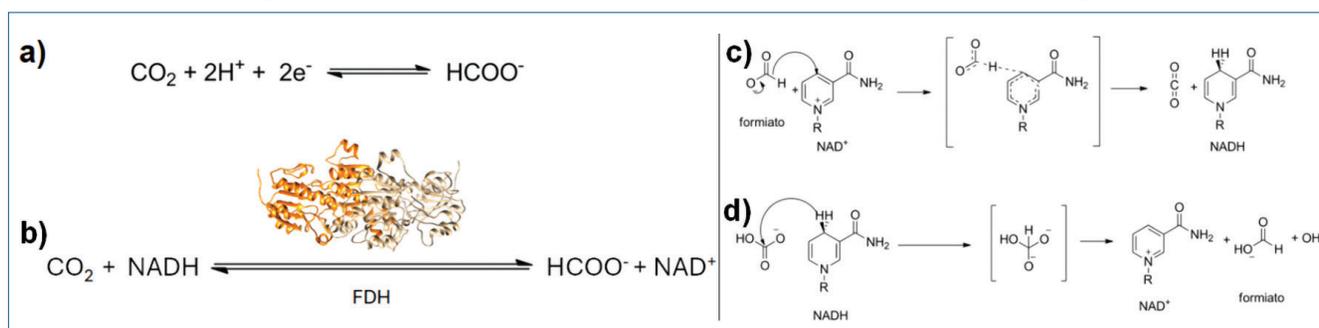


Fig. 1 - a) Reazioni riduzione CO₂; b) riduzione ad opera di FDH; c) meccanismo ossidazione CO₂; d) meccanismo riduzione bicarbonato a formiato

le in contesti industriali: stabilità, sintesi su ampia scala e rigenerazione del cofattore utilizzato dagli enzimi in quantità stechiometrica.

Tra gli enzimi che possono essere utilizzati per la riduzione di anidride carbonica a formiato, le ossido-riduttasi sono la classe di enzimi più studiate. Esse sono in grado di catalizzare il trasferimento di elettroni da un donatore di elettroni ad un accettore di elettroni. Il classico esempio di questa classe di enzimi sono le formiato deidrogenasi (FDH), capaci di trasferire elettroni dal cofattore NAD(P)H alla CO₂ (Fig. 1b).

La famiglia degli enzimi FDH è molto vasta e può essere classificata in due grandi sottogruppi, caratterizzati dalla presenza o meno di metalli [5]. In sintesi, la differenza fondamentale tra le due classi di FDH risiede nella presenza o assenza di metalli nel sito attivo, che determina la necessità di cofattori aggiuntivi, la complessità strutturale, la sensibilità all'ossigeno e il meccanismo catalitico, in particolare nella reazione inversa di riduzione della CO₂. Le FDH metallo-indipendenti, essendo tolleranti all'ossigeno e strutturalmente più semplici, sono considerate più versatili per applicazioni biocatalitiche e per la rigenerazione di NAD(P)H in sistemi che operano in condizioni aerobiche. Le FDH metallo-dipendenti, d'altro canto, benché potenzialmente più attive, richiedono condizioni rigorosamente anaerobiche e fanno parte di sistemi enzimatici più complessi. Oltre al metallo nel sito attivo, possono richiedere la presenza di altri cofattori, a seconda delle subunità enzimatiche coinvolte, come cluster [2Fe-2S] e [4Fe-4S]. Questa necessità di molteplici cofattori rende generalmente la loro produzione proteica più complessa [5].

Il gruppo di FDH metallo-indipendenti è quindi la classe di riduttasi più studiate per questo tipo di applicazione. La loro struttura è generalmente più semplice, essendo spesso omodimeri composti da due domini Rossmann-fold: un dominio catalitico e un dominio che lega il cofattore NAD(P)⁺ [5]. Esempi tipici includono la FDH di *Candida boidinii* (CbFDH).

Le FDH catalizzano una reazione reversibile tra formiato e CO₂ (Fig. 1b). Nella maggior parte dei casi descritti in letteratura, il ruolo principale delle FDH metallo-indipendenti in organismi microbici ospiti e in piante, sembra essere l'ossidazione del

formiato a CO₂ [5, 6]. Questa ossidazione del formiato porta alla riduzione di NAD⁺ a NADH (Fig. 1c). Pertanto, in questo senso, un ruolo naturale è la produzione (o rigenerazione) di NADH come fonte di elettroni. Tuttavia, in molti organismi, la funzione principale di questa ossidazione del formiato, nonostante produca NADH, è considerata principalmente la detossificazione da formiato che si forma durante il metabolismo C1 (ad esempio, da metanolo deidrogenasi e formaldeide deidrogenasi) [5]. Le FDH sono spesso utilizzate in bioprocessi per rigenerare il cofattore NADH. In questi processi, le FDH lavorano spesso in combinazione con altri enzimi che catalizzano la reazione principale. Esempi di enzimi menzionati in questo contesto includono l'alcool deidrogenasi (ad esempio, da *Saccharomyces cerevisiae*) che viene utilizzato per la produzione di alcool cinnamico. Nonostante il ruolo principale descritto per le FDH metallo-indipendenti sia l'ossidazione del formiato con produzione di NADH, le FDH stanno guadagnando sempre più attenzione per la loro capacità di catalizzare la riduzione inversa della CO₂ a formiato [7, 8]. Tra le caratteristiche che le rendono interessanti, oltre alla stabilità all'ossigeno già menzionata, è la buona stabilità termica e la tolleranza a solventi diversi rispetto all'acqua, proprietà che possono essere ulteriormente migliorate tramite ingegneria enzimatica [5]. Per le FDH metallo-indipendenti, questa riduzione della CO₂ a formiato è dipendente dalla presenza di NADH come donatore di elettroni. Il trasferimento di idruro avviene direttamente dal carbonio 4 del nicotinamide alla CO₂ (Fig. 1d). Tuttavia, la riduzione inversa della CO₂ a formiato è meno efficiente rispetto all'ossidazione del formiato, in quanto il potenziale redox di -420 mV è favorevole a quest'ultima reazione. Per favorire la reazione di nostro interesse esistono diverse strategie, principalmente focalizzate sull'enzima stesso, sull'ambiente di reazione e sulla gestione del cofattore [6].

Per quanto riguarda l'enzima la cosa più semplice è quella di selezionare FDH più attive. Il CbFDH è il tipico FDH che può ridurre la CO₂ a formiato con la collaborazione del NADH. L'FDH da *Thiobacillus sp.* KNK65MA (TsFDH), mostra però la più alta attività di riduzione della CO₂ (84,2 volte superiore a quella del CbFDH). Studi strutturali hanno



dimostrato che pur essendo strutturalmente simili, TsFDH presenta loop N- e C-terminali prolungati, che sono probabilmente correlati a una maggiore attività riduttiva della CO_2 [4]. Anche l'ambiente di reazione può però influire sull'efficienza della reazione. Ad esempio, le attività di riduzione della CO_2 di tutte le FDH in condizioni acide sono molto più elevate di quelle in condizioni neutre a causa dell'aumento di 5,8 volte dell'affinità di legame della CO_2 [5, 6].

Attualmente, i dettagli molecolari del meccanismo di riduzione della CO_2 non sono ancora completamente svelati e sono necessari ulteriori studi anche tramite l'utilizzo della AI per sbloccare appieno il potenziale delle FDH in questa direzione. L'ingegneria enzimatica può essere applicata per migliorare la stabilità termica e/o chimica dell'enzima, spostare la preferenza per il cosubstrato, o addirittura modificare radicalmente l'attività catalitica, come dimostrato dalla trasformazione di una FDH in una glicosilato reduttasi tramite specifiche mutazioni che hanno aumentato l'efficienza catalitica per la nuova reazione prevenendo quasi completamente l'ossidazione del formiato [5]. Le simulazioni di dinamica molecolare e gli studi elettrochimici possono fornire informazioni utili che potrebbero guidare la riprogettazione delle FDH per otte-

nere velocità di conversione ancora più elevate. Infine, anche la rigenerazione del cofattore è essenziale per guidare la riduzione della CO_2 . È stato calcolato che la costante di equilibrio della reazione in Fig. 1b è pari a 10^7 . Questo implica che, perché l'equilibrio della reazione sia spostato verso la formazione di formiato, la concentrazione di cofattore NADH debba essere due ordini di grandezza superiore a quella del formiato [6]. Occorre quindi avere un buon metodo di rimozione del prodotto di reazione oltre che un efficiente metodo di rigenerazione del NADH. Metodi elettrochimici diretti per la rigenerazione del NADH sono poco efficienti perché normalmente portano anche alla formazione di isomeri e dimeri del NADH, specie che non sono attive enzimaticamente [9]. Inoltre, richiede un alto *over-potential* che rende il processo poco efficiente dal punto di vista energetico. Sono stati proposti differenti meccanismi per la rigenerazione del NADH che utilizzano come mediatore un complesso di rodio (in particolare il pentametil-ciclopentadienil-2,2'-bipiridina-rodio(III)-idrato $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ o $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}]^+$). Questo complesso è tra i catalizzatori non enzimatici più efficaci per la riduzione di NAD(P)^+ a NAD(P)H . $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}]^+$ può essere ridotto trasformandosi nell'idruro $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}$ che è poi in grado di trasferire l'idruro al cofattore ridotto

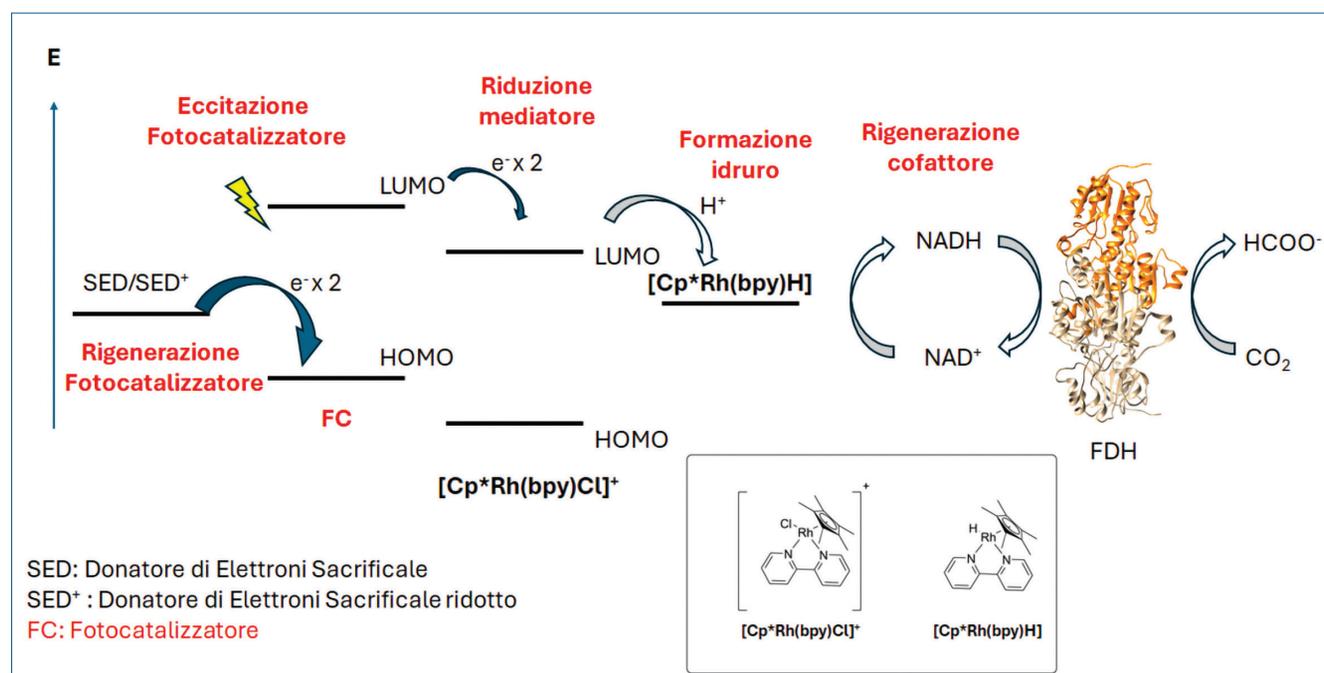


Fig. 2 - Rigenerazione NAD^+ ad opera di un fotocatalizzatore e mediata da $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}]^+$

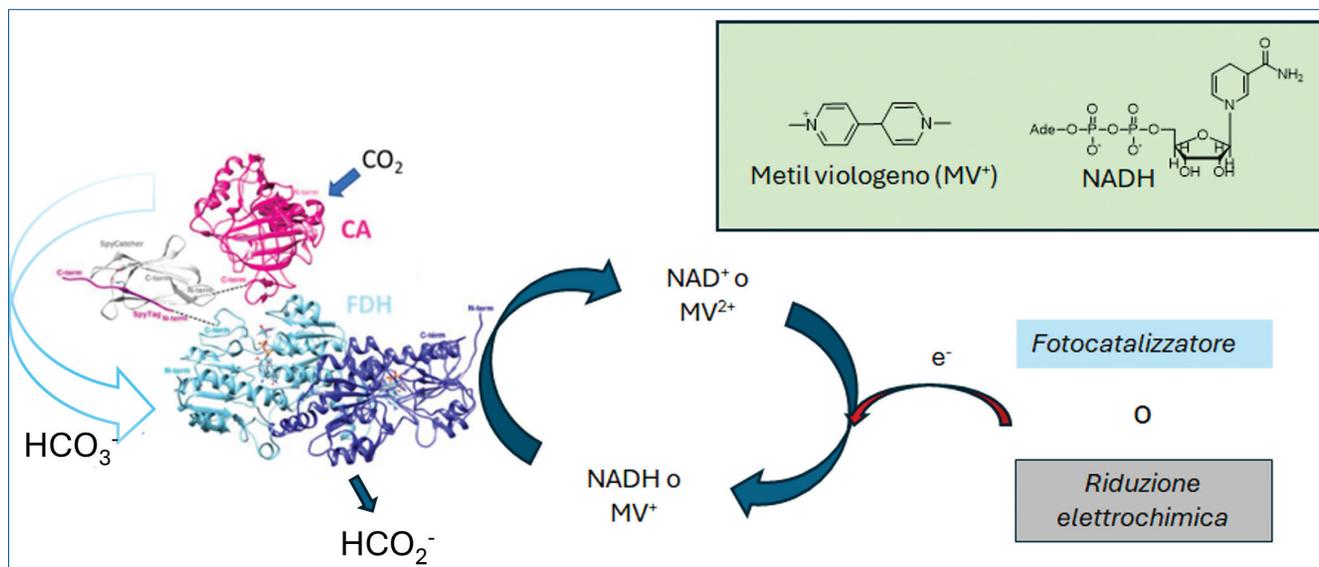


Fig. 3 - Utilizzo di FDH e CA per la cattura e riduzione della CO₂ a formiato

(NAD⁺) [7, 10]. La riduzione del mediatore può essere effettuata attraverso metodi elettrochimici oppure attraverso opportuni fotocatalizzatori. L'utilizzo di fotocatalizzatori è la via auspicabile perché permetterebbe di utilizzare direttamente la radiazione solare per rigenerare NADH e da questo a fuels (formiato). La letteratura riporta vari sistemi sia omogenei che eterogenei: complessi molecolari di rodio e fotosensibilizzatori organici (come Eosina Y e porfirine) come catalizzatori omogenei; complessi di rodio immobilizzati su vari supporti (nanotubi di carbonio, MOF, polimeri, elettrodi di carbonio) e materiali semiconduttori come g-C₃N₄ e TiO₂ sono presentati come catalizzatori eterogenei per la rigenerazione del NADH [11] (Fig. 2). Tuttavia [Cp^{*}Rh(bpy)H₂O]²⁺ disperso in soluzione può interagire con l'enzima, in particolare con gruppi tiolici od amminici, e portare alla disattivazione del catalizzatore stesso [8]. Per questo motivo la strategia che prevede di ancorare il catalizzatore ed in parte segregarlo dalla proteina, magari immobilizzando anche l'enzima, sembra essere la via più promettente [9].

Un'altra strada che è stata percorsa è quella di utilizzare cofattori alternativi all'NADH, con lo scopo sia di eliminare il mediatore di Rh (con tutte le problematiche connesse) sia di spostare l'equilibrio della reazione verso la formazione del formiato. Recentemente è stato esplorato l'uso di cofattori artificiali, come il radicale cationico del metilviologeno (MV⁺) [6]. Questa specie radicalica può es-

essere facilmente generata sia elettrochimicamente che per fotocatalisi. Può essere utilizzato dalla FDH metallo-indipendenti, in particolare da CbFDH, per catalizzare la riduzione della CO₂ a formiato. Una delle caratteristiche più interessanti è che MV⁺ agisce come cofattore "unidirezionale", essendo utilizzato efficacemente dall'FDH per la riduzione della CO₂ ma non per la reazione inversa di ossidazione, il che contribuisce a rese elevate. Questo è dovuto ad un potenziale di ossidoriduzione della coppia MV²⁺/MV⁺ di 0,120 V più negativo rispetto alla coppia NAD⁺/NADH.

Sulla base di queste prerogative, e grazie all'iniziativa europea Clean Energy Transition Partnership (CETP) che mira a promuovere e accelerare la transizione verso un sistema energetico pulito e sostenibile mettendo in comune i programmi di ricerca e innovazione nazionali, è nato il progetto BIOCUF (Biomimetic CO₂ Fixation and Utilization for Formate Production) con l'obiettivo generale di sviluppare un prototipo per la cattura di CO₂ e la sua simultanea trasformazione in formiato. Questo verrà realizzato utilizzando una combinazione di due enzimi, l'anidrasi carbonica (CA) e la FDH, all'interno di un solvente a cambio di fase. Gli obiettivi specifici del progetto includono la generazione di varianti migliorate di CA e FDH tramite l'identificazione dei migliori enzimi naturali e l'ingegneria proteica per migliorare la cattura e l'utilizzo della CO₂. Un punto chiave è la progettazione di



un complesso CA-FDH in cui la CA catalizza la reazione della CO₂ gassosa in ione bicarbonato che la FDH utilizzerà come substrato per produrre ione formiato. Il metodo SpyTag/SpyCatcher [12] verrà utilizzato per collegare in modo stabile e orientato i due enzimi, potenziando l'efficienza del processo biochimico (Fig. 3). Il progetto prevede di dimostrare e valutare l'uso del complesso CA-FDH e delle sue formulazioni con un solvente a cambio di fase in un impianto pilota di cattura della CO₂. Come già descritto, la rigenerazione del cofattore richiesto dalla FDH è un aspetto critico. Verranno esplorati sia metodi di rigenerazione elettrochimica del metil viologeno sia la rigenerazione fotocatalizzata di NADH e metil viologeno, attraverso opportuni fotocatalizzatori eterogenei.

Il consorzio BIOCUF è multi-disciplinare e comprende biologi, biochimici, scienziati dei materiali, ingegneri chimici e di processo. Lo sviluppo di nuovi efficaci enzimi prevede il coinvolgimento di diversi gruppi di ricerca. Per quanto riguarda lo studio l'ingegnerizzazione, produzione e test di attività degli enzimi saranno coinvolti il Gebze Technical University (GTU/GERC-Turchia), coordinatore del progetto, Kafkas University (KAFKAS - Turchia), CNR-SCITEC, Agricultural University of Athens (AUA-Grecia) e University of Eastern Finland (TUNI-UEF, Finlandia). Completano il partenariato il Centre for Research and Technology Hellas (CERTH - Grecia) che ospiterà l'impianto pilota ed è specializzato nella progettazione di sistemi di cattura e utilizzo della CO₂ e nell'ingegneria di impianti pilota; Cicci Research Srl (Italia), startup privata con esperienza in piattaforme di test optoelettronici, responsabile dello sviluppo dell'apparato elettrochimico per la rigenerazione del cofattore e dei sensori per l'analisi in linea; CNR-ICCOM con esperienza nella sintesi organica, catalisi/fotocatalisi e conversione di energia solare, coinvol-

to nello sviluppo di sistemi per la rigenerazione del cofattore con metodi elettrochimici/fotocatalitici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.P. Jones, G. Prakash *et al.*, *Isr. J. Chem.*, 2014, **54**, 1451.
- [2] R. Nie, Y. Tao *et al.*, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 1071.
- [3] N.V. Rees, R.G. Compton, *J. Solid. State. Electr.*, 2011, **15**(10), 2095.
- [4] H. Chen, Y. Huang *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, **178**, 113271.
- [5] A. Maier, L.M. Mguni *et al.*, *ChemCatChem*, 2024, **16**, e202401021.
- [6] B.S. Jayathilake, S. Bhattacharya *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**(3), 676.
- [7] B. Tan, D.P. Hickey *et al.*, *Electrochem. Soc.*, 2015, **162**(3), H102.
- [8] S. Maity, Y. Park *et al.*, *CS Appl. Energy Mater.*, 2025, **8**, 2498.
- [9] L. Zhang, N. Vilà *et al.*, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4386.
- [10] S.H. Lee, D.H. Nam *et al.*, *ChemBioChem*, 2009, **10**, 1621.
- [11] Y. Zhang, Y. Zhao *et al.*, *Sol. RRL*, 2021, **10**, 1621.
- [12] A.H. Keeble, M. Howarth, *Chemical Science*, 2020, **11**(28), 7281.

Formate: a Sustainable Future from CO₂

The conversion of CO₂ into formate using enzymes such as formate dehydrogenases (FDH) represents a promising strategy to reduce emissions and valorize CO₂. However, to make the process sustainable, further efforts are needed to optimize both the conversion efficiency and the regeneration of the cofactor (NADH or methyl viologen).



Ferruccio Trifirò
Professore Emerito, Università di Bologna
ferruccio.trifiro@unibo.it

PRODUZIONE DI METANOLO VERDE PER IDROGENAZIONE DELLA CO₂ CON H₂ VERDE

Si riportano notizie sull'importanza attuale e futura della sintesi del metanolo verde (e-metanolo), tratte da una recente review, insieme a informazioni sulla realizzazione di impianti in Europa per la sua produzione a partire da idrogeno verde e CO₂ biogenica, nonché su un progetto industriale in Sardegna che prevede l'idrogenazione della CO₂ catturata dall'aria.

L'attualità della sintesi di metanolo da CO₂ è sottolineata da una review pubblicata nel giugno 2025, dal titolo "Recent advances of CO₂ hydrogenation to methanol" [1], nonché da notizie, risalenti al maggio 2025, sull'inaugurazione di un impianto per l'idrogenazione di CO₂ biogenica in Danimarca e sulla futura realizzazione di un secondo impianto analogo in Spagna.

In questo articolo si presentano aggiornamenti su questi impianti europei per la produzione di metanolo verde (e-metanolo), ottenuto mediante idrogenazione con H₂ verde della CO₂ biogenica, nonché su progetti per la produzione di metanolo verde da CO₂ atmosferica.

La CO₂ biogenica deriva da materiale organico come biomasse, legno, rifiuti bruciati e fanghi di depurazione. L'idrogeno verde è invece ottenuto per elettrolisi dell'acqua impiegando energia rinnovabile (solare, eolica, geotermica o da biomasse); attualmente, l'elettrolisi con tecnologia SOEC appare la più adatta.

È previsto che la produzione globale di metanolo, attualmente ottenuto principalmente da gas di sintesi, aumenti nei prossimi anni per l'impiego in combustibili e plastiche. Secondo le stime della BASF [2], nel 2050 le produzioni annuali cresceranno, utilizzando risorse rinnovabili come biomasse, biogas e CO₂ biogenica.

Attualmente la crescente domanda di combustibili a basse emissioni di carbonio, dettata dalla transi-

zione energetica, sta stimolando un forte interesse verso la produzione di metanolo da fonti rinnovabili.

Sintesi di metanolo per idrogenazione della CO₂

La questione climatica sempre più grave richiede strategie urgenti di mitigazione dei gas serra. Essendo una materia prima abbondante, rinnovabile e un importante contributore al riscaldamento globale, la trasformazione catalitica su larga scala della CO₂ ha attirato l'attenzione generale come soluzione alle crisi ambientale ed energetica [1]. Attualmente, l'idrogenazione catalitica della CO₂ in sostanze chimiche organiche è l'approccio principale nelle sue applicazioni industriali. Negli ultimi decenni, sono stati progettati vari materiali ed il catalizzatore industriale per trasformare la CO₂ a metanolo è a base di Cu-ZnO-Al₂O₃.

Inoltre, le tecniche di cattura, utilizzo e stoccaggio del carbonio sono considerate una soluzione con maggiore potenziale per la mitigazione delle emissioni della CO₂, diminuendo la dipendenza dai combustibili fossili. L'idrogenazione catalitica della CO₂ con idrogeno rinnovabile rappresenta un approccio promettente per la produzione di sostanze chimiche come metanolo, etanolo, dimetiletere, alcheni, aromatici e benzina su scala industriale. Tra queste sostanze chimiche organiche, il metanolo è una materia prima molto importante, che può essere utilizzata non solo per produrre altri ossigenati (CH₃OCH₃, CH₃COOH, EtOH e CH₃COOEt) e idro-



carburi (olefine e aromatici) ma anche come carburante o additivo per motori a combustione interna; per questo l'attivazione del CO₂ è lo stadio critico nella idrogenazione della CO₂.

Produzione di e-metanolo per idrogenazione di CO₂ biogenica

Il 13 maggio 2025 è stato inaugurato a Kasso, Danimarca, il primo grande impianto al mondo per la produzione di e-metanolo tramite idrogenazione della CO₂ biogenica con idrogeno verde, realizzato dalla società Topsoe [3]. La notizia del progetto era stata anticipata su questa rivista già nel 2021 [4].

Nel 2023 era stata segnalata la costruzione, sempre in Danimarca (a Herning), di un impianto per la produzione di idrogeno verde tramite elettrolisi SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) [5].

A Kasso saranno prodotte 42 mila t/a di e-metanolo. La Topsoe per produrre e-metanolo da CO₂ biogenica ha messo a punto il catalizzatore 417SUSTAIN™ a base di ossidi di Cu, Zn e Al che presenta elevata selettività, attività ed alta resistenza meccanica e stabilità.

La tecnologia SOEC è attualmente la più efficiente tra le tecnologie di elettrolisi, operando ad alta temperatura (600-800 °C). Consente una produzione di idrogeno fino al 30% superiore, con tempi ridotti e pari consumo energetico rispetto a tecnologie commerciali come PEM, elettrolisi alcalina o a membrana anionica.

La SOEC impiega materiali ceramici a basso costo e non utilizza metalli rari. Nel processo, l'acqua viene dissociata al catodo in H₂ e ioni ossido, che migrano all'anodo per ossidarsi ad ossigeno [6].

Grazie all'alta temperatura operativa, questa tecnologia offre maggiore efficienza e costi inferiori.

Il 21 maggio 2025 è stata diffusa la notizia [7] della costruzione, a Puertollano (Spagna), di un impianto

di produzione di e-metanolo da parte di tre aziende europee (Magnon, Power2X e ErasmoPower2X). L'impianto utilizzerà 380 mila t/anno di CO₂ biogenica e produrrà 200 mila t/anno di e-metanolo impiegando idrogeno verde.

Proposta di produrre e-metanolo da CO₂ sequestrata dall'aria

Un gruppo di ricercatori dell'industria Sotacarbo di Carbonia (SU) e di un docente dell'Università di Cagliari (V. Tola) ha pubblicato un articolo dal titolo "Renewable methanol production from green hydrogen and captured CO₂: a techno-economic assessment" [8]. Nel lavoro viene proposto un progetto per realizzare in Sardegna un impianto capace di produrre 500 kg/h di e-metanolo, partendo da idrogeno verde ottenuto tramite surplus di energia solare ed eolica e da CO₂ catturata direttamente dall'aria. È previsto che questa energia crescerà nel prossimo futuro, andando a sostituire le centrali elettriche a combustibili fossili (carbone e olio pesante).

La CO₂ sarà estratta dall'atmosfera tramite assorbimento chimico in un solvente contenente il 30% di etanolamina. L'idrogeno verde sarà ottenuto per elettrolisi dell'acqua, e la reazione di idrogenazione della CO₂ avverrà in presenza di catalizzatori a base di ossidi di Cu e Zn, con promotori come Al, Zr, Cr, ecc.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Hong, Y. Qi *et al.*, *DeCarbon*, 2025, **8**(June), 100111.
- [2] **Global methanol capacity is projected to increase rapidly by 2050**
- [3] **Europe's biggest green methanol plant opens in Denmark**
- [4] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria online*, 2021, **5**(5), 9.
- [5] **Topsoe celebrates milestone in construction of world's first industrial scale SOEC electrolyzer facility**
- [6] R. Küngas *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 044508.
- [7] **Spanish e-methanol project taps biogenic CO₂ and green hydrogen**
- [8] S. Sollai, A. Porcu *et al.*, *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, **68**(February), 102345.

LONGEVITY OF ANCIENT ROMANS' CONSTRUCTIONS EXPLAINED BY CHEMISTRY

For centuries it has been believed that the exceptional longevity of the building material used by ancient Romans was due to the presence of a specific pozzolanic ingredient. Very recent experiments, however, have suggested a much more plausible explanation. Their concrete was not produced from slaked lime, as in modern times, but from quicklime by a hot mixing process forming clasts with a very reactive architecture. With rainwater an exothermic reaction occurs and calcium carbonate is eventually formed, healing the microcracks in situ.

Introduction

The exceptional longevity of the civil engineering works carried out in many areas of the world by the ancient Romans has always been a mystery. Their constructions have been quite often preserved for millennia even in very severe climatic conditions, e.g. in areas prone to earthquakes or in direct contact with sea water. Compared to modern concrete structures that often begin to collapse in a few decades, the most famous architectures of the ancient Romans are surprisingly still standing, at least for the most part, after more or less two thousand years from their construction and are destined to last a long time to come. When their buildings suffered damage, it has often been caused by the looting of stones rather than by structural failures. Let us give a few examples: the Pantheon, with its unreinforced concrete vault which is the largest in the world (diameter of 43.44 m, weight over 5,000 tons) has been presumably built between 112 and 128 AD. The construction of the Colosseum (originally known as the Flavian Amphitheatre, the largest Roman am-

phitheatre in the world) must be placed between 70 and 80 AD under Vespasian and Titus. The beautiful Mausoleum of Cecilia Metella on the Roman Appian Way is even older by at least a century. Its building dates back to between 30 and 10 BC in the Augustan age. The aqueducts are further evidence of the exceptional longevity of the buildings

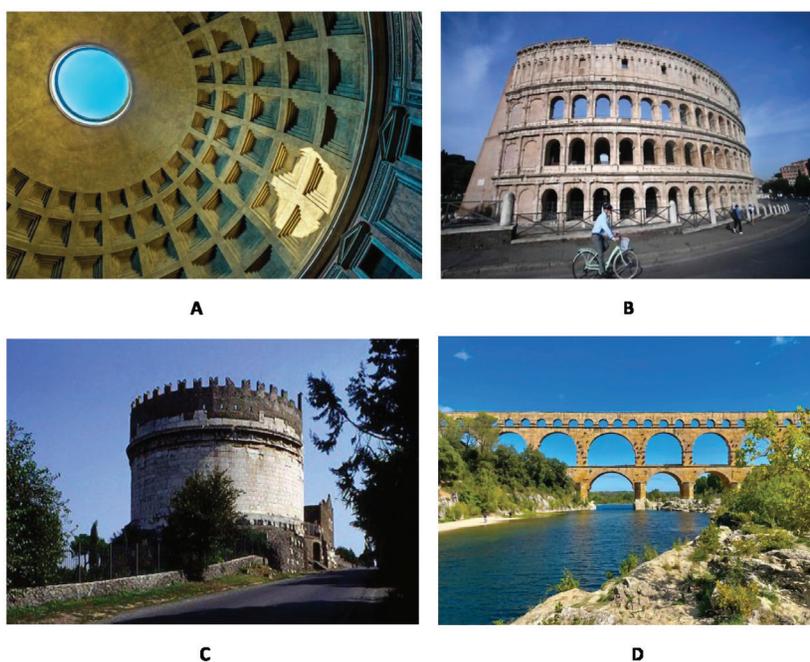


Fig. 1 - A: Pantheon; B: Colosseum; C: Mausoleum of Cecilia Metella; D: Pont du Gard

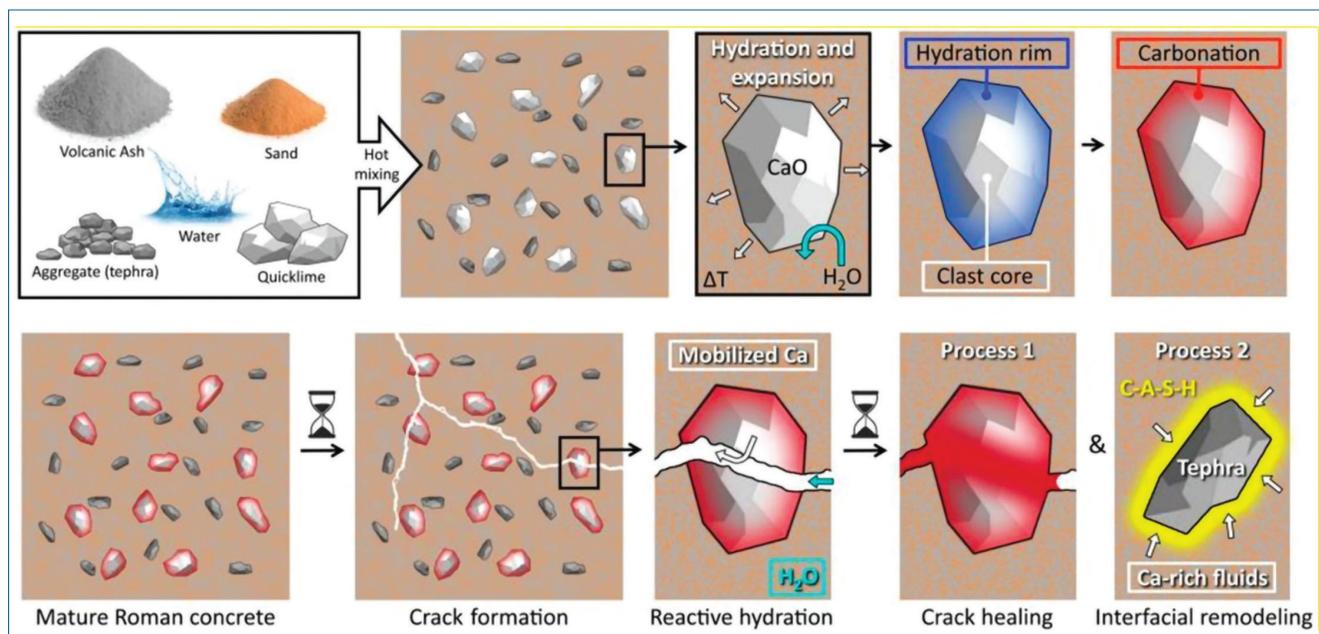


Fig. 2 - Proposed mechanism for self-healing within ancient Roman mortars (taken from [3])

made by the ancient Romans. The Pont du Gard, in the south of France, was part of an aqueduct almost 50 km long and was built around 17 BC by Agrippa under Emperor Augustus. Fig. 1 depicts the excellent status of the four constructions mentioned above to the present time.

From the third century BC to the present day, it has always been believed that the extraordinary durability of the building material used by the Romans was linked to the presence of a specific pozzolanic material, consisting of volcanic ash from the Pozzuoli area between Cumae and the promontory of Minerva in the Gulf of Naples. This ash was in fact shipped throughout the Roman territories to be used as a key ingredient in the production of concrete. In particular, but not only, it was used in the construction of foundations immersed in water for ports and bridges over rivers, according to detailed formulations widely described in *De Architectura* by Marcus Vitruvius Pollione [1], engineer and architect of the first century BC, and by contemporary Pliny the Elder [2] in *Naturalis historia*.

A very recent investigation has however suggested an alternative explanation for such exceptional performance [3]. The international research group author of the aforementioned publication has put forward a proposition, supported by very solid experimental evidence, which starts from the con-

stant presence of small whitish and needle-like mineral inclusions of millimeter size, identified as calcium carbonate, in all ancient Roman concretes. Its formation has been considered possible only due to reactions starting from quicklime (calcium oxide) and conducted at high temperature, unlike current concrete formulations produced instead from slaked lime (calcium hydroxide).

Characterization of ancient Romans' concrete

Concrete is a composite material formed by prolonged mixing of cement, sand, gravel and any additives. Cement is produced by calcination, *i.e.* by extended heating at high temperature ($T \geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$), of an intimate mixture of limestone, with calcium carbonate as main component, and clay, *i.e.* hydrated aluminosilicates with dimensions less than $2 \text{ }\mu\text{m}$. Calcination produces the so-called clinker which, finely ground with the addition of small quantities of gypsum (*approx.* $2 \div 4\%$) and any additives, forms cement. The term derives from the Latin *caementum*, binder, *i.e.* material capable of binding other materials such as sand and crushed stone otherwise disaggregated.

The authors of the cited study were able to take a fragment of *ca.* 2 cm. of ancient Roman concrete from the boundary wall of the archaeological site of Priverno (second century BC) south of Rome,

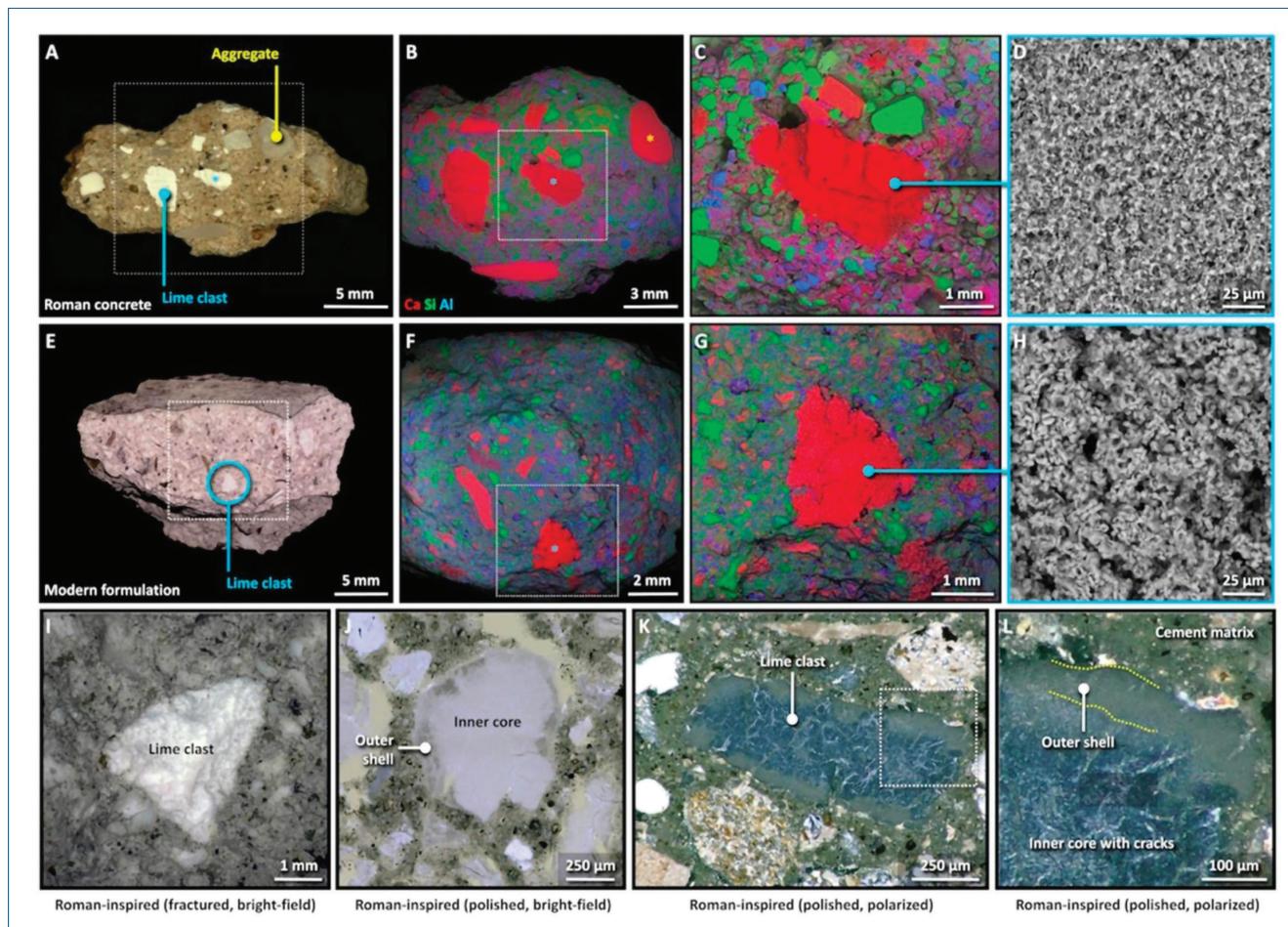
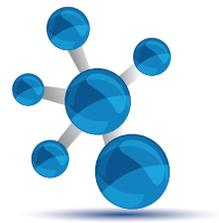


Fig. 3 - Compositional and morphological characterization of ancient and modern lime clasts (taken from [3]). A, E: Optical micrographs of quicklime clasts belonging to ancient Roman concrete and ‘ancient roman-like’ concrete, respectively; B, C: Elemental mapping via quantitative SEM-EDS of clasts of A; F, G: Elemental mapping via quantitative SEM-EDS of clasts of E; D, H: micro-particle architecture; I: Magnified view of a single fractured clast of E; J: inner core and outer shell of the clast (bright field); K, L: self-healed microcracks inside the clast (polarized illumination)

subjecting it to complete characterization with different analytical tools, of which the most relevant was EDS spectroscopy. The latter is an analytical technique that allows chemical characterization by elemental analysis of materials.

Based on the whole set of their analytical results, using multiscale imaging techniques and chemical mapping, Masic *et al.* [3] have proposed that the production of concrete by the ancient Romans took place by hot mixing (e.g. firing in an oven at high temperatures) with undoubted advantages such as the production of chemicals associated only at high temperatures, as well as a remarkable increase of the reaction rate with the ultimate result of buildings constructed in a shorter time. The predominant effect of hot mixing resulted in the

formation of clasts, *i.e.* small lumps of quicklime characterized by a very fragile and highly reactive nano- and micro-particle architecture. Paradoxically, until the publication of the work of Masic *et al.* [3] these very porous clasts were considered as clear evidence of the use of poor-quality raw materials and/or of deficiencies in effective mixing. Clasts, on the contrary, proved to be essential components to ensure the exceptional resistance to deterioration present in the constructions of the ancient Romans, as they constituted a perennial source of calcium ions at the origin of the in situ formation of calcium carbonate. In fact, the quicklime clasts in the presence of microcracks were able to react with water penetrated by rain, humidity or rising from the ground, creating a saturated



solution of calcium ions capable of carbonating and crystallizing as calcium carbonate, quickly filling the microcracks. In addition, calcium ions were also able to react with the aggregates of pozzolanic material, called tephra, present in the concrete, further reinforcing the latter through the formation of hydrated calcium aluminosilicates (identified by the acronym C-A-S-H), thus supporting at least in part the fundamental role of pozzolanic ash claimed by Vitruvius [1] and Pliny the Elder [2]. Fig. 2 schematizes the self-repair mechanism proposed by Masic *et al.* [3].

To endorse the above hypothesis, a pilot experiment was conducted by the same authors with the making of a sample of hot mixed concrete according to the formulations of the ancient Romans, *i.e.* using quicklime, compared with a sample based on modern formulations linked to slaked lime. A micro-crack was made on both samples that allowed the introduction of water into the cracks. In the 'ancient Roman-like' concrete after a few weeks the cracks were completely healed, while in the 'modern' concrete the water continued to flow into the cracks, thus reaffirming the full validity of the proposed self-repair mechanism.

Fig. 3 shows the characterizations of both an ancient concrete sample and a modern sample inspired to the ancient Roman one, that highlight the strong microstructural similarities between the two samples. On the 'Roman-like' specimen some self-repairing microcracks inside the clast (*v. L*) are also shown.

This was the secret that most probably guaranteed to the ancient Romans the achievement of the highest results in the field of civil engineering, making roads, bridges, aqueducts and buildings that lasted for millennia [4].

A modern self-repairing cement

On the basis of the very interesting results achieved and the related patent (WO 2019/204776 owned by MIT [5]), after years of tests conducted in Switzerland at the Institute of Materials Mechanics in Grancia directed by De Tommaso (one of the authors of the work in question), all the industrial certifications necessary to enter the market have been obtained and it has been possible to concretize some marketing hypotheses to be used in modern

construction with new formulations of lighter and stronger concrete, capable of lasting longer and reducing environmental impact. An Italian startup called DMAT [6] was founded by Masic and Sabatini (another author of the aforementioned publication), which began to sell to various customers the formulations to make a self-healing concrete called D-Lime which, among other things, is claimed to emit a 20% lower amount of carbon dioxide during production with costs reduced by 50% compared to similar products. DMAT has recently landed in the USA giving life to a newco that deals with the development and marketing of concretes having the new characteristics. The next step will be to develop formulations for 3D printers to make eco-friendly, self-healing concrete produced without waste. The most relevant parameters to be monitored in order to optimize commercial formulations will be those related to the control of both dosage and granulometry of quicklime, for which it is necessary to minimize contraindications such as excessive heat of hydration and initial volumetric instability.

Further developments

In few years the successful investigation by Masic *et al.* [3] on the real causes of durability in ancient Roman concrete due to its self-healing characteristics has brought to modern formulations of a more resilient, sustainable and durable concrete [5, 6], thus paving the way for the development of far-reaching applications in many different areas. Namely, three-dimensional printing looks as a very promising effort to minimize waste in concrete industry [7] and could efficiently be extended also to the self-healing process mentioned above.

Note 1

The concrete construction industry has a huge environmental impact, producing about 8% of the total greenhouse gases. If it were a nation, it would be in third position after China and the United States in CO₂ production [8]. Producing one ton of cement roughly involves the emission of one ton of CO₂ into the atmosphere.

For one cubic metre of concrete (2.2÷2.4 tonnes) approx. 300 kilograms of cement, 600 kilograms of sand, 1300 kilograms of gravel and 120 litres of water are needed [9].

Global cement production (2022 data) was about 4.37 billion tons [10], from which the production of 14 billion cubic meters of concrete was derived.

Note 2

Self-healing materials are a class of intelligent materials capable of recovering, partially or totally, mechanical damage autonomously or in response to an external stimulus. The basic idea is to integrate repair mechanisms into materials that counterbalance the degradative mechanisms resulting from their normal use [11, 12].

Note 3

During the Balkan War, which broke out in March 1992, Admir Masic was a Bosnian refugee who got asylum in Croatia, where he studied as a chemical scholar and won all the 'Olympics' in Chemistry. He collaborated with the Turin volunteer organization Collettivo Azione Pace which invited him to Italy at the end of the war, helping him to enroll at the University of Turin, finding him accommodation and financing him with economic aids from their benefactors. He graduated in Chemistry in 2001 with 110 cum laude and subsequently did a PhD in Physical Chemistry. Then after, he worked on the restoration of the Reggia di Venaria on behalf of the Piedmont Region and was a research fellow. Without a residence permit as he did not have an employment contract, he was forced to leave for Germany where he easily got a passport and started working in a renowned research center (Max Planck Institute of Colloids and Interfaces). In that context he began to interact with leading international scientific circles. He is currently a professor at the Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Boston. As an inventor, he patented with Linda M. Seymour (WO 2019/204776, MIT property [5]) a concrete that self-repairs and allows buildings to be kept standing for a very long time, perhaps for a thousand years or even more. Furthermore, he has launched MIT ReACT [13], Refugee Action Hub (now called MIT Emerging Talent), a free program for talented refugees from all over the world to study Computer Science and Management, selecting 150 students from more than 20 countries in 7 hubs every year. The term Action in the program is an appreciation for the help he got from Collettivo Azione Pace.

REFERENCES

- [1] M. Vitruvius Pollio, *De Architectura*, translated by F. Granger, British Library, Harley 2767, Harvard Univ. Press, 1931.
- [2] G. Plinio Secondo, *Naturalis historia*, Volume X, books 36-37, translated by D.E. Eichholz, Harvard Univ. Press, 1962.
- [3] L.M. Seymou *et al.*, *Sci. Adv.*, 2023, **9**, eadd1602, DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.add1602>
- [4] S. Russo, Perché le costruzioni degli Antichi Romani sono durate così a lungo? Il mistero svelato, Atti Accademia Ligure di Scienze e Lettere 2024, in press.
- [5] WO 2019/204776, MIT property.
- [6] <https://dmat.co>
- [7] M. Bechthold, J.C. Weaver, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 17082.
- [8] <https://www.quotedbusiness.com>thm-1-innovation>
- [9] <https://www.it.weber>
- [10] <https://www.globalcement.com>
- [11] <https://it.wikipedia.org>wiki>Self-repairing.material>
- [12] S. Russo, *Materiali auto-riparanti*, Accademia Ligure di Scienze e Lettere, 15 febbraio 2018.
- [13] <https://react.mit.edu>

La longevità delle costruzioni degli antichi romani spiegata dalla chimica

La straordinaria longevità delle opere di ingegneria civile degli antichi romani, sorprendentemente ancora in piedi dopo due millenni, è sempre stata un mistero. Per moltissimi secoli si è creduto che l'eccezionale resistenza del loro materiale da costruzione fosse dovuta alla presenza di una specifica cenere vulcanica. Ricerche molto recenti, tuttavia, hanno suggerito una spiegazione molto più plausibile. I loro calcestruzzi non erano prodotti da calce spenta, ma da calce viva cotta ad alte temperature con formazione di clasti molto reattivi. A contatto con l'acqua piovana avviene una reazione esotermica con formazione finale di carbonato di calcio che cristallizza e salda *in situ* le microfessure, agendo da ottimo agente autoriparante.

SOLUZIONI AVANZATE PER LAVORAZIONE E ANALISI DEI POLIMERI

Dal settore automobilistico a quello sanitario e dell'imballaggio, le aree di impiego di polimeri e derivati non hanno limiti, anzi necessitano di composizioni studiate ad hoc in termini di versatilità e durata, considerando anche il delicato tema della sostenibilità per l'ottimizzazione di qualsiasi processo produttivo.

Anton Paar offre una gamma di soluzioni pensate appositamente per comprendere la lavorazione dei polimeri. Dai metodi principali impiegati come lo stampaggio a iniezione, l'estrusione, il soffiaggio, la termoformatura, compreso lo stampaggio rotazionale e la stampa 3D.

Un'ampia gamma di strumenti che combina perfettamente la tecnologia di lavorazione con l'analisi delle materie plastiche, il tutto con un occhio di riguardo alle esigenze di versatilità e modularità che possono caratterizzare qualsiasi laboratorio. La gamma copre strumenti che studiano le proprietà di miscelazione, l'estrusione mono- e bi-vite, la spettroscopia FTIR e Raman, l'analisi dell'umidità, la reometria, la digestione a microonde, la nanoindentazione, l'analisi del potenziale zeta, la picnometria gassosa e la viscosimetria.



SCOPRI DI PIÙ

Anton Paar Italia S.r.l.

📍 Via Albenga, 78 | 10098 - Rivoli 📞 (+39) 011 399 7139 ✉ info.it@anton-paar.com anton-paar.com



PROGETTO NANOFUN: CONTESTO E OBIETTIVI

Il progetto “NANOFUN - Membrane a base di nanocellulosa per la purificazione dell’acqua con efficienza potenziata dalla funzionalizzazione chimica” è finalizzato allo sviluppo di un prototipo di dispositivo filtrante basato su membrane assorbenti ecocompatibili e biodegradabili, costituite da nanocellulosa funzionalizzata per la rimozione di inquinanti organici ed inorganici da acque contaminate.

Introduzione

L’Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile ha fissato come sesto obiettivo “garantire a tutti acqua potabile e servizi igienico-sanitari” [1], beni di prima necessità, la cui carenza è statisticamente legata a circa 1,4 milioni di morti l’anno. I dati raccolti nel 2024 dal Fondo delle Nazioni Unite per l’Infanzia (UNICEF), dall’Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) e dall’Organizzazione delle Nazioni Unite per l’Alimentazione e l’Agricoltura (FAO) hanno evidenziato che, a causa dell’inquinamento, “circa un quarto della popolazione mondiale non ha avuto

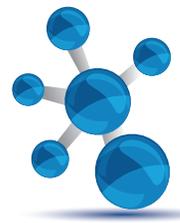
accesso all’acqua potabile” e che la “carenza assoluta di acqua ha afflitto il 50% dell’umanità per almeno un mese”.

La scarsità d’acqua colpisce maggiormente alcune aree del pianeta, aventi ricariche idriche scarse e/o sprovviste di sistemi adeguati al corretto smaltimento dei rifiuti generati dalle attività antropiche. Questi rifiuti compromettono gli ecosistemi acquatici, sia di acque dolci che salate, danneggiando l’ambiente e la salute umana, particolarmente per quanto riguarda l’incidenza di alcune malattie, come alcune tipologie di carcinomi [2]. La contaminazione delle acque dolci, in particolare, rappresenta una minaccia significativa per la disponibilità di acqua potabile, poiché l’inquinamento delle fonti idriche può rendere l’acqua non sicura per il consumo umano. Un esempio drammatico di questa situazione è rappresentato dalle acque del fiume Sterkspruit, nella regione KwaZulu-Natal in Sud Africa, inquinate e colorate di rosso a causa degli effluenti dei macelli e delle tintorie presenti in tale zona (Fig. 1) [3].

In Italia, i Siti di Interesse Nazionale (SIN, art. 252 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.), individuati ai fini di bonifica ambientale sono 59 (dati ISPRA). In Toscana, uno dei Siti di Interesse Nazionale che riguarda la contaminazione delle acque potabili è il SIN di Massa e Carrara. Questo sito è stato identificato per la presenza di contaminanti nelle acque sotterranee, che possono influenzare negativamente la qualità dell’acqua potabile, generate dalle attività industriali in quell’area legate alla produzione di sostanze organiche (in particolare fitofarmaci).



Fig. 1 - Foto di una ripresa del fiume Sterkspruit, nella regione KwaZulu-Natal in Sud Africa, riprodotta da [3]



- | | |
|---------------------------------|--|
| SIN (Siti Interesse Nazionale) | Polo chimico |
| 1) Porto Marghera | 35) Orbetello Area ex-Sitoco |
| 2) Napoli Orientale | 36) Aree industriali di Porto Torres |
| 3) Gela | 37) Aree industriali di Val Basento |
| 4) Priolo | 38) Bacino del Fiume Sacco |
| 5) Manfredonia | 39) Milazzo |
| 6) Brindisi | 40) Bussi sul Tirino |
| 7) Taranto | 41) Officina Grande Riparazione di ETR Bologna |
| 8) Cengio e Saliceto | 42) Area vasta di Giugliano |
| 9) Piombino | 43) Laghi di Mantova |
| 10) Massa e Carrara | 44) Milano Bovisa |
| 11) Casal Monferrato | 45) Cerro al Lambro |
| 12) Balangero | 46) Pitelli |
| 13) Pieve Vergonte | 47) Basse di Stura |
| 14) Sesto S. Giovanni | 48) Sassuolo |
| 15) Napoli Bagnoli. Coroglio | 49) Basso bacino del fiume Chienti |
| 16) Pioltello e Rodano | 50) Mardimago-Ceregnano |
| 17) Tito | 51) Bacino idrografico del fiume Sarno |
| 18) Crotone- Cassano-Cerchiara | 52) Campobasso Guglionesi |
| 19) Fidenza | 53) Strillaie |
| 20) Trieste | 54) Litorale Domizio Flegreo |
| 21) Caffaro di Torviscosa | 55) Pianura |
| 22) Cogoleto | 56) La Maddalena |
| 23) Bari-Fibronit | 58) Fiumi e Saline e Alento |
| 24) Sulcis-Iglesiente-Guspinese | 59) Frosinone |
| 25) Biancavilla | |
| 26) Livorno | |
| 27) Terni-Papigno | |
| 28) Emares | |
| 29) Trento Nord | |
| 30) Brescia-Caffaro | |
| 31) Broni | |
| 32) Falconara Marittima | |
| 33) Serravalle Scrivia | |
| 34) Laghi di Mantova e | |



Fig. 2 - Mappa dei siti altamente inquinati in Italia, secondo il rapporto ISPRA Ambiente 2024 (riproduzione a cura degli autori)

Parallelamente, anche la contaminazione delle acque marine rappresenta un pericolo significativo per gli ecosistemi e la salute umana. In Italia, il bacino del Mar Piccolo di Taranto è un SIN di rilevante interesse per le problematiche ambientali. Le sue acque presentano un'estesa contaminazione da molti metalli, tra cui mercurio, zinco, rame e piombo risultano abbastanza ricorrenti, e da composti organici, inclusi alcuni contaminanti organici persistenti (POP, Persistent Organic Pollutants) come policlorobifenili (PCB, Polychlorobiphenyls) e idrocarburi policiclici aromatici (PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) [4]. È dunque necessario un approccio di gestione in-

tegrata per minimizzare le perdite d'acqua e bonificare i siti altamente inquinati, poiché la decontaminazione contribuirebbe significativamente al contrasto dello stress idrico. A seconda del tipo di inquinante e dell'uso dell'acqua oggetto della decontaminazione, esistono svariati metodi di purificazione classificabili in chimici, fisici e biologici. Molti di essi, tuttavia, come le diffuse tecniche basate su assorbimento ed adsorbimento, utilizzano agenti di rimozione molto costosi o fonti di inquinamento secondario (per esempio il carbone, le zeoliti o il gel di silice), che non sono facilmente implementabili su larga scala né eco-sostenibili. In particolare, i costi da sostenere per le operazioni di

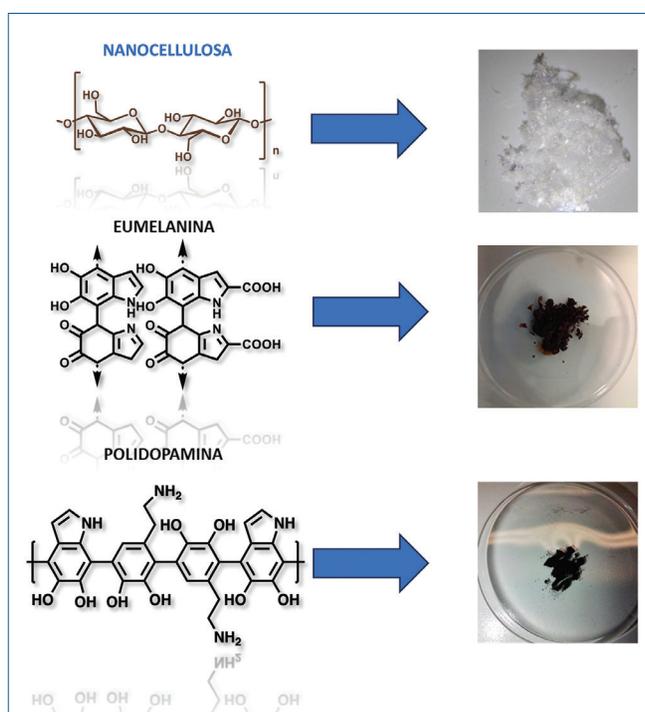


Fig. 3 - Materiali che nel progetto NANOFUN sono usati per preparare membrane adsorbenti

bonifica potrebbero diventare troppo onerosi per essere sostenuti con i fondi attualmente a disposizione, tra cui il Fondo per la bonifica e messa in sicurezza dei Siti di Interesse Nazionale.

Esiste un grande interesse verso l'impiego di materiali adsorbenti poco costosi e aventi un ridotto impatto ambientale, come quelli ottenibili da materiale rinnovabile. Un esempio è rappresentato dalle fibre di noci di cocco, ricavate dal mesocarpo della noce e anche note come coir, le quali oltre ad aver dimostrato spiccate capacità assorbenti verso svariate sostanze sono risultate attrattive per la bonifica delle acque marine grazie alla loro resistenza alle alte concentrazioni saline [5].

In questo contesto nasce il progetto "NANOFUN - Membrane a base di nanocellulosa per la purificazione dell'acqua con efficienza potenziata dalla funzionalizzazione chimica" [6], cofinanziato dal Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale (MAECI) e dalla National Research Foundation (NRF) della Repubblica Sudafricana. Il progetto bilaterale vede coinvolti l'Università di Pisa, con il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, guidato dalla prof.ssa Alessandra Operamolla, e il Council of Scientific and Industrial Research (CSIR) di Pretoria, guidato dalla dott.ssa

Maya Jacob John. Il progetto, sfruttando le competenze del gruppo di ricerca della prof.ssa Operamolla (NanoLeaves Lab) su estrazione e funzionalizzazione chimica di nanocellulose e dello CSIR sulla caratterizzazione di materiali biodegradabili, mira allo sviluppo di soluzioni alternative alle tradizionali tecniche di adsorbimento/assorbimento di inquinanti dalle fasi acquose, basate su un approccio circolare. Le ricerche del gruppo NanoLeaves negli ultimi anni si sono focalizzate su preparazione e derivatizzazione di nanocellulose, la cui capacità di rimuovere inquinanti dall'acqua è ben documentata in letteratura [7]. Tali materiali soddisfano, inoltre, i requisiti di un buon candidato adsorbente/assorbente in quanto sono meccanicamente resistenti ma biodegradabili, derivano da fonti ampiamente disponibili a basso costo, hanno area superficiale elevata e possono essere modificati superficialmente per aumentare la selettività e l'efficienza di rimozione dei contaminanti. Le nanocellulose sono classificabili in base alla dimensione e alla forma; in particolare, possono essere distinte le nanofibre (Cellulose nanofibers o CNF, rapporto dimensionale fino a 1000) ed i nanocristalli (cellulose nanocrystals o CNC, caratterizzati da rapporto dimensionale fino a 50). Il gruppo NanoLeaves ha sviluppato un metodo di sintesi mecano-enzimatica dei CNC, che, richiedendo condizioni più blande, evita la produzione di scarti pericolosi e risulta maggiormente allineato con il 12 principi della Chimica Verde rispetto alla tradizionale idrolisi acida eseguita con acidi minerali concentrati. Tale metodo usa la endoglucanasi di *Aspergillus niger* ed è attualmente in fase di studio la sua applicazione a biomasse arricchite in cellulosa, tra cui polpa di legno e bagassa, e quindi sia a biomasse legnose che a biomasse di scarto [8].

Il progetto NANOFUN ha come obiettivo la purificazione di acque provenienti da siti di Interesse Nazionale per l'Italia, utilizzate come campioni reali per la ricerca scientifica sviluppata dai partner di progetto. In particolare, l'applicazione a campioni reali è prevista durante il terzo anno del progetto, attualmente in corso. Le funzionalizzazioni chimiche proposte hanno perciò la finalità di rimuovere gli inquinanti presenti nelle acque di riferimento in maggior concentrazione. Per questo motivo, è stato scelto di funzionalizzare la cellulosa, che contiene già abbondanti gruppi alcolici alifatici, con



materiale ispirato alle melanine. Le melanine sono un gruppo di polimeri ed oligomeri organici, la cui struttura non è stata ad oggi completamente elucidata a causa delle difficoltà relative alla loro separazione dalla matrice naturale che le contiene, come il guscio dei molluschi, alcuni funghi e la cuticola degli insetti. Molte melanine non umane derivano dall'acido shikimico, il metabolita secondario precursore di molti composti naturali contenenti anelli aromatici, che includono anche gli amminoacidi L-fenilalanina e L-tirosina. Anche i polimeri sintetici ispirati alla melanina contengono perciò gruppi funzionali come carbonili, catecoli, ammine, carbossili ed anelli eterociclici. Tali gruppi consentono la chelazione, interazioni di π -stacking e di trasferimento di carica, ed hanno dimostrato grandi potenzialità per la rimozione di ioni metallici, pigmenti, farmaci e tossine microbiche da acque contaminate [9].

Tra i materiali melanino-simili scelti per il progetto NANOFUN c'è la polidopamina (PDA), un polimero sintetico facilmente sintetizzabile in laboratorio per ossidazione in ambiente alcalino a partire dalla dopamina idrocloruro. La PDA, presentando gruppi funzionali amminici e catecolici, è nota anche per la sua adesività su superfici bagnate e per le sue proprietà antifouling. Il problema delle incrostazioni è, infatti, uno dei principali fattori usuranti delle membrane adsorbenti e filtranti, che spesso ne impedisce l'utilizzo ripetuto [10].

Nell'ambito delle attività del progetto NANOFUN, sono state effettuate modifiche topochimiche della nanocellulosa con polidopamina di sintesi per modularne il potere adsorbente/assorbente e la resistenza alle aggressioni batteriche. I materiali ottenuti sono stati sottoposti a test di assorbimento, per valutare l'efficienza di rimozione di inquinanti organici e di cationi di metalli pesanti da soluzioni acquose ed ottimizzare i parametri sperimentali (pH delle fasi acquose, il carico del materiale adsorbente rispetto al volume d'acqua, temperatura etc.). I materiali funzionalizzati hanno rivelato interessanti proprietà di rimozione di alcuni POP e cationi di metalli pesanti con elevata efficienza. In particolare, i test di rimozione di molecole con un core aromatico sono risultati promettenti. I gruppi di ricerca coinvolti sono attualmente impegnati nella razionalizzazione dei fenomeni osservati. Inoltre, test di biodegradabilità marina e nel suolo e prove meccaniche sono in corso presso il part-

ner sudafricano per stimare le conseguenze della dispersione accidentale nell'ambiente dei materiali compositi ottenuti. Infine, prove di riciclabilità dei materiali, possibili dopo rigenerazione per lavaggio con acqua acida (pH 1,0), sono in corso di valutazione.

Ringraziamenti

Il progetto NANOFUN è cofinanziato dal Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale (MAECI), nell'ambito del Programma Esecutivo Italia-Sudafrica 2023-2025, identificativo PGR01179, CUP I53C22003350001 e dalla National Research Foundation (NRF) del Sud Africa, Grant Number 150552.

BIBLIOGRAFIA

- [1] United Nations, A/RES/70/1.
- [2] K. Hakeem, R. Bhat, H. Qadri, *Bioremediation and Biotechnology*, Springer Nature, 2020, 1.
- [3] C.E. Fennemore, D. Gallagher, D. Naicker, *Hammsdale Wastewater Treatment Works*, WISA Publication, 2008.
- [4] F. Cotecchia, C. Vitone *et al.*, *Scientific Reports*, 2021, **11**, 4017.
- [5] P.S. Nandan, S.V. Moorchilot *et al.*, *Next Sustainability*, 2024, **4**, 100045.
- [6] <https://nanoleaves.dcci.unipi.it/projects/nanofun.html>
- [7] R. Das, T. Lindström *et al.*, *Chemical Reviews*, 2022, **122**, 8936.
- [8] L. Spagnuolo, D. Beneventi *et al.*, *ChemistrySelect*, 2024, e202401511.
- [9] A.N. Tran-Ly, J. Ribera *et al.*, *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, **23**, e00146.
- [10] H. Lee, S.M. Dellatore *et al.*, *Science*, 2007, **318**, 426.

The NANOFUN Project: Context and Objectives

The "NANOFUN - Nanocellulose-based membranes for water purification with efficiency enhanced by chemical functionalization" project aims to develop a prototype filtering device based on eco-friendly and biodegradable absorbent membranes, made of functionalized nanocellulose for the removal of organic and inorganic pollutants from contaminated water.



MOLYBDENUM PERSPECTIVES

Molybdenum, a transition metal with particular physico-chemical properties, is a critical element playing an important role in the sectors of high-performance steels, special metal alloys, and catalysts. The present article aims at a concise update concerning main current and future uses, production, reserves, and recycling prospects.

Molybdenum is a refractory metal with a multiform utility as an alloying agent in steels, cast irons, and superalloys to enhance hardenability, strength, toughness, wear, heat, and corrosion resistance. The global molybdenum market reached US\$ 5.3 billion in 2022 and is expected to reach US\$ 6.7 billion by 2030 growing with a CAGR around 4.0% [1]. Its chemical versatility assured a significant role in numerous chemical applications, including catalysts, lubricants, and pigments: the hydrodesulfurization catalysts market alone was estimated at US\$ 3.1 billion in 2023.

The abundance of the element is around 1.5 ppmw, thus ranking 54th as a rare element in earth's crust. It belongs to group 6 of the periodic table and the electronic configuration of the atom ground state is [Kr]4d⁵5s¹: although the most common oxidation states are +4 and +6, it may assume valencies from -II to VI thus enabling participation in many redox reactions [2].

The metal is lustrous, silvery-white, hard, moderately dense, and can form alloys with many other elements. It is ductile, malleable, with high values concerning the melting point (2617 °C), the modulus of elasticity, the strength at elevated temperatures, the thermal conductivity, the resistance to corrosion, and low values in relation to specific heat and coefficient of expansion: physical properties also depend on the productive method. The element oxidizes only at elevated temperatures and is corrosion resistant at room temperature to halogens [3].

Since 2010 molybdenum prices are quoted as oxide (commercially designated as Roasted Molybdenum Concentrate or Technical Molybdenum Oxide) with 57% to 63% metal content at the London Metal Exchange (LME), where futures contracts are available.

The International Molybdenum Association (IMO), based in London, is a trade association founded in 1989 representing currently around 95% of mine production and almost all conversion capacity outside China; the China Nonferrous Metals Industry Association, founded in 2001 and based in Beijing, has a Molybdenum Branch [4].

Growing importance is spurring institutional, scientific, technical, and economic literature: the present note aims at a concise update about uses, production, market, and resources.

Uses

In 2023 high-performance steel and specialty metal alloys represented the most important application (87%) with catalysts and specialty chemical products the second biggest market (13%): in the same year end-use demand for Mo reached a record high of 400,000 metric tons (Fig. 1) [5].

Molybdenum products commonly comprise ferromolybdenum, oxides, and metal pellets, each characterized by specific applications in metallurgy and chemistry. Ferromolybdenum is one of the



Fig. 1 - Global molybdenum demand in 2023, in % (from <https://www.imoa.info/index.php>)



most important iron-molybdenum alloys with a content of 60-75% of Mo and it is the main source for molybdenum alloying of high-strength low-alloy steel due to cheapness and easy dissolution in the steel melt. In special steels, where Mo content may range from 0.2% up to 8%, molybdenum increases the strength and hardness of cast iron by reducing the pearlite transformation temperature. Mo-containing high-chromium cast iron shows significant impact toughness and is ideal for applications under harsh abrasive conditions, such as in mining, milling, crushing, and other processes [6]. End use segments comprise machinery, electrical, transportation, automotive, chemical, oil and gas industries: according to the megatrends, consumption will expand significantly with steelmaking the principal sector and China the dominant region.

All green renewable energy generation, including wind, geothermal, solar, nuclear, and hydropower use molybdenum, thus being among the factors that will increase the global demand in the next decades along with the shift towards high performance steel and the rising content in Chinese steel manufacturing [7]. The exceptional catalytic properties of molybdenum relate to the ability of Mo ions to stabilize in different oxidation states from Mo^{6+} to Mo^0 [8]. Applications in hydroprocessing and oxidation will be briefly described: the first are catalyzed by molybdenum sulphide promoted by transition metal sulphides with molybdenum in the fourvalent state and the second by molybdenum oxide and transition metal molybdates, in which molybdenum is hexavalent.

Catalytic hydrotreating is a key process in the petroleum refining industry and the market is expected to expand despite the progress of electric mobility. It concerns the conversion and removal of organic sulfur, nitrogen, oxygen, and metals from petroleum crudes at high hydrogen pressures accompanied by hydrogenation of unsaturated as well as minor cracking of high molecular hydrocarbons. Sulfur is the most abundant heteroatom impurity: its content varies between 0.1 wt% and 4 wt% and must be reduced to a few parts per million. Hydrotreating industrial capacity has been growing steadily due to crude quality, downstream processing requirements, and environmental standards for fuels. Development started from the cracking and hydrogenation processes in the 1930s and a reaction scheme is the following:



where R represents a hydrocarbon chain. Main variables and process parameters are feedstock type, reaction temperature, pressure, liquid hourly space velocity, and H_2/Oil ratio, all differing according to the fraction. For example, temperature and pressure vary from 250 °C and 10 bar for naphtha up to 400 °C and 120 bar for vacuum gas oil. Catalysts choice is determined by specific activity, side reactions, pressure drop, and regeneration procedure: for some systems the optimum solution involves several types of catalysts in composite beds. In the case of hydrodenitrogenation, molybdenum and nickel are the preferred couple of active elements due to high hydrogenation activity; in the case of hydrodesulfurization molybdenum and cobalt are the most common couple of active elements and molybdenum content is around 8-16 wt% supported on γ -alumina. Deactivation factors are sintering and decomposition of the active phase, fouling, coking, and metal sulfides deposits. The lifetime is 1-3 years and the volume of spent hydrotreating catalyst is estimated to be 120,000 tons per year with a molybdenum content around 14,000 tons [9-11].

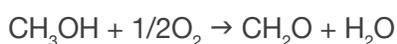
Regarding catalytic applications in oxidation reactions, ammoxidation to acrylonitrile and selective oxidation to formaldehyde will be briefly described: other important processes regard the acrolein production via propylene by a multicomponent molybdenum/bismuth/iron oxide promoted catalyst and the oxidation of acrolein to acrylic acid catalyzed by $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ -type oxides as the active and selective components [12].

Acrylonitrile is a leading commodity petrochemical whose applications include acrylic fibers, styrene copolymer resins, adiponitrile for the manufacture of hexamethylenediamine used in nylon 6,6 fibers and resins, and acrylamide for water treatment polymers. Global acrylonitrile production was around 6.4 million metric tons in 2022 and ammoxidation of propylene, developed and commercialized in the 1950's, accounts for about 90% of the market. In the process, chemical-grade propylene, fertilizer-grade ammonia, and air are combined in a fluidized-bed reactor at temperatures of 300-400 °C and pressures of 1.5-3 bar. The scheme of the highly exothermic primary reaction is the following:



Catalysts vary according to adopted technology: first commercial compositions were based on Bi_2O_3 . MoO_3 and numerous chemical formulations were successively patented. The multicomponent molybdates are one of the most fascinating systems in heterogeneous catalysis, characterized by multifunctionality and redox properties specifically designed due to precise knowledge of reaction mechanism. Yields can be improved by incorporating additional elements with redox properties (e.g. Fe, Cr, Ce) and a small excess of MoO_3 , forming a molecular bridge between two cooperating catalytic phases and providing MoO_3 on a molecular level to partly depleted catalytic phases. Most employed catalysts also contain transition metals, such as Bi, Ni, Co and V, activated by alkali and rare-earth element. Acrylonitrile yields over 80% can be obtained and coproducts are hydrogen cyanide and acetonitrile, which are recovered and constitute a key economic parameter. Regular catalyst make-up must be executed during the industrial run to compensate for catalyst losses and molybdenum volatilization: expected lifetime is several years with an estimated Mo global installation in the specific sector over 1,500 tons [13-16].

Formaldehyde is used for resins, dyes, textiles, disinfectants, building materials, automotive parts and constitutes with acetylene the starting material to produce 1,4-butanediol (BDO), an intermediate for synthetic biodegradable plastics. Global formaldehyde production was around 18.8 million metric tons in 2022 and is set to increase in the next years. The reaction of selective oxidation of methanol to formaldehyde over Fe-Mo oxides catalysts was first patented in 1927, and since the 1950s the system began to replace industrially the Ag oxidehydrogenation process, thus accounting nowadays with significant geographical differentiations for more than 50% of world's production. The strongly exothermal reaction is represented by:



The process operates at temperatures between 300-380 °C and pressure 1.2-1.5 bar in tubular reactors surrounded by a heat-transfer fluid to which the heat of the reaction is transferred and recovered as steam. Typical commercial catalysts in the shape

of cylindrical pellets contain $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ with an excess molybdenum with respect to the stoichiometric value. MoO_3 exhibits high selectivity (almost 100%), but has poor activity, whereas Fe_2O_3 has poor selectivity to CH_2O : fine tuning of Mo/Fe atomic ratios leads to optimal performance. Formaldehyde molar yields higher than 90% can be achieved and catalysts are sensitive to thermal sintering and poisons such as sodium, sulfur, and chlorine compounds but the main deactivation cause is molybdenum volatilization. The lifetime around one year depends on the operative conditions and the estimated Mo global yearly utilization is lower than 1,000 tons [17-19].

Production & Market

The presence of molybdenum on earth is diffuse: however, mining and processing facilities for economic extraction are justified only where large ores occur. In 2023, the world primary molybdenum production was around 260,000 metric tons, increasing by 9% compared to 2022: around ten years earlier in 2014 the world's production of molybdenum reached a record high of more than 300,000 metric tons [6]. Active mines are more than 70, of which forty located in China and the Americas the second prominent geographic area.

The metal does not occur free in nature and its geochemical character is strongly chalcophile with molybdenite (MoS_2) the only mineral of commercial importance (Fig. 2). Only seven active Mo mining operations are primary, five in China and two in the US; in the other cases the metal is a by-product of copper mining, although out of the almost 700 copper mines around the world only 60 are also active in molybdenum production. Another source of molybdenum is represented by the tungsten ores, such as



Fig. 2 - Molybdenite crystal from New South Wales (Australia). Photograph by R.M. Lavinsky, distributed under a [CC-BY 3.0 license](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/)



scheelite (CaWO_4), which is commonly associated with trace amounts of powellite (CaMoO_4), whence molybdenum is recovered as a by-product. The proportion of metal coming from by-product mines has been steady around 60% over the 2011-2021 decade and primary Mo ore accounts for around 40% of the world's molybdenum production: average molybdenite concentrations in primary porphyry deposits range from 0.01 to 0.25 wt%; in secondary copper porphyry deposits molybdenite concentrations are lower (0.01-0.05 wt%) [20].

Ore is mined by highly mechanized open-pit and underground block caving methods; artisanal mining was reported until several years ago in China, but the practice is unverified today. Processes depend on the ore type; molybdenite is recovered from the crushed and ground ore by flotation with over 95% of the unroasted molybdenite concentrate (about 85-92% MoS_2) roasted in air to MoO_3 and the remainder submitted to further grinding and flotation to produce lubricant grade MoS_2 with 99% purity. Roasting is executed in multiple hearth furnaces operating between 500 and 650 °C and producing MoO_3 with Mo content higher than 57 wt%. The output is known as roasted molybdenite concentrate: 30-40% is processed into ferromolybdenum and another 40% is directly used in steelmaking. The remainder undergoes additional processing to produce a high-grade molybdenum oxide suitable for use in catalysts, pharmaceuticals, fertilizers, and pigments [21].

Mo extraction can also occur by secondary resources such as waste rock and tailings, mill scale and dust from the steelmaking industries, fly ash from power stations, copper slag, spent acid from incandescent lamps industries, aqueous wastewater, and radioactive wastes.

Mo metallurgy also represents the main source of primary rhenium extraction by roasting of molybdenite and successive treatment of molybdenum concentrates [22].

In 2023 93% of the world's molybdenum production took place in five countries: China, Chile, Peru, the United States, and Mexico in decreasing order of productive volumes (Fig. 3). China was by far the largest producer with around 128,000 metric tons, up 13% from 113,000 metric tons in 2022 and more than twice as much as the next largest producer, Chile, but does not dominate the international mar-



Fig. 3 - Climax mine, Fremont Pass, Colorado (USA) in 2007. Photograph by J. and R. Klotz MD, distributed under a [CC-BY 3.0 license](#)

ket in terms of supply. In the same year South and North America were the second and third largest producing areas with 76,400 metric tons and 51,200 metric tons, both with a rise of 1% in the previous year. Data reflect the acceleration of exploration activity in China during the past decade following a 40-fold growth of Mo demand from 2000 to 2010 accompanied by a molybdenum national production increase from approximately 30,000 t in 1999 to 210,000 t in 2009 [23, 24]. On the other hand, since 2019 South America observed a decline of 10% in production due to rising environmental regulations and falling ore grades: declining output is generalized to all key Western producers [25].

The Asia-Pacific region stands as the biggest end user, with Chinese consumption of Mo rising by 26% from around 100,000 metric tons in 2019 to 126,000 metric tons in 2023. During the same period Europe, the second largest user of the element, showed a fall of 8% and the rest of the world a rise of 3%. In 2023, Europe remained the second largest user at 56,600 metric tons, a rise of 1% with respect to the previous year, and the USA saw the largest yearly percentage rise in use (5%) to 29,211 metric tons. The contribution of the European Union to worldwide mine production of molybdenum is negligible: in 2021 Norway was reported to produce just 1 ton. The world reserves are estimated around 15 million metric tons, of which China provides about 40% and the USA 25% of the share, thus assuring supply in the near future for the two leading economic powers (Fig. 4) [26].

In most applications, molybdenum has no direct substitutes and potential alternatives such as vana-

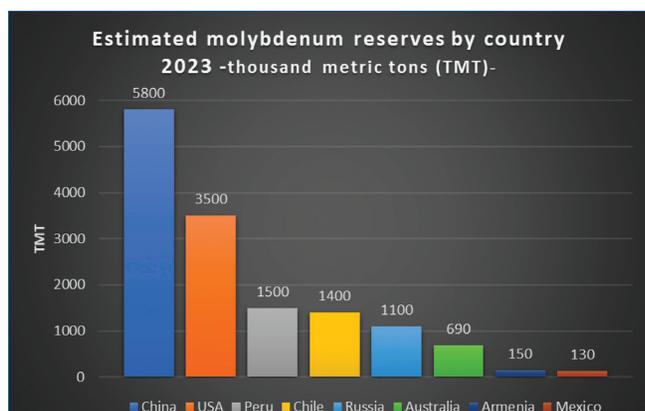


Fig. 4 - Molybdenum reserves in thousand metric tons (from U.S. Geological Survey, Molybdenum, Mineral Commodity Summaries, January 2024)

dium and chromium as a strengthening alloy in steel are not exercised because molybdenum has historically been plentiful and efficient: only meaningful market deficits (e.g. in 2022 around 20,000 metric tons) might change the practice. Molybdenum prices are mainly driven by the Chinese supply and demand, oil and gas prices, and stainless-steel market dynamics. Fluctuations in stocks are daily seen by LME and drops in stocks often result in speculative price increase and vice versa. Volatility was high from October 2022 until March 2023, when a supply shortage caused a deficit with prices rising steeply and declining only in March 2023 due to a reduced demand from downstream markets. Prominent reasons for the turbulence were a surge in copper prices, local discontinuities in supply, and the absence of significant additional secondary production from copper mines as well as of plans for new primary mines. Given the supply risks, molybdenum is listed as a critical element in China and Japan but, according to the privileged US point of view as a major producer, resources should be adequate to supply world needs for the foreseeable future albeit with a limited burn-off time around 60 years (defined as the ratio between proven reserves and average annual mining rate at the current consumption rates) [27]. The case of EU is special: the area is the second largest world user and the primary world importer but, although the current internal supply is much lower than 1%, molybdenum is not included inside the critical raw material list [28]. The approved Malmbjerg mining project (Greenland) might radically change the EU scenario with relevant mining volumes (potential supply of almost 25% of EU current demand) at a short distance from regional roasting

facilities and off-take agreements were recently announced with a major European stainless-steel producer. However, such as for other critical elements, perspectives remain risky in the case of a bi-polar geographic concentration vulnerable to political factors: the point of view held by IMOA comparing the benchmark of a range of standardized materials stresses both a high degree of price volatility and a low degree of market concentration.

Recovery & Sustainability

Recycling is essential in the life cycle of resources: if in 2011 about 25% of yearly used molybdenum came from secondary production with shares approaching 40% in the case of stainless steel production [29], figures remain stable according to a recently calculated recycling input rate still around 27% [30] with Europe the region displaying the highest use of recovered molybdenum and around 60% of scrap use in stainless steel and constructional engineering steels.

Advantages are multiple: molybdenum content in scrap is usually higher than that of ores, thus reducing the extractive cost, requiring less energy and releasing fewer emissions than the productive process of new metal: even the shorter transportation routes linked to local sourcing play a significant role regarding cost and environmental benefits.

At present, methods for recycling molybdenum waste are mainly pyrometallurgical such as sublimation and molten zinc, supplemented by hydrometallurgical methods. Since waste sources might have different Mo concentrations, blending is executed by the use of programs able to provide values suitable to end product specifications.

About two-thirds of the secondary molybdenum comes from revert scraps produced during the steel making process and new scrap generated by steel fabrication. Therefore, its case resembles manganese and nickel, and secondary production is associated with the recycling of steel, a well-established network supported by a system of collectors and companies utilizing the scrap as a valuable raw material. Since molybdenum is by far one of the most expensive elements in stainless steel and special alloys, scrap prices reflect the trend of molybdenum prices and availability is affected by price elasticity. Steel recovery rates display around 85% of end-of-life recycling and therefore, unlike other metals, the main recycling chain might be considered already



efficient, and the recycling share is not expected to increase significantly if cheap primary molybdenum is available. Typical molybdenum content in the engineering steels does not exceed 1% and old scrap containing molybdenum is normally purchased and recycled for the sake of other metals, mostly iron. A common recycling method involves re-melting in an electric arc furnace after a pre-treatment to ensure suitable size, impurities removal and homogeneous composition [31].

Spent heterogeneous catalysts are treated for the recovery of base metals, but volumes are low with respect to the global business: in practice, recycling is part of a closed-loop process involving the stakeholders in the chemical sector of interest. Recovery processes of hydrotreatment catalysts comprise pretreatment (thermal, physical or by solvent extraction), roasting to eliminate oil, carbon and sulphur content (de-oiling and de-coking), leaching (by water, alkali, or acids), and final separation (via precipitation, solvent extraction, adsorption, or ion exchange). Many companies participate in the sector, each applying efficient proprietary techniques [32]. Molybdenum secondary production already plays an important part in meeting demand and contributing to sustainability, and its role should deserve the highest attention by any economic player with a role in the future.

REFERENCES

- [1] <https://www.marknteladvisors.com/>
- [2] C.L. Rollinson, *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten*, Pergamon, 1973, 700.
- [3] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, Springer, 2018, 520.
- [4] <https://www.imoa.info/index.php>
- [5] International Molybdenum Association, *Annual Review 2023/2024*.
- [6] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, Wiley-VCH, 2004, 600.
- [7] Molybdenum - Green Energy Mineral: Key Facts, USAID, 2021.
- [8] E.R. Braithwaite, J. Haber, *Molybdenum, Studies in Inorganic Chemistry*, vol. 19, Elsevier, 1994, 477.
- [9] J. Ancheyta, J.G. Speight, *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, CRC Press, 2007, 281.
- [10] G.H.C. Prado *et al.*, *Energy Fuels*, 2017, **31**, 14.
- [11] H. Topsøe *et al.*, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, 1996, 36.
- [12] G. Mestl, *Topics in Catalysis*, 2006, **38**, 69.
- [13] G. Centi *et al.*, *Catalysis Today*, 1992, **13**, 661.
- [14] G. Ertl *et al.*, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd Ed., Wiley-VCH, 2008, 3500.
- [15] R.K. Grasselli, *Catalysis Today*, 2014, **238**, 10.
- [16] J.F. Brazdil, *Catalysts*, 2018, **8**, 103.
- [17] N. Pernicone, *Cattech*, 2003, **7**, 196.
- [18] A.P.V. Soares *et al.*, *Catalysis Reviews*, 2004, **125**, 47.
- [19] M. Bowker, *Topics in Catalysis*, 2015, **58**, 606.
- [20] T.A. Engh *et al.*, *Principles of Metal Refining and Recycling*, 2021, 486.
- [21] MSP-REFRAM, *Molybdenum factsheet*, 2021.
- [22] 2020 Annual Report, *Molymet*, 2021.
- [23] T. Outteridge, N. Kinsman *et al.*, *Advances in Manufacturing*, 2020, **8**, 35.
- [24] N. Yuan *et al.*, *JOM*, 2024, **76**, 2004.
- [25] TDi Sustainability, *Molybdenum profile for supply chain due diligence and responsible sourcing*, November 2021.
- [26] Molybdenum, *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey, January 2024.
- [27] M.C.L.M. Henckens *et al.*, *Resources, Conservation & Recycling*, 2018, **134**, 61.
- [28] M. Grohol, C. Veeh, *Study on the Critical Raw Materials for the EU*, Publications Office of the European Union, 2023.
- [29] International Molybdenum Association, *Molybdenum scrap saves resources*, *MolyReview*, 2013, **2**.
- [30] <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/rmp/Molybdenum>
- [31] J.W. Blossom, *Molybdenum recycling in the United States in 1998*, U.S. Geological Survey, 2002.
- [32] M. Marafi *et al.*, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, 2nd ed., Elsevier, 2017, 267.

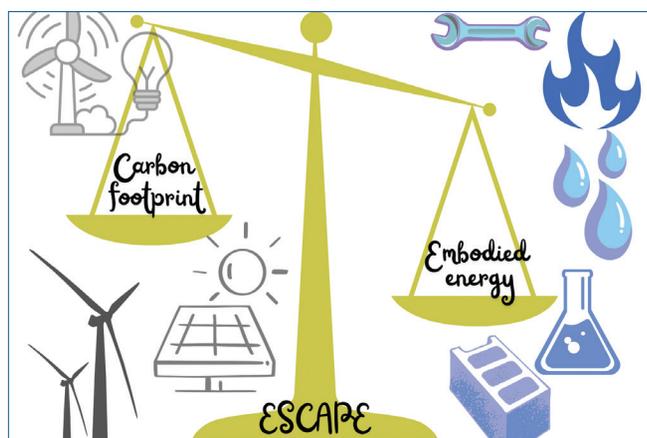
Molibdeno: prospettive

Il molibdeno, un metallo di transizione con particolari proprietà fisico-chimiche, è un elemento critico che svolge un ruolo importante nei settori degli acciai ad alte prestazioni, delle leghe metalliche speciali e dei catalizzatori. Il presente articolo mira a un aggiornamento conciso riguardante i principali usi attuali e futuri, la produzione, le riserve e le prospettive di riciclo.



TECNOLOGIE EMERGENTI: IL METODO ESCAPE

Il metodo ESCAPE valuta la sostenibilità ambientale di tecnologie emergenti quando mancano i dati per una valutazione LCA completa. È basato su due indicatori - embodied energy e carbon footprint - per un'analisi ambientale rapida e preliminare, utile soprattutto nelle fasi iniziali di sviluppo. Applicato con successo a riciclo di batterie al litio, recupero del fosforo e progettazione di materiali sostenibili, consente valutazioni contestualizzate e guida a scelte progettuali più sostenibili.



Negli ultimi anni è stato sviluppato un nuovo approccio semplificato per valutare la sostenibilità ambientale delle tecnologie emergenti e dei materiali innovativi, denominato ESCAPE (Evaluation of Sustainability of material substitution using Carbon footprint by a simplified approach) [1]. Questo metodo nasce come risposta alle difficoltà spesso incontrate nell'applicazione della Valutazione del Ciclo di Vita (LCA) completa, specialmente quando si opera in contesti di ricerca e sviluppo, dove i dati necessari sono ancora incompleti o incerti.

Alcune limitazioni dell'LCA riguardano, infatti, l'applicazione della valutazione del ciclo di vita alle tecnologie emergenti, in particolare a quelle in fase di laboratorio o di impianto pilota, che introducono una serie di sfide e problematiche specifiche. Questo è spesso il caso delle nuove tecnologie di recupero. Tali tecnologie, per loro stessa natura, non

sono ancora completamente sviluppate o commercializzate, il che comporta notevoli incertezze e una mancanza di dati affidabili necessari per valutazioni ambientali robuste. Di conseguenza, i metodi standard di LCA, generalmente pensati per tecnologie mature, risultano meno applicabili [2]. In questo contesto ESCAPE rappresenta uno strumento agile e accessibile, che consente una prima valutazione della sostenibilità ambientale basandosi su due soli indicatori: *embodied energy* e *carbon footprint*.

La *embodied energy* si riferisce alla quantità totale di energia necessaria per produrre un materiale o realizzare un processo, a partire dall'estrazione delle materie prime fino alla forma finale del prodotto. La *carbon footprint*, invece, quantifica la quantità di emissioni di anidride carbonica associate a tali processi.

Questi due parametri, pur non esaurendo l'intera complessità della sostenibilità ambientale, risultano efficaci per un'analisi preliminare, in particolare nelle fasi iniziali del ciclo tecnologico, quando le informazioni dettagliate sui flussi di materia ed energia, o sugli impatti lungo l'intero ciclo di vita, non sono ancora disponibili. In questo contesto, ESCAPE consente di orientare le decisioni progettuali, indirizzando lo sviluppo verso soluzioni a minore impatto ambientale (Fig. 1).

Il metodo si basa sul calcolo di un indice ESCAPE, un valore adimensionale ottenuto confrontando *embodied energy* e *carbon footprint* di una tecno-

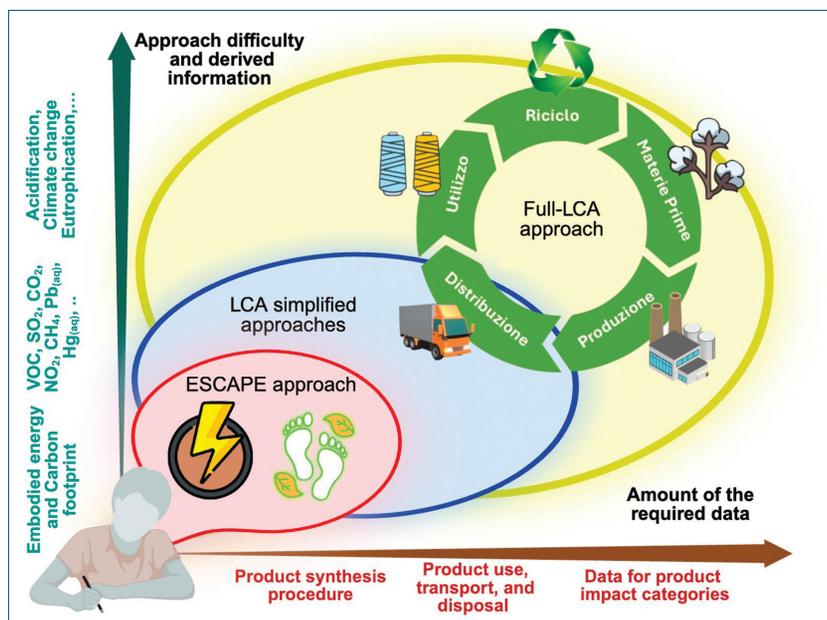


Fig. 1 - Differenza tra l'approccio ESCAPE e LCA, considerando anche LCA semplificati, in termini di dati necessari per la valutazione e impatti risultanti. Questa figura è stata realizzata con Biorender

logia con i valori corrispondenti di un riferimento (solitamente una tecnologia convenzionale già in uso). Un valore inferiore a 1 indica che la nuova tecnologia o materiale è più sostenibile rispetto al riferimento, mentre un valore superiore a 1 suggerisce un impatto ambientale più elevato [1].

ESCAPE è già stato applicato in numerosi contesti, dimostrando versatilità e capacità di adattamento. Un primo ambito di applicazione riguarda il riciclo delle batterie agli ioni di litio, oggi strategico per la transizione energetica e la diffusione della mobilità elettrica. In questo caso, ESCAPE è stato utilizzato

per confrontare i processi pirometallurgici e idrometallurgici. I primi risultano generalmente meno impattanti in termini di *carbon footprint* ed *embodied energy*, mentre i secondi, pur essendo più energivori, garantiscono un recupero più efficiente di metalli critici come nichel e cobalto [3]. Nel caso dello studio di un impianto pilota progettato per il recupero della *black mass* (derivante dalle batterie agli ioni di litio esauste), è stato possibile determinare il contributo di *embodied energy* e *carbon footprint* dei diversi step di processo, cioè il pre-trattamento, la flottazione, il *roasting* e lo *smelting* (vedi Fig. 2) [4]. ESCAPE ha permesso di identificare le soluzioni tecnologiche più promettenti anche in assenza di dati LCA completi, offrendo indicazioni utili per futuri sviluppi industriali.

Un altro esempio significativo riguarda il recupero del fosforo da ceneri di fanghi di depurazione e da lettiere avicole [5]. Il fosforo è un elemento essenziale per l'agricoltura, ma le riserve naturali sono in via di esaurimento. Diverse tecnologie di recupero sono state valutate attraverso l'indice ESCAPE, confrontando il loro *embodied energy* e *carbon footprint* con l'estrazione convenzionale da rocce fosfatiche. Anche in questo caso, il metodo ha consentito di individuare le soluzioni più promettenti, pur trattandosi spesso di processi ancora in fase di laboratorio o pilota.

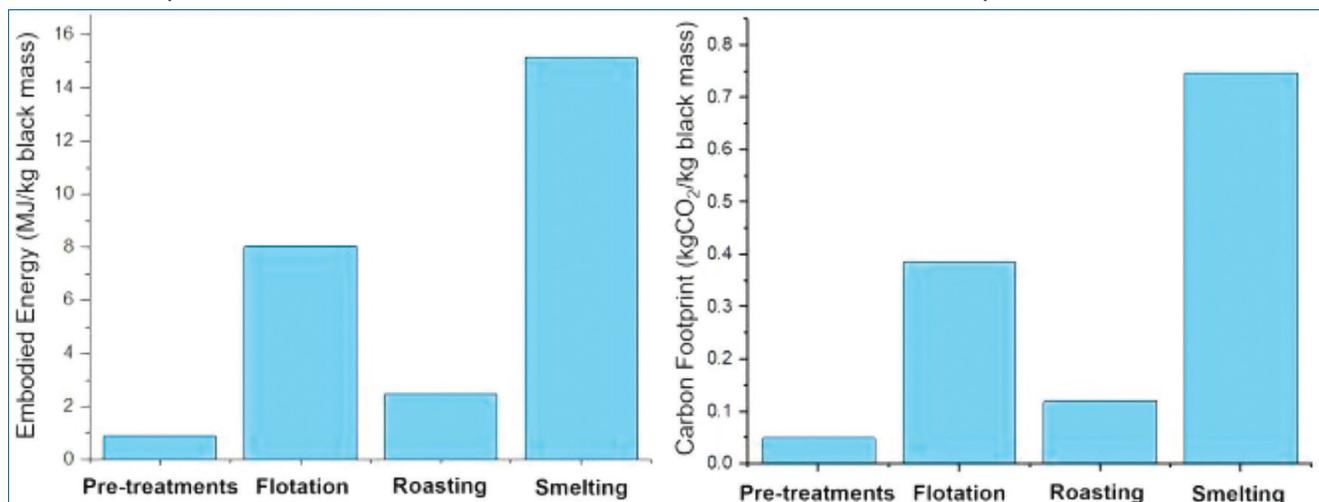


Fig. 2 - Embodied energy e carbon footprint dei diversi step di processo, valutate per un impianto pilota di recupero di batterie esauste [4]

ESCAPE è stato impiegato anche per valutare nuovi materiali adsorbenti prodotti a partire da rifiuti agroalimentari, come gusci di frutta o residui vegetali [6]. Questi materiali possono sostituire il carbone attivo tradizionale nel trattamento delle acque reflue, offrendo benefici ambientali significativi. L'analisi ESCAPE ha evidenziato che, rispetto al carbone attivo commerciale, i nuovi materiali possono avere un impatto inferiore, risultando quindi alternative più sostenibili. Ha però anche mostrato che molti dei materiali definiti sostenibili in realtà richiedono un grande dispendio energetico per il loro trattamento. La mancanza di metodologie di valutazione della sostenibilità nello sviluppo di nuove tecnologie e/o materiali contribuisce, quindi, alla mancanza di chiarezza e di adeguati supporti nell'identificazione dei processi che potrebbero essere più promettenti.

Nel settore dell'edilizia, il metodo è stato utilizzato per analizzare l'impiego di ceneri da fanghi di depurazione come sostituti di materiali da costruzione tradizionali [7]. Queste ceneri, derivanti da processi di incenerimento, possono essere incorporate in calcestruzzi o materiali per l'edilizia, riducendo l'uso di risorse vergini. ESCAPE ha permesso di dimostrare che, in alcuni casi, questi materiali secondari possono ridurre la carbon footprint complessiva, contribuendo alla promozione di pratiche circolari anche nel settore delle costruzioni.

Un altro esempio molto interessante è lo sviluppo di bioplastiche da paglia di riso, un materiale abbondante e a basso costo. Il biopolimero ottenuto è stato confrontato con materiali plastici convenzionali (come polistirene, PP e PLA), mostrando proprietà meccaniche simili ma un impatto ambientale sensibilmente ridotto [8]. ESCAPE ha fornito indicazioni importanti sulla maggiore sostenibilità del materiale *bio-based* rispetto ai polimeri fossili, in termini sia energetici che emissivi.

A rendere l'approccio ancora più interessante è la sua capacità di adattarsi a specifici contesti geografici e temporali. L'indice ESCAPE può infatti tener conto del mix energetico delle nazioni indagate: un processo che utilizza energia elettrica avrà impatti diversi in un paese con produzione elettrica da rinnovabili (es. Norvegia) rispetto a uno che utilizza una quota importante di carbone (es. Polonia). Inoltre, è possibile sviluppare valutazioni *time-dependent*, proiettando gli impatti ambientali nel futuro, in

funzione dell'evoluzione attesa del mix energetico. ESCAPE risulta così particolarmente adatto per supportare lo sviluppo di tecnologie in fase iniziale, come nuovi processi di riciclo chimico della plastica, recupero urbano di metalli da rifiuti elettronici (urban mining), valorizzazione dei rifiuti alimentari tramite digestione anaerobica o produzione di compost, e persino upcycling dei tessuti, settore oggi al centro delle strategie europee per la sostenibilità dell'industria della moda.

Un ulteriore campo di applicazione è l'eco-design, ovvero la progettazione di prodotti fin dall'inizio orientata alla riduzione dell'impatto ambientale. ESCAPE può fornire indicazioni rapide su quali scelte di materiali, processi o configurazioni risultino più sostenibili, fungendo da guida nelle prime fasi del ciclo di sviluppo.

Ovviamente è importante evidenziare che questa metodologia presenta alcune limitazioni. In particolare, i benefici ambientali associati a una catena del valore circolare dei processi dipendono anche da fasi non considerate nella metodologia ESCAPE. Per esempio, questa analisi generalmente non prende in considerazione fasi come raccolta, trasporto, selezione e smontaggio, in quanto tali operazioni sono generalmente indipendenti dallo sviluppo delle specifiche tecnologie che vengono esaminate. È comunque fondamentale valutare la sostenibilità dell'intero processo, includendo tutte le fasi operative (come per esempio il trasporto), per comprendere appieno le reali opportunità offerte dal riciclo. La metodologia proposta si configura quindi come una valutazione preliminare, semplificata, che può essere di supporto alle aziende. Rimane però la necessità di condurre un'analisi del ciclo di vita (LCA), una volta individuate le tecnologie più promettenti, allo scopo di ottenere un quadro accurato della sostenibilità complessiva.

In conclusione, l'approccio ESCAPE rappresenta uno strumento utile per analizzare la sostenibilità di nuove tecnologie, sviluppate a livello di laboratorio o di pilota, mettendo in evidenza gli stadi più onerosi del processo e capace anche di fornire indicazioni sui margini di miglioramento.

Ringraziamenti

Si ringrazia il progetto CARMEL "New CARbothermic approaches to Recovery critical METals from spent Lithium-ions batteries", finanziato dal FON-



DO ITALIANO PER LE SCIENZE APPLICATE (FISA)
per il supporto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Bontempi, *J. Clean. Prod.*, 2017, **162**, 162, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.028>.
- [2] C. van der Giesen, S. Cucurachi *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2020, **259**, 120904, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120904>.
- [3] A. Fahimi, S. Ducoli *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2022, **338**, 130493, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130493>.
- [4] A. Cornelio, E. Mousa *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2025, **359**, 130433, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130433>.
- [5] A. Fahimi, S. Federici *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2021, **289**, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125762>.
- [6] S. Ducoli, A. Zacco *et al.*, *Sustain. Mater. Technol.*, 2023, **38**, e00709, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00709>.
- [7] S. Ducoli, A. Zacco, E. Bontempi, *J. Environ. Manage.*, 2021, **282**, 111966, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111966>.
- [8] F. Bilo, S. Pandini *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2018, 200, **357**, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.252>.

Emerging Technologies: the ESCAPE Method

The ESCAPE method assesses the environmental sustainability of emerging technologies when data for a complete LCA assessment are lacking. It is based on two indicators - embodied energy and carbon footprint - for a rapid and preliminary environmental analysis, especially useful in the early stages of development. Successfully applied to lithium battery recycling, phosphorus recovery and sustainable material design, it allows contextualized assessments and guides more sustainable design choices.

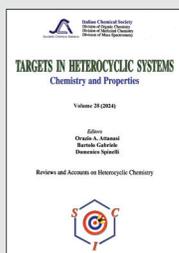
Libri e riviste Sci

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 28

È disponibile il 28° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/libri_collane/ths/vol_28_2024

Sono disponibili anche i volumi 1-27 della serie.



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

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)

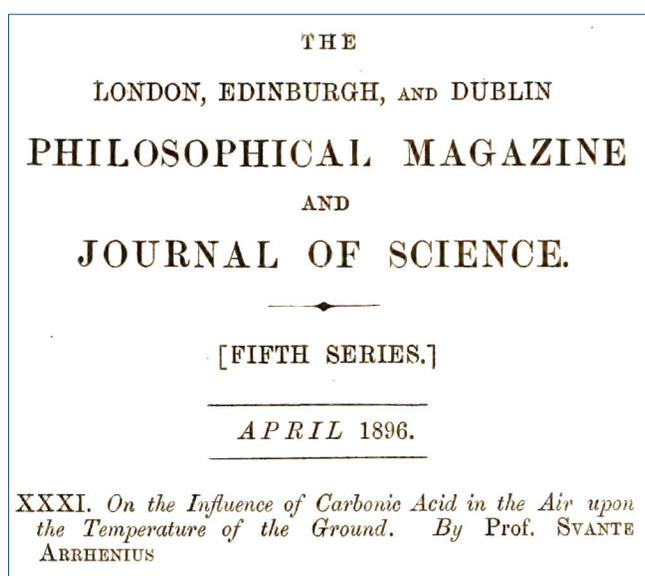
**Per informazioni e ordini telefonare in sede,
06 8549691/8553968, o inviare un messaggio
a segreteria@soc.chim.it**



Maria Vittoria Barbarulo^a, Franco Calascibetta^b
Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
^amvbar.edu@gmail.com
^bfranco.calascibetta@fondazione.uniroma1.it

PERCHÉ ARRHENIUS SI OCCUPÒ DELLA CO₂ ATMOSFERICA?

Svante Arrhenius (1859-1927) è certamente noto soprattutto per la sua teoria della dissociazione elettrolitica. In realtà, nel corso della sua vita, egli coltivò interessi scientifici estremamente ampi. Tra essi, in anni recenti, è stato in particolare rivalutato il suo ruolo di pioniere negli studi su quello che oggi chiamiamo “effetto serra”.



Introduzione

Per molti anni la fama mondiale di S. Arrhenius è stata legata al suo ruolo di fondatore della moderna chimica fisica insieme J. Van't Hoff e W. Ostwald. I suoi contributi più noti in questo ambito furono la teoria della dissociazione elettrolitica, per la quale gli venne assegnato il premio Nobel nel 1903, e lo studio dell'influenza di una variazione di temperatura sulla velocità di una reazione.

Negli ultimi decenni si è però sempre più ricordato un altro suo studio, presentato nel 1896 in un articolo intitolato “On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground” [1]. Per le considerazioni ivi esposte e da lui ribadite

più volte in successivi scritti, Arrhenius viene considerato come uno dei principali precursori delle ricerche su quello che più recentemente è stato chiamato “effetto serra”, di cui “l'acido carbonico” (in termini moderni CO₂), è tra le principali cause. In questo articolo cercheremo di illustrare i motivi che spinsero Arrhenius a questa ricerca, le modalità con cui la condusse e le conclusioni alle quali arrivò, inquadrando storicamente il tutto nel contesto scientifico e culturale in cui lo scienziato svedese si mosse.

CO₂, ciclo del carbonio e glaciazioni: il clan degli svedesi

Come noto, Arrhenius ricevette una valutazione poco lusinghiera per la sua tesi di dottorato all'Università di Uppsala, in cui esponeva le sue prime considerazioni sulla natura di alcune sostanze sciolte in acqua, che rendevano la soluzione in grado di condurre. Ciò lo spinse a trasferirsi all'estero fin dal 1886. Questo allontanamento dalla Svezia durò diversi anni, durante i quali lavorò tra l'altro con W. Ostwald a Lipsia, L. Boltzmann a Graz e J.H. van't Hoff ad Amsterdam. In questo periodo egli mise a punto in forma definitiva la sua teoria della dissociazione elettrolitica. Solo nel 1891, ormai scienziato internazionalmente apprezzato, tornò in Svezia come insegnante alla Högskola di Stoccolma. Questo di fatto segnò anche il suo graduale allontanamento dagli studi di chimica fisica; negli ultimi decenni della sua vita, infatti, egli



238

INTRÄDESKORT

till

Professor **SVANTE ARRHENIUS'**

FÖRELÄSNINGAR

den 8 och 22 Febr. 1907 kl. 8 e. m.

å K. F. U. M:s hörsal.

Salen.

Fig. 1 - Biglietto d'ingresso per una conferenza di Arrhenius (vedi [2])

divenne un eccellente naturalista (nel senso primigenio della parola): i suoi interessi si diressero in particolare alla fisica e alla chimica dei fenomeni cosmici e meteorologici, in cui si propose di applicare le leggi della chimica teorica alle osservazioni astronomiche, geofisiche e geologiche esistenti. Una delle prime iniziative di Arrhenius, una volta entrato a far parte della Högskola, fu quella di fondare una Società scientifica in cui, ogni due settimane, i componenti si riunivano per ascoltare lezioni e discutere dei più recenti progressi della fisica, intesa in senso lato, includente campi come la meteorologia, la geofisica, l'astrofisica, oltre alla chimica fisica. La Società organizzava conferenze pubblicizzate sulla stampa locale. Arrhenius tenne personalmente la maggior parte di tali conferenze sia a Stoccolma che in altre città della Svezia. Tali eventi, grazie an-

che alle sue capacità di conferenziere, attiravano un vasto pubblico [2, pag. 19] (Fig. 1).

Gli interessi di Arrhenius sul ruolo della CO_2 per le mutazioni climatiche ebbero origine in particolare da due tematiche dibattute all'interno della Società negli anni tra il 1892 e il 1894. La prima è attribuibile soprattutto al geologo Arvid Högbom, che, in numerosi incontri, illustrò le componenti del ciclo geochimico in cui la CO_2 era sviluppata e consumata. Tra le prime citò le esalazioni vulcaniche e la combustione dei combustibili fossili; tra le seconde ricordò il ruolo della vegetazione, la formazione di carbonati dai silicati per degradazione meteorica e l'assorbimento di CO_2 degli oceani.

L'altro filone di indagine riguardava i cambiamenti climatici, introdotto inizialmente dal meteorologo Nils Ekholm, che, nel 1893, tenne una conferenza sulle condizioni astronomiche, fisiche e meteorologiche, da lui indicate come possibili cause delle ere glaciali successive al periodo di clima più mite dell'era terziaria.

Questi furono i due spunti che stimolarono Arrhenius a studiare se i cambiamenti climatici potessero essere collegati alle variazioni a lungo termine della CO_2 . Vedremo nel prossimo paragrafo a partire da quali contributi precedenti e da quale serie di dati disponibili egli riuscì a costruire un modello esplicativo, trasformando le sue iniziali congetture in una teoria scientifica. Per il ruolo che Högbom, Ekholm e Arrhenius collettivamente ebbero per questa prima sottolineatura del ruolo della CO_2 nei cambiamenti climatici, i tre sono stati anche definiti "il clan degli svedesi" [3] (Fig. 2).



Fig. 2 - Il "clan degli svedesi": da sinistra S. Arrhenius, N. Ekholm, A. Högbom

L'influenza della CO₂ sulla temperatura terrestre

Nel citato articolo del 1896, Arrhenius ricordava i contributi precedenti che avevano iniziato a identificare il ruolo dell'atmosfera nel mantenere la temperatura sulla Terra, in un equilibrio tra l'energia ricevuta dal sole e quella irradiata nello spazio. Tra essi citò innanzitutto il matematico e fisico francese J. Fourier, che, già nel 1824, aveva sottolineato la trasparenza dell'atmosfera rispetto alla radiazione luminosa solare e la sua capacità di trattenere la radiazione infrarossa che la terra emetteva [4]. Qualche decennio dopo, J. Tyndall aveva misurato sperimentalmente la capacità dei diversi gas di assorbire la radiazione infrarossa ed aveva indicato soprattutto il vapor acqueo presente nell'atmosfera come il maggior responsabile nel determinare la temperatura del pianeta [5].

Arrhenius, non escludendo il ruolo del vapor acqueo, si propose però di quantificare quello della CO₂. Per avere un'idea di quanto intensamente la radiazione della Terra venisse assorbita da questi due aeriformi nelle proporzioni in cui essi sono presenti nella nostra atmosfera, egli avrebbe dovuto, a rigor di termini, organizzare esperimenti sull'assorbimento di calore di quantità appropriate di entrambi. Ma tali esperimenti non erano stati mai condotti fino a quel momento, né Arrhenius era in grado di realizzarli.

Per risolvere il problema egli ebbe l'idea di servirsi dei dati pubblicati da Langley nella sua opera "The Temperature of the Moon" [6], per dedurre da essi, tramite calcoli, l'entità dell'assorbimento di calore da parte del vapore acqueo e della CO₂.

Samuel P. Langley, astronomo e fisico americano, specialista in spettroscopia infrarossa, aveva effettuato ampie osservazioni sulla quantità di calore ricevuta sulla Terra dalla luna piena presso l'Osservatorio di Allegheny negli anni dal 1885 al 1887. A tal fine, aveva utilizzato il bolometro, uno strumento da lui sviluppato per misurare l'energia della radiazione in funzione della lunghezza d'onda. Il bolometro era particolarmente adatto a misurare le piccole quantità di "calore oscuro" emesse dalla luna che cadevano nella parte infrarossa estrema dello spettro. L'insieme dell'apparato messo a punto da Langley è schematizzato in Fig. 3 [7].

Arrhenius ritenne di potersi servire dei dati ottenuti da Langley, ipotizzando che, poiché la temperatu-

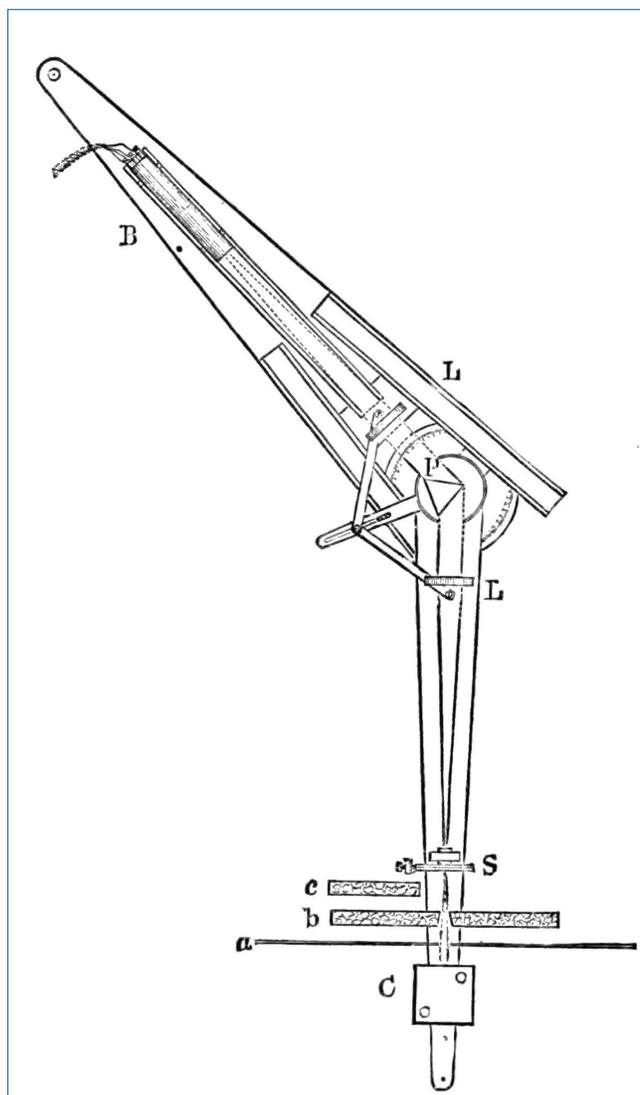


Fig. 3 - Lo spettrobolometro di Langley. Per la descrizione completa dell'apparato vedi [7]

ra della luna risultava simile a quella della Terra, anche gli spettri di emissione sarebbero stati analoghi. Inoltre egli assunse che l'assorbimento da parte di H₂O e CO₂ delle radiazioni infrarosse, che penetravano nella Terra dalla Luna attraversando l'atmosfera, fosse simile a quello del calore irradiato dalla Terra nell'atmosfera.

Non entriamo nei dettagli dei calcoli che Arrhenius dovette affrontare, per estrapolare dalle misure di Langley di quanti gradi sarebbe aumentata o diminuita la temperatura terrestre, a varie latitudini, al variare della percentuale di CO₂. Secondo alcuni, tali calcoli furono migliaia forse decine di migliaia ed Arrhenius vi lavorò per quasi un anno fino alla fine del 1895, dedicando ad essi anche quattordi-



TABLE VII.—Variation of Temperature caused by a given Variation of Carbonic Acid.

Latitude.	Carbonic Acid=0.67.					Carbonic Acid=1.5.					Carbonic Acid=2.0.					Carbonic Acid=2.5.					Carbonic Acid=3.0.				
	Dec.- Feb.	March- May.	June- Aug.	Sept.- Nov.	Mean of the year.	Dec.- Feb.	March- May.	June- Aug.	Sept.- Nov.	Mean of the year.	Dec.- Feb.	March- May.	June- Aug.	Sept.- Nov.	Mean of the year.	Dec.- Feb.	March- May.	June- Aug.	Sept.- Nov.	Mean of the year.	Dec.- Feb.	March- May.	June- Aug.	Sept.- Nov.	Mean of the year.
70	-2.9	-3.0	-3.4	-3.1	-3.1	3.3	3.4	3.8	3.6	3.52	6.0	6.1	6.0	6.1	6.05	7.9	8.0	7.9	8.0	7.95	9.1	9.3	9.4	9.4	9.3
60	-3.0	-3.2	-3.4	-3.3	-3.22	3.4	3.7	3.6	3.8	3.62	6.1	6.1	5.8	6.1	6.02	8.0	8.0	7.6	7.9	7.87	9.3	9.5	8.9	9.5	9.3
50	-3.2	-3.3	-3.3	-3.4	-3.3	3.7	3.8	3.4	3.7	3.65	6.1	6.1	5.5	6.0	5.92	8.0	7.9	7.0	7.9	7.7	9.5	9.4	8.6	9.2	9.17
40	-3.4	-3.4	-3.2	-3.3	-3.32	3.7	3.6	3.3	3.5	3.52	6.0	5.8	5.4	5.6	5.7	7.9	7.6	6.9	7.3	7.42	9.3	9.0	8.2	8.8	8.82
30	-3.2	-3.2	-3.1	-3.1	-3.17	3.5	3.3	3.2	3.5	3.47	5.6	5.4	5.0	5.2	5.3	7.2	7.0	6.6	6.7	6.87	8.7	8.3	7.5	7.9	8.1
20	-3.1	-3.1	-3.0	-3.1	-3.07	3.5	3.2	3.1	3.2	3.25	5.2	5.0	4.9	4.9	4.95	6.6	6.4	6.3	6.4	6.42	7.4	7.3	7.2	7.3	7.32
10	-3.1	-3.0	-3.0	-3.0	-3.02	3.2	3.2	3.1	3.1	3.15	5.0	5.0	4.9	4.9	4.95	6.6	6.4	6.3	6.4	6.42	7.4	7.3	7.2	7.3	7.32
0	-3.0	-3.0	-3.1	-3.0	-3.02	3.1	3.1	3.2	3.2	3.15	4.9	4.9	5.0	5.0	4.95	6.4	6.4	6.6	6.6	6.5	7.3	7.3	7.4	7.4	7.35
-10	-3.1	-3.1	-3.2	-3.1	-3.12	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	5.0	5.0	5.2	5.1	5.07	6.6	6.6	6.7	6.7	6.65	7.4	7.5	8.0	7.6	7.62
-20	-3.1	-3.2	-3.3	-3.2	-3.2	3.2	3.2	3.4	3.3	3.27	5.2	5.3	5.5	5.4	5.35	6.7	6.8	7.0	7.0	6.87	7.9	8.1	8.6	8.3	8.22
-30	-3.3	-3.3	-3.4	-3.4	-3.35	3.4	3.5	3.7	3.5	3.52	5.5	5.6	5.8	5.6	5.62	7.0	7.2	7.7	7.4	7.32	8.6	8.7	9.1	8.8	8.8
-40	-3.4	-3.4	-3.3	-3.4	-3.37	3.6	3.7	3.8	3.7	3.7	5.8	6.0	6.0	6.0	5.95	7.7	7.9	7.9	7.9	7.85	9.1	9.2	9.4	9.3	9.25
-50	-3.2	-3.3	—	—	—	3.8	3.7	—	—	—	6.0	6.1	—	—	—	7.9	8.0	—	—	—	9.4	9.5	—	—	—
-60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

266 Prof. S. Arrhenius on the Influence of Carbonic Acid

Fig. 4 - L'influenza della CO₂ sulla T del pianeta secondo Arrhenius (vedi[1])

ci ore al giorno*. Di tutto questo imponente lavoro ci basta riportare il risultato finale espresso nella Tabella che pubblicò nell'articolo del 1896 [1, pag. 266] (vedi Fig. 4).

In essa era riportata la variazione media della temperatura che si sarebbe verificata se la quantità di CO₂ fosse cambiata dal suo valore valutato all'epoca, preso come riferimento pari a 1. Tale variazione era riportata per diverse latitudini, in momenti diversi dell'anno. Esaminando i dati è stato giustamente notato come, malgrado tutte le approssimazioni presenti nelle riflessioni dello scienziato svedese, essi non siano affatto così diversi da quelli che decenni dopo è stato possibile calcolare, con ben altri mezzi a disposizione.

A commento della Tabella Arrhenius così affermava: "Pertanto, se la quantità di acido carbonico aumenta in progressione geometrica, l'aumento della temperatura aumenterà quasi in progressione aritmetica. Questa regola, che naturalmente vale solo per la parte studiata, sarà utile per le seguenti stime riassuntive.

Alla Società di Fisica di Stoccolma si sono tenute occasionalmente discussioni molto animate sulle probabili cause dell'era glaciale; e queste discussioni hanno portato, a mio parere, alla conclusione che non esiste ancora un'ipotesi soddisfacente che possa spiegarle... Le conversazioni con il mio amico e collega Professor Högbom, insieme alle discussioni sopra menzionate, mi hanno portato a

formulare una stima preliminare del probabile effetto di una variazione dell'acido carbonico atmosferico sulla temperatura terrestre. Poiché questa stima ha portato alla convinzione che in questo modo si potesse probabilmente trovare una spiegazione per variazioni di temperatura di 5-10 °C, ho elaborato il calcolo più dettagliatamente e lo presento ora al pubblico e alla critica".

Dalla citazione appare come nel 1896 Arrhenius, nel suo studio, avesse cercato soprattutto di spiegare con la diminuzione e l'aumento di CO₂ nell'atmosfera

l'alternarsi tra ere glaciali ed ere più calde. Al presente, in realtà, si ritiene che il diossido di carbonio non sia la causa diretta delle glaciazioni e delle variazioni climatiche a livello geologico e che esse dipendano soprattutto dalle variazioni dei parametri orbitali della Terra (eccentricità orbitale, inclinazione assiale, precessione dell'orbita) [8].

In riflessioni successive Arrhenius ampliò comunque le sue riflessioni e si pose il problema se l'azione dell'uomo, con la conseguente crescente emissione di CO₂ dovuta all'utilizzo dei combustibili fossili, non avrebbe anch'essa contribuito al riscaldamento del pianeta.

Citiamo da una sua celebre pubblicazione del 1908 [9, pag. 63]: "Spesso sentiamo lamentarsi che il carbone immagazzinato nella terra viene sprecato dalla generazione attuale senza alcun pensiero per il futuro, e siamo terrorizzati dalla terribile distruzione di vite e proprietà che è seguita alle eruzioni vulcaniche dei nostri giorni. Possiamo trovare una sorta di consolazione nella considerazione che qui, come in ogni altro caso, c'è del bene mescolato al male. Grazie all'influenza della crescente percentuale di acido carbonico [CO₂] nell'atmosfera, possiamo sperare di godere di epoche con climi più uniformi e migliori, specialmente per quanto riguarda le regioni più fredde della terra, epoche in cui la terra produrrà raccolti molto più abbondanti di quelli attuali, a beneficio della rapida propagazione dell'umanità".

*Nell'articolo del 1896 egli stesso affermò "Certamente non avrei intrapreso questi calcoli noiosi se non vi fosse stato associato un interesse straordinario". In questo anno che Arrhenius trascorse completamente immerso in tali calcoli, sul piano personale egli assistette alla rottura del suo primo matrimonio con Sofia Rudbeck, già sua allieva. Alcuni hanno voluto trovare una relazione tra questi eventi (<https://www.newyorker.com/magazine/2022/11/28/climate-change-from-a-to-z>). Da Sofia Rudbeck, a novembre del 1895, quando erano già separati, Arrhenius ebbe un figlio, Olof. Ebbe poi altri tre figli, due femmine e un maschio, nel suo secondo matrimonio con Maria Johansson, che sposò nel 1905.

Qualche riflessione finale

A prima vista queste ultime considerazioni possono apparire sorprendenti a noi uomini del XXI secolo, abituati a ritenere giustamente un grave problema l'aumento della presenza di CO₂ nell'atmosfera e il conseguente innalzamento della temperatura media del pianeta. Come studiosi della storia delle scienze, cerchiamo però sempre di collocare gli scienziati del passato nel loro ambito storico e culturale. Arrhenius era in ogni caso un abitante del nord Europa, regione che da sempre doveva confrontarsi con le difficoltà che crea per la stessa vita delle popolazioni un ambiente freddo come quello dei Paesi scandinavi, in cui neve e ghiaccio la fanno da padroni per molti mesi dell'anno. Per lui quindi un aumento della temperatura di qualche grado poteva essere visto in prima istanza come un fattore positivo, che avrebbe reso più facile le coltivazioni, i trasporti e le altre attività umane. Del resto è innegabile che, se l'aumento della percentuale di CO₂ nell'atmosfera ci appare giustamente in grado di creare problemi già ora e sempre più in un prossimo futuro, un'ipotetica sua diminuzione molto al di sotto del valore di 300 ppm avrebbe ugualmente conseguenze negative. Inoltre, Arrhenius, per quanto potesse essere consapevole di un ulteriore aumento nell'utilizzo del carbone e degli altri combustibili fossili rispetto al presente in cui viveva, non poteva valutare appieno quanto sarebbe aumentata la popolazione mondiale, quanto sarebbe cresciuta l'industrializzazione dell'intero pianeta e, di conseguenza, il bisogno di energia ed il ricorso massiccio ed incontrollato a carbone e petrolio come principali fonti energetiche.

A tutto questo dobbiamo aggiungere la presenza, in lui e molti altri scienziati della sua epoca, di un approccio che è stato definito "evoluzionismo ottimista", caratterizzato da una salda fede nella scienza e nella sua capacità di influenzare le scelte dell'umanità. Questo ottimismo scientifico e tecnologico ebbe fine per molti allo scoppio della prima guerra mondiale [2, pag. 8].

In conclusione, le ricerche di Arrhenius sopra esposte, come tante altre che sviluppò - dall'aurora boreale alla panspermia, dai fenomeni vulcanici all'origine delle nebulose - furono frutto della sua curiosità di scienziato a tutto tondo. Questa lo portò spesso a elucubrazioni che andavano anche

al di là dei confini delle conoscenze dell'epoca e come tali nemmeno adeguatamente apprezzabili nel periodo in cui visse. Questo è stato anche il caso dei suoi studi sull'influenza della CO₂ sul cambiamento climatico, che hanno incontrato l'interesse degli scienziati solo molte decine di anni dopo la sua morte [10], in un diverso contesto che ha trasformato le sue pionieristiche considerazioni in un allarmato avvertimento circa i rischi che l'effetto serra può comportare per il futuro della civiltà umana sul nostro pianeta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Arrhenius, *Philosophical Magazine*, 1896, **41**(251), 237.
- [2] G. Arrhenius, K. Caldwell, S. Wold, A Tribute to the Memory of Svante Arrhenius (1859-1927) a scientist ahead of his time by and, IVA, Stockholm, 2008.
- [3] T. Laconde, Arrhenius, Högbom et Ekholm: le clan des suédois, <https://energie-developpement.blogspot.com/2017/08/arrhenius-hogbom-ekhlom-rechauffement-climatique.html>
- [4] J. Fourier, *Annal. Chim. Phys.*, 1824, **27**, 136.
- [5] J. Tyndall, *Heat Considered as a Mode of Motion*. 2nd Ed. Longmans, Green and Co., London, 1865.
- [6] S. Langley, *Mem. Nat. Acad. Sci.*, 1888, **4**, 107.
- [7] S. Langley, *Am. Jour. Sci.*, 1886, **31**, 1.
- [8] A. Berger, *Rev. Geophys.*, 1988, **26**, 624.
- [9] S. Arrhenius, *Världarnas utveckling/Worlds in the making* (trad. in inglese di H. Borns), Harper & Brothers Publ., New York, 1908.
- [10] E. Crawford, *Ambio*, 1997, **26**(1), 6.

Why Did Arrhenius Care About Atmospheric CO₂?

Svante Arrhenius (1859-1927) is certainly best known for the Nobel prize awarded theory of electrolytic dissociation; however, he made pioneering and remarkable contributions to many fields of Science, as in the case of the relationship between atmospheric CO₂ and the temperature at the surface of the Earth.

SOLUZIONI AVANZATE PER LAVORAZIONE E ANALISI DEI POLIMERI

Sviluppa nuovi prodotti e formulazioni, valuta la qualità delle materie prime e dell'imballaggio sul prodotto finito, monitora l'efficienza del processo, con strumenti per l'analisi chimica e la caratterizzazione fisico-meccanica.

Scopri la gamma di soluzioni Brabender, ora parte del portfolio Anton Paar, per analisi complete di prodotti polimerici e molto altro.

**SCARICA
SUL SITO
L'E-BOOK
GRATUITO!**



Massima continuità operativa



Webshop online



Supporto di tecnici certificati sul territorio

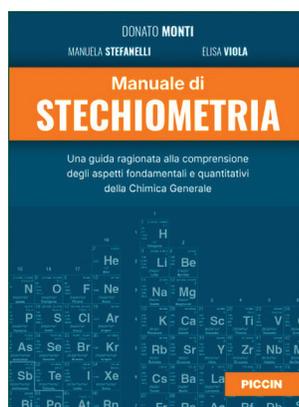


www.anton-paar.com



MANUALE DI STECHIOMETRIA

D. Monti, M. Stefanelli, E. Viola
 Piccin - Nuova Libreria
 Pag. 568, brossura, 38 euro
 ISBN 9788829935680



Questo manuale, nell'intenzione degli Autori, nasce da un'idea di "libro di stechiometria" inteso come parte integrante del bagaglio culturale che uno studente dovrebbe acquisire nei primi anni del suo percorso di formazione scientifica, che consideri questa materia non come un *corpus* a sé stante

disgiunto dallo studio della teoria, ma come un sinergico mezzo di grande rilevanza didattica per la comprensione e l'approfondimento della Chimica Generale.

Il libro è suddiviso in diversi capitoli che coprono tutti gli argomenti compresi in un classico corso di Chimica Generale svolto al primo anno dei Corsi di Laurea in Chimica, Chimica Farmaceutica, Scienze Biologiche, Scienze Naturali, Medicina, Ingegneria e Scienza dei Materiali. Ogni capitolo è introdotto da un conciso richiamo alla parte teorica, per offrire un primo supporto di conoscenze di base al tema di volta in volta affrontato. Questo è particolarmente evidente nei capitoli dedicati alla termodinamica e agli equilibri in fase gassosa, o, ad esempio, nel caso degli equilibri acido-base in soluzione acquosa, in cui è presente una sezione dedicata alla relazione tra struttura molecolare e forza acida o basica. L'organizzazione del testo, sempre nelle intenzioni degli Autori, è volta al livellamento delle differenze di "bagaglio culturale chimico" posseduto dagli studenti iscritti al primo anno di un Corso di Laurea di tipo tecnico-scientifico, spesso originato dalla disomogeneità del livello di insegnamento di questa disciplina, a causa dei differenti programmi svolti nei diversi indirizzi della Scuola Secondaria Superiore. Nel primo capitolo vengono illustrati alcuni concetti di base, come le unità di misura, le costanti fondamentali e i loro valori, i rudimenti della teoria degli errori e l'uso delle cifre significative nei calcoli. Il successivo capitolo riguarda la nomenclatura chimica, il bilanciamento delle reazioni chimiche e i relativi

calcoli stechiometrici. Nel Capitolo 3 sono descritti i numeri di ossidazione e le reazioni di ossido riduzione. Le leggi dei gas ideali sono riportate nel Capitolo 4, mentre nel Capitolo 5 sono discusse le proprietà delle soluzioni e l'introduzione delle varie unità di misura delle concentrazioni. Nel Capitolo 6 sono affrontate le basi della termodinamica e gli equilibri in fase gassosa (omogenea ed eterogenea), mentre i conseguenti equilibri acido-base e di solubilità in mezzo acquoso sono affrontati nei successivi Capitoli 7 e 8, rispettivamente. L'elettrochimica (pile ed elettrolisi) e le proprietà colligative delle soluzioni sono discusse nei restanti Capitoli 9 e 10. È stata fatta dagli autori la scelta di non inserire esercizi che riguardano argomenti che, sebbene importanti, finiscono per essere trattati frettolosamente durante le frenetiche e affannate ore finali dei corsi. Questo è, in particolare, il caso della cinetica chimica.

Il testo è accompagnato da esempi svolti che partono da esercizi di livello di base fino ad esempi più complessi, diversi dei quali di tipo applicativo. Sono presenti 375 esercizi, il cui svolgimento è affidato allo studente, ma di cui la soluzione dettagliata è riportata in 200 pagine del manuale. Le soluzioni degli esercizi proposti sono corredate da continui richiami alla teoria e sono svolte in modo critico ed esaustivo, offrendo in molti casi vie alternative per il raggiungimento del risultato, aspetto ritenuto a ragione importante da parte degli autori, ma che spesso non può essere sviluppato a causa del poco tempo che viene concesso ai docenti.

In conclusione, questo Manuale di Stechiometria, pur collocandosi all'interno del già ampio numero di testi sull'argomento disponibili sul mercato editoriale, si distingue per un approccio, che definirei coerente con quella che, a mio giudizio, è la tradizione della didattica della Chimica Generale del nostro Paese, a cui non sempre risulta di supporto il diverso approccio importato da altre tradizioni, come ad esempio quella anglosassone. In altri termini, a mio parere, l'addestramento al calcolo stechiometrico, essenziale per la formazione in una disciplina come la nostra a carattere sperimentale e laboratoriale, è meglio compiuto, anche tenendo presente la formazione stessa dei docenti, se si appoggia a manuali di stechiometria specifici invece di limitarsi ai pochi, talvolta nemmeno adeguatamente approfonditi, quesiti, teorici o numerici, presenti in fondo ai vari capitoli di un testo di Chimica Generale.

Franco Calascibetta

CHIMICA ANALITICA

G.D. Christian, P.K. Dasgupta, K.A. Schug
Piccin - Nuova Libreria
Pag. 920, brossura, 70 euro
ISBN 9788829934935



“Chimica Analitica”, ormai arrivato alla seconda edizione in lingua italiana e settima in lingua inglese, rappresenta un volume di riferimento per l’insegnamento della chimica analitica. Questa edizione vanta nuovi autori e nuovi curatori della versione italiana (F. Marini, D. Ballabio, A. Biancolillo, M. Cocchi, C. Crescenzi, B. Giussani, P. Oliveri, A. Ulrici, M. Vincenti), nonché un generale aggiornamento dei capitoli con l’aggiunta di nuovi argomenti per rispondere all’avanzamento tecnologico nel campo dell’analisi strumentale della moderna chimica analitica.

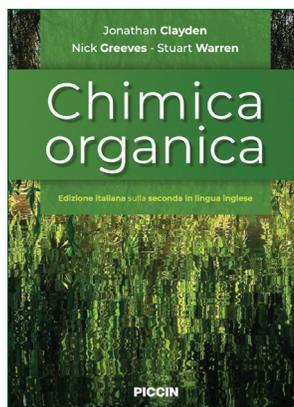
Si tratta di un libro di base, suddiviso in 24 capitoli, contenenti argomenti che spaziano dalle definizioni di metodo in chimica analitica, passando per concetti generali di stechiometria e la descrizione dei principali equilibri chimici, fino alle applicazioni della chimica analitica classica e della moderna chimica strumentale. Si tratta, quindi, di un testo completo molto utile a studenti di Chimica o a studenti che devono sostenere esami relativi alla Chimica analitica, soprattutto quantitativa ma non è un volume utile solo per quest’ultima. Infatti, la parte di chimica strumentale, rinnovata e ampliata nella nuova edizione, fornisce del materiale utile anche per corsi di chimica analitica più avanzati relativi a tecniche strumentali moderne.

La forma con cui si presenta questo libro è di facile lettura e i concetti base sono evidenziati ai margini delle pagine e dalla suddivisione in capitoli, così da guidare lo studente lungo il percorso di apprendimento. Questa nuova versione comprende anche dell’interessante materiale digitale, utile soprattutto per insegnare e fornire mezzi moderni per il calcolo e la statistica, basilari per un’analisi qualitativa. Infine, le appendici contengono materiale supplementare utile nello studio, come i richiami di matematica, che aiutano a svolgere i calcoli di analisi quantitativa, costanti

e le risposte ai problemi presenti nei vari capitoli. Una sezione degna di nota è, infine, quella relativa agli esperimenti, che fornisce degli esempi pratici di protocolli relativi ai contenuti presentati nel libro. Anche in questo caso, il focus è dedicato alla chimica analitica quantitativa, con esperimenti di gravimetria e titrimetria, ma non solo. Sono molti, infatti, anche gli esperimenti che descrivono applicazioni di tecniche strumentali moderne, come quelle spettrofotometriche, la spettrometria di massa e la cromatografia. Questa sezione rappresenta un punto di contatto con le applicazioni reali dei contenuti del libro; gli esperimenti, che siano o meno oggetto di esercitazioni di laboratorio, costituiscono un valore aggiunto e danno spessore ad una disciplina la cui teoria per molti studenti resta isolata dalle applicazioni del mondo moderno.
Susy Piovesana

ESERCIZIARIO DI CHIMICA ORGANICA

J. Clayden, S. Warren
Piccin - Nuova Libreria
Pag. 528, brossura, 30 euro
ISBN 9788829934874



Il testo “Eserciziario di Chimica Organica” di Jonathan Clayden e Stuart Warren è un testo che contiene proposte di soluzioni degli esercizi presenti nei vari capitoli del Libro “Chimica Organica” degli stessi autori. Per ogni capitolo sono riportati vari esercizi per i quali sono proposte delle solu-

zioni “ragionate” strutturate in ordine logico:

- 1) il problema nella sua interezza;
- 2) l’obiettivo del problema;
- 3) la soluzione.

Questo schema si ripete per tutti i capitoli del libro. Le spiegazioni degli obiettivi dei problemi e della logica che sta dietro alla soluzione proposta sono estremamente chiare e dettagliate. Le spiegazioni dei vari passaggi logici necessari a risolvere il problema proposto sono brevi, essenziali ed utilizzano un linguaggio semplice e molto comprensibile.

Tutto è corredato dalle strutture di molecole rappresentate con il formalismo moderno della Chimica Organica che sono un'ottima palestra per abituare gli studenti a scrivere le molecole e le reazioni al fine di poter capire e interpretare la struttura e la reattività della materia organica. In moltissimi problemi viene richiesto di scrivere i prodotti che si formano in reazioni dove sono riportati i prodotti di partenza ed i reagenti ed in tutti questi casi il meccanismo delle reazioni è spiegato in maniera semplice ma particolareggiata. Inoltre, molti problemi sono integrati con dati di spettrometria di massa e spettroscopia NMR (^1H e ^{13}C), correlando così l'analisi strutturale con la reattività dei vari composti organici. Spesso a lato dei vari paragrafi appaiono delle note che rimandano ad argomenti trattati in capitoli precedenti o successivi oppure a pagine del libro dove alcuni aspetti del paragrafo in questione possono essere approfonditi. In alcune note sono riportati anche i riferimenti bibliografici

originali della reazione in questione, che possono essere approfonditi dallo studente. In quest'ultimo caso, considerata la tipologia di studenti alla quale il libro è rivolto, avrei inserito il DOI dell'articolo e non la collocazione bibliografica, più difficile da trovare cercando sul web.

Sicuramente è un libro molto utile per prepararsi all'esame di un corso universitario di Chimica Organica organizzato con lo stile "Clayden", cioè basato sui meccanismi di reazione e non sulla serie delle classi di gruppi funzionali più tradizionali. Utilissimo specialmente per la preparazione di esami basati su reazioni di sintesi organica e sulla conoscenza dei meccanismi di reazione più che sugli aspetti strutturali delle molecole organiche. Infine, dato che tutti i problemi sono riportati per esteso, non è strettamente necessario aver studiato sul testo "J. Clayden, S. Warren, Chimica Organica", edito dalla stessa casa editrice.

Maurizio Taddei

**NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA**

AGICOM S.r.l.

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it



PROMUOVI I TUOI PRODOTTI E SERVIZI SU



RIVISTA UFFICIALE DELLA
SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

 soc.chim.it

LA CHIMICA e L'INDUSTRIA Online, è il bimestrale ufficiale della **SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**.

La Rivista copre tutto lo spettro della Ricerca e dell'Innovazione tecnologica e delle applicazioni della chimica nei vari ambiti industriali e nei servizi.

Approfondisce temi di attualità quali le biotecnologie, l'ambiente, i nuovi materiali, la sicurezza, l'energia; propone continui aggiornamenti sui contenuti più generali di chimica analitica e di laboratorio, di chimica fine, farmaceutica, agroalimentare e petrolchimica.

La diffusione tramite piattaforma digitale e App l'ha resa un canale moderno e attuale, mantenendone comunque l'eredità storica di punto di riferimento per tutto il mondo della Chimica in Italia, dal 1919.

UTENZA



20.000

Chimici ed Industrie Chimiche
sul Territorio Nazionale

DISTRIBUZIONE



online

bimestrale
Pdf, Web Reader

App

dedicata
IOS e Android

**METTI IN EVIDENZA
LA TUA AZIENDA**

su oltre
**20.000 CHIMICI
ed INDUSTRIE
CHIMICHE in Italia**

I NOSTRI NUMERI

- **Oltre 5.000** iscritti alla SCI – Società Chimica Italiana
- **1.500** Industrie Chimiche e Aziende di settore ad essa collegate
- Gratuita agli oltre **9.500** iscritti alla Federazione Nazionale degli Ordini dei Chimici e dei Fisici
- **Distribuzione istituzionale:** Ministeri, Arma dei Carabinieri (NAS, RIS, NOE); ARPA, IZS, ISS, Testate giornalistiche, Iscritti ANCTF, Consigli e Federazioni e Collegi

PIANO EDITORIALE 2025

NUMERO	TEMA PRINCIPALE	DISPONIBILE ONLINE
▶ n. 1/2025 gennaio/febbraio	La chimica nell'accumulo elettrochimico di energia: batterie e materiali critici	20 febbraio
▶ n. 2/2025 marzo/aprile	Intelligenza artificiale e chimica	22 aprile
▶ n. 3/2025 maggio/giugno	PFAS	20 giugno
▶ n. 4/2025 luglio/agosto	Anidride carbonica: risorsa o rischio?	5 settembre
▶ n. 5/2025 settembre/ottobre	Nuove sfide della chimica	24 ottobre
▶ n. 6/2025 novembre/dicembre	Chimica forense e nuove tecnologie	16 dicembre



Agicom srl Advertising Sales Agency ☎ 06 9078285  agicom.it

Dott.ssa **Domenica Cipriani** ✉ domenicacipriani@agicom.it 📱 380 754 4576





a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica

Università di Milano

silvia.cauteruccio@unimi.it

monica.civera@unimi.it

Un'architettura open source per predire l'affinità di legame

A sei mesi dall'uscita di Boltz-1 (pre-print: [10.1101/2024.11.19.624167](https://arxiv.org/abs/10.1101/2024.11.19.624167)), un *tool open source* capace di predire la struttura 3D di biocomplessi con un'accuratezza paragonabile a quella di AlphaFold3, lo stesso gruppo di ricercatori del MIT, in collaborazione con Recursion (una compagnia TechBio dotata del supercomputer BioHive-2), presenta Boltz-2, (<https://github.com/jwohlwend/boltz>) capace di predire anche l'affinità di legame. Il *tool*, rilasciato sotto licenza *open* del MIT, include il codice sorgente, i pesi dei modelli, dataset e benchmark, con l'obiettivo di promuovere la collaborazione globale, accelerare le scoperte scientifiche e fornire una piattaforma solida e condivisa. Rispetto alla prima versione, Boltz-2 calcola l'affinità di legame per piccole molecole avvicinandosi all'accuratezza di metodi computazionali più sofisticati ed impegnativi (come FEP), pur mantenendo una velocità di calcolo circa 1.000 volte superiore. Questo risultato è stato realizzato grazie agli sforzi applicati nella parte di *data curation* utilizzata per il *training* della rete. Le grandi quantità di dati di affinità disponibili nei database pubblici sono spesso caratterizzate da un'elevata eterogeneità e dalla presenza di rumore. Per migliorare le prestazioni del modello, gli autori hanno selezionato esclusivamente saggi di alta qualità provenienti da fonti affidabili come PubChem e ChEMBL, standardizzando i dati e riducendo il rischio di *overfitting* tramite l'inclusione di *decoys*, ovvero molecole inattive utilizzate come controlli negativi. Come AlphaFold3, anche in Boltz la struttura delle proteine viene dedotta a partire dalla sequenza di amminoacidi, sfruttando l'allineamento multiplo (MSA) addestrato su diversi complessi presenti nel PDB. I ligandi sono rappresentati tramite stringhe SMILES, quindi da una codifica 2D. Per la

predizione delle coordinate 3D dei complessi ligando-proteina, anche Boltz utilizza un modello di diffusione basato su trasformatori multi-risoluzione per il *denoising* delle coordinate atomiche, ma, rispetto ad AlphaFold3, introduce alcuni vincoli di distanza ed allena il sistema includendo dati strutturali derivati da simulazioni di dinamica molecolare. Per identificare la tasca di legame durante la fase di training, si utilizzano i dati strutturali, tuttavia, i residui etichettati come parte del sito attivo vengono selezionati in modo casuale tra quelli situati entro 6 Å dagli atomi del ligando, e questa informazione viene utilizzata solo nel 30% dei cicli di training, con l'obiettivo di migliorare la capacità di generalizzazione del modello.

Nella competizione CASP16 (*Critical Assessment of Structure Prediction*) dedicata alla predizione delle affinità di legame, Boltz-2 ha superato tutte le altre soluzioni computazionali. Inoltre, ha ottenuto risultati migliori rispetto a molti software di docking e algoritmi di *machine learning* nella classificazione di molecole in composti attivi e *decoys* (Fig. 1)

Reazioni di cross-coupling catalizzate da "ppm" di palladio

I (pre)catalizzatori utilizzati nelle reazioni di *cross coupling* contengono generalmente metalli preziosi e, tra questi, il palladio fornisce ancora oggi sistemi catalitici di gran lunga superiori in termini di efficienza e selettività rispetto ai catalizzatori

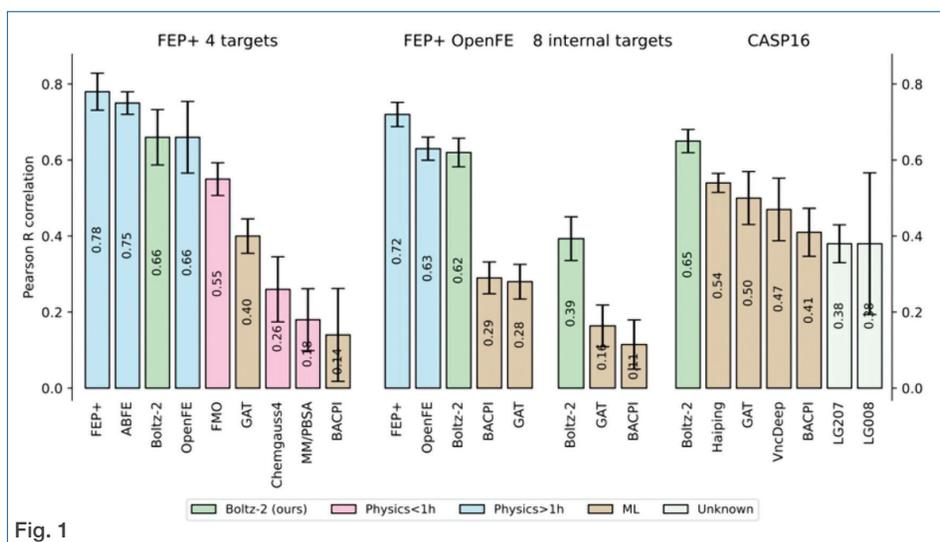


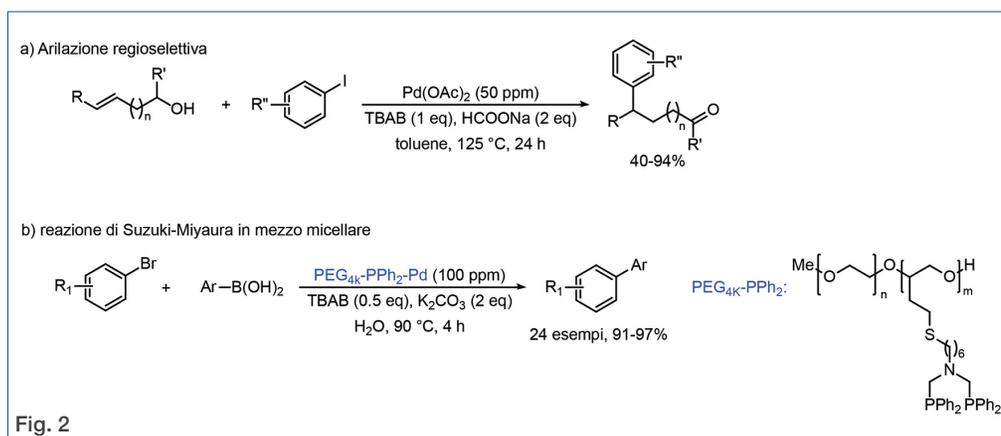
Fig. 1



a base di metalli più abbondanti e a basso costo (ferro, manganese, rame o cobalto), sebbene questo divario si stia riducendo. Sarebbe quindi del palladio non possiamo farne a meno per ora, anche se il suo costo inizia a rappresentare un ostacolo non indifferente, oltre al fatto che catalizzatori al palladio si ritrovano in passaggi chiave di sintesi brevettate e attualmente in uso, per i quali è spesso difficile sviluppare delle valide alternative meno costose.

Accanto, quindi, all'intenso studio attualmente in atto per mettere a punto processi catalitici con metalli più sostenibili, un approccio alternativo alle reazioni catalitiche su cui si è focalizzata la ricerca negli ultimi anni consiste nell'utilizzare concentrazioni di palladio nell'ordine delle parti per milione (ppm), spesso associando alle concentrazioni in ppm di Pd il concetto di sostenibilità. Fairlamb nella sua review del 2022 [J.S. Fairlamb *et al.*, *Org. Process Res. Dev.*, 2022, **26**, 2240] riporta un interessante approfondimento per valutare se il palladio "in ppm" sia un descrittore praticamente utile delle quantità di catalizzatore nelle reazioni e come questo possa essere usato come parametro di sostenibilità. La sostenibilità di un processo infatti dipenderà in larga misura dalla scala operativa, e l'uso del palladio a "livello di ppm" (in isolamento) può non descrivere necessariamente un processo sostenibile. A livello di ricerca accademica, le operazioni su piccola scala utilizzeranno livelli relativamente bassi di palladio (indipendentemente dall'utilizzo della terminologia del palladio a "livello di ppm") e continueranno a essere sostenibili, in particolare se il palladio di scarto può essere raccolto e rigenerato, mentre i processi catalitici che necessitano di palladio su larga scala potrebbero non essere sostenibili a meno che il suo impiego non sia in linea con la domanda e l'offerta di produzione. In questa review viene inoltre sottolinea-

ta la necessità di uniformare i calcoli sulla quantità di palladio in ppm in una reazione, considerando tutti i componenti, ovvero tenendo presente che i livelli di ppm dipendono in larga misura dal numero di altre specie utilizzate in ciascuna reazione e dal volume di solvente. Il volume di solvente gioca un ruolo importante nel determinare il valore in ppm complessivo in una reazione, poiché spesso è superiore al 90% della miscela. D'altra parte, comprendere la quantità di Pd o di qualsiasi specie (pre)catalitica presente nelle reazioni può aiutare a capire il livello di Pd catalitico attivo e quali livelli di (pre)catalizzatore sono effettivamente necessari. La letteratura degli ultimi mesi riporta, ad esempio, una reazione altamente efficiente e regioselectiva di arilazione di alcoli insaturi ad opera di ioduri arilici per la preparazione di composti carbonilici diversamente funzionalizzati [H. Ge *et al.*, *Chem. Sci.*, 2025, DOI: [10.1039/d5sc02745d](https://doi.org/10.1039/d5sc02745d)], utilizzando Pd(OAc)₂ (50 ppm) e formiato di sodio in toluene a 125 °C (Fig. 2a). L'impiego di mezzi micellari in acqua è un altro metodo ben noto per condurre reazioni catalitiche con metalli di transizione con elevata resa e selettività, consentendo spesso il riciclo del catalizzatore. Recentemente [J. Zhang *et al.*, *Org. Lett.*, 2025, **27**, 4343] è stata riportata la sintesi di catalizzatori polimerici micellari contenenti palladio (Fig. 2b), i quali sono in grado di promuovere efficientemente reazioni di Suzuki-Miyaura tra bromuri (etero)arilici ed acidi arilboronici in acqua. In questo caso sono state ottenute rese molto elevate nell'arco delle due ore utilizzando un carico catalitico relativamente basso (100 ppm).



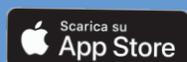
Da più di cento anni la rivista per chi si occupa di **Chimica in Italia**

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

Fondata nel 1919 con lo scopo di promuovere lo studio e la diffusione della chimica e delle sue applicazioni, La Chimica e l'Industria è da allora l'organo di stampa ufficiale della Società Chimica Italiana.

La rivista ospita articoli su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano in questo settore e propone approfondimenti scientifici di carattere applicativo, tecnologico e informativo nei molteplici ambiti della chimica.

**Scarica la app gratuita per leggere
La Chimica e l'Industria
sui tuoi dispositivi elettronici**



Per proposte pubblicitarie
contattare domenicacipriani@agicom.it





MATERIALI CRITICI PER L'ENERGIA NELLA TRANSIZIONE ENERGETICA

Le fonti di energia rinnovabile e i vettori energetici per la distribuzione agli utilizzi finali, richiedono l'impiego di alcuni materiali e metalli che, a causa della loro disponibilità, localizzazione geografica e mercato, possono creare criticità soprattutto per i Paesi europei. Nello svolgimento seguente verranno analizzati i passaggi che coinvolgono l'utilizzo di materiali critici e i motivi alla base della criticità.

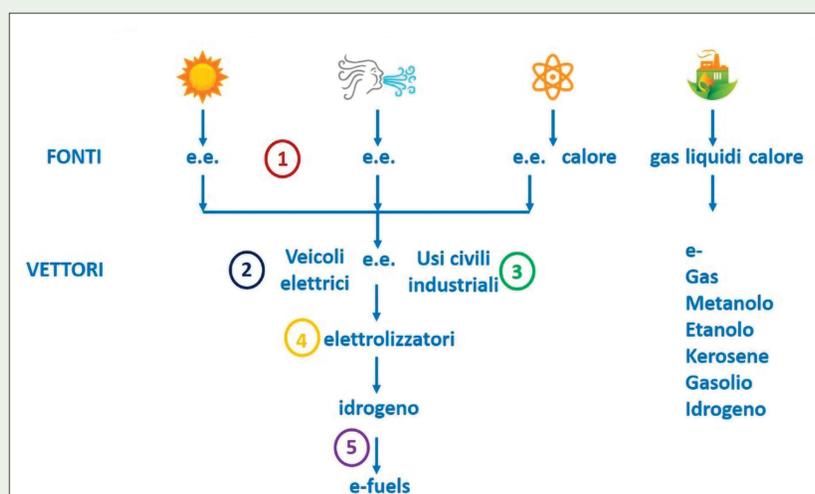


Fig. 1 - Fonti rinnovabili e vettori energetici

Introduzione

In questo articolo viene riportata una sintesi della posizione presentata da AIDIC, al Convegno Linceo su "Materie critiche per l'energia" organizzato da SCI e AIDIC e ospitato dall'Accademia dei Lincei il 22-23 maggio 2025.

La sostituzione delle fonti fossili con fonti rinnovabili, richiede cambiamenti ampi non solo legati alle tecnologie necessarie per produrre energie rinnovabili, ma anche alla scelta dei vettori energetici e delle tecnologie connesse, alle filiere di approvvigionamento dei materiali necessari, ai sistemi di accumulo e di distribuzione dell'energia.

Riguardo ai materiali critici (CRM), dal 2024 la Comunità Europea ha varato un documento, il regolamento (UE) 2024/1252 del Parlamento Europeo e del Consiglio,

dell'11 aprile 2024 CRMA (**Critical Raw Material Act**), che istituisce un quadro per garantire un approvvigionamento sicuro e sostenibile di materie prime critiche. Torneremo più avanti sui contenuti del CRMA.

Se consideriamo le principali fonti di approvvigionamento di energie rinnovabili e i principali vettori energetici per trasferire l'energia alle destinazioni di utilizzo, possiamo individuare i principali snodi che richiedono l'utilizzo di CRM.

La Fig. 1 riporta una visione schematica della situazione. Per gli scopi di questa presentazione, prenderemo in considerazione solo i CRM utilizzati nei punti 1-5 della figura, escludendo argomenti relativi a nucleare e biomasse.

Come si evince dalla figura, la richiesta di materiali critici si posiziona a livello delle fonti e riguarda i materiali necessari per la costruzione dei pannelli fotovoltaici, delle turbine eoliche e dei sistemi di accumulo di energia. Da queste fonti si produce energia elettrica che può essere usata direttamente per i sistemi di trasporto o per l'alimentazione di apparec-

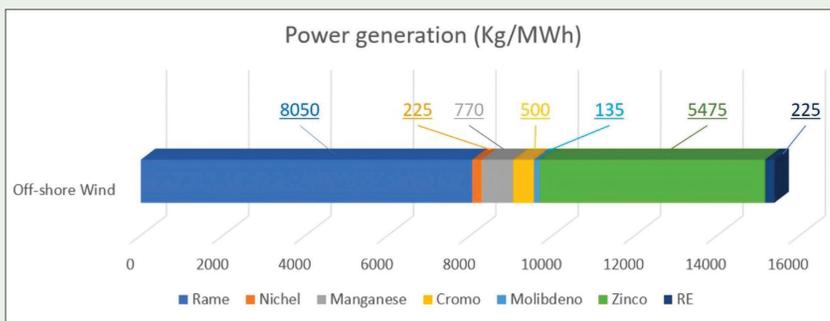


Fig. 2 - Materiali critici nel Wind Off-shore

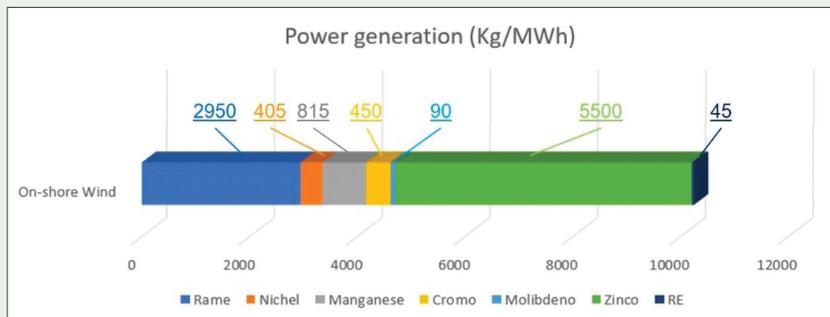


Fig. 3 - Materiali critici nel Wind On-shore



Fig. 4 - Materiali critici nel solare PV

chiature utilizzate a fini civili e industriali. L'energia elettrica può essere trasformata in idrogeno principalmente attraverso l'elettrolisi dell'acqua. Infine l'idrogeno rinnovabile può essere utilizzato per produrre i cosiddetti e-fuels, cioè miscele di idrocarburi o metanolo.

I materiali critici per eolico e fotovoltaico

Secondo un rapporto del **National Renewable Energy Laboratory**, a seconda della marca e del modello, le turbine eoliche sono prevalentemente realizzate in acciaio (66-79% della massa totale della turbina), fibra di vetro, resina o plastica (11-16%), ferro o ghisa (5-17%), rame (1%) e alluminio (0-2%). Metalli critici sono però impiegati nei magneti permanenti utilizzati nella generazione di energia elettrica [1].

Il metallo principale utilizzato nei magneti di una turbina eolica è il neodimio, spesso in combinazione con ferro e boro (NdFeB). Questi magneti sono noti per la loro elevata forza magnetica e sono essenziali per un'efficiente generazione di elettricità nei generatori di turbine eoliche. Anche altri metalli delle terre rare come il disprosio e il terbio vengono utilizzati per migliorare la forza del magnete e la stabilità alle alte temperature. Il samario cobalto (SmCo) è un altro tipo di magnete a base di terre rare a volte utilizzato nelle turbine eoliche, in particolare in ambienti estremi dove la resistenza alla corrosione è fondamentale [2-4].

Nella Fig. 2 è riportata la quantità media di materiali critici utilizzata nel wind off-shore, derivata dal report IEA **"The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions"** del maggio 2021.

Dalla stessa fonte, per il Wind On-shore, si ricava una composizione analoga di materiali critici ma con rapporti diversi.

Il fotovoltaico ha un contenuto di CRM limitato a rame e silicio. Quest'ultimo è critico perché nonostante l'abbondanza della materia prima, la produzione del grade PV, richiede una lavorazione molto gravosa per i consumi energetici e l'impatto ambientale. Altri CRM utilizzati in misura minore per i pannelli sono Al e In, Ga, Te Cd questi ultimi usati nella produzione di celle solari a film sottile (CdTe o CIGS).

Prendendo ancora come riferimento il report della IEA **"The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions"** già citato prima si può ricavare la Fig. 4.

I materiali critici per lo stoccaggio energetico, il trasporto e gli usi civili e industriali

Le più importanti fonti energetiche rinnovabili producono energia in modo discontinuo, quindi in un futuro in cui que-

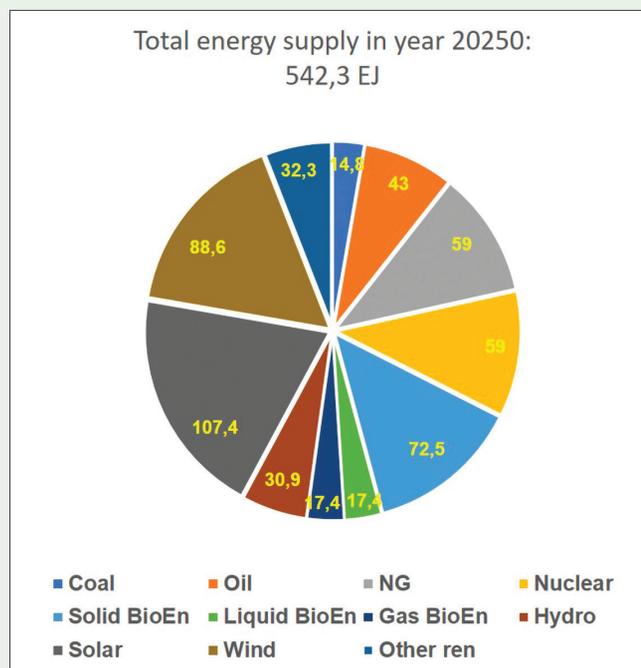


Fig. 5 - Fornitura totale e per fonte di energia al 2050

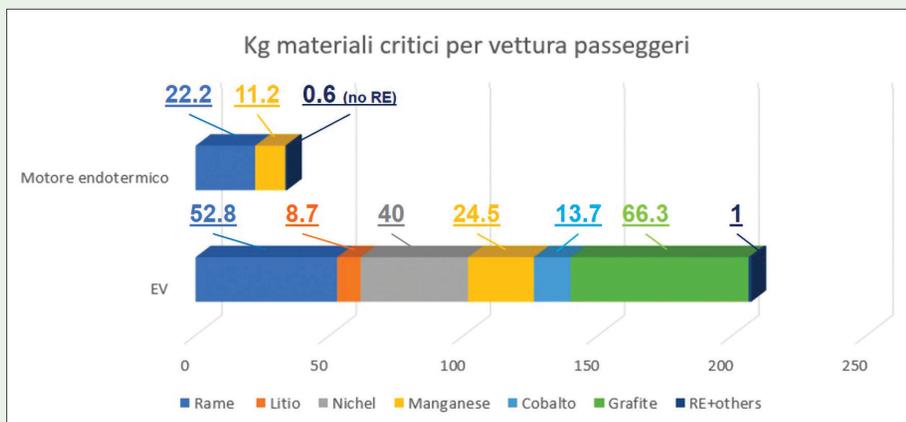


Fig. 6 - Kg CRM per veicolo elettrico e per veicolo con motore endotermico

ste fonti assicureranno una grande apporto alla domanda di energia sarà necessario rendere disponibili delle tecnologie di stoccaggio efficaci. Tra le tecnologie di stoccaggio disponibili o allo studio si possono citare le batterie agli ioni di litio, le batterie a flusso, il pompaggio idroelettrico, l'idrogeno verde, i volani energetici, i super-capacitori, l'aria compressa, il ciclo Rankine organico (ORC). Tra queste, le batterie al litio sembrano essere le più interessanti per questa applicazione. Per cercare di capire quale potrebbe essere la

convenzionale ed EV.

La tipologia di batterie al litio si è ampliata soprattutto negli ultimi due decenni e oggi sul mercato si possono trovare diverse soluzioni.

Nella Tab. 1 è riportata una sintesi dei tipi e delle proprietà dei più comuni tipi di batterie (con esclusione delle batterie al piombo-acido).

Le batterie LiFeP sembrano particolarmente interessanti poiché hanno un contenuto limitato di metalli critici. I maggiori

batterie al litio già si stanno espandendo in molte applicazioni che vanno dai trasporti agli usi civili e industriali (cellulari, strumenti, apparecchiature per usi vari in diversi settori). Consideriamo il caso dei trasporti. Facendo ancora riferimento al report IEA "The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions" possiamo cercare di quantificare quanti materiali critici servono per una vettura elettrica "full electric" (EV).

La Fig. 6 riporta un confronto ponderale tra materiali critici per vettura

La Fig. 5 riporta una rielaborazione desunta da questo report.

Il contributo di eolico e fotovoltaico dovrebbe essere di 196 EJ cioè circa $5,4 \times 10^{10}$ TWh. Se assumiamo che a causa della discontinuità della fornitura, questa possa essere assicurata per 12 ore al giorno, dovremmo immaginare una capacità di accumulo di ca. $2,7 \times 10^{10}$ TWh. Per confronto possiamo vedere che dal sito **DOE Global Energy Storage Database** nel 2023 la capacità installata di accumulo è stata di 0,87 TWh, realizzata per oltre il 90% con il pompaggio di acqua a monte di centrali idroelettriche. Appare chiaro che la quantità di batterie al litio richieste per lo stoccaggio di energia rinnovabile nelle ipotesi del **NetZero 2050** dovrà essere enorme. Oltre allo stoccaggio energetico, le

Tipo	Batterie senza Litio		Batterie a base di Litio			
	NiCd	NiH	LCO	NCA	NMC	LiFeP
Contenuto medio metalli %	40 Fe, 22 Ni, 15 Cd, 1 Co	33 Ni, Fe 30, 10 REE, 3 Co, 1 Mn, 22 Zn	22.8 Co, 2.7 Li, 0.2 Ni, 8 Cu	8.6 Ni, 1.6 Co, 1.3 Li, 3.25 Al, 5 Cu, 27.1 inox	3.9 Co/Ni, 3.6 Mn, 1.4 Li, 1.3 Cu, 0.14 Al, 21.3 inox	0.76 Li, 6.1 Fe, 3 P, 3.8 Cu, 1.3 Al, 30.6 inox
Elettrolita	KOH (30% in H ₂ O)	KOH (30% in H ₂ O)	LIPF6 in solventi organici	LIPF6 in solventi organici	LIPF6 in solventi organici	LIPF6 in solventi organici
Applicazioni	Emergenza industriale, aeronautica	Autoveicoli ibridi (64%), portatili (36%)	Portatili	Veicoli elettrici	Veicoli elettrici	Trasporto pesante e passeggeri
Caratteristiche	Tossicità del Cd	Riciclabili con NiCd	Elevata densità energ. potenza e durata limitate, instabilità termica	Elevata densità energetica e potenza	Elevata densità energetica e potenza	Bassa densità energetica, elevata potenza
Riciclabilità	Piommetallurgia	Piommetallurgia	Idrometallurgia	Idrometallurgia	Idrometallurgia	Idrometallurgia

Legenda Batterie: NiCd (nichel-cadmio), NiH (nichel metallo idruro), LCo (Litio-cobalto ossido), NCA (nichel-cobalto-alluminio), NMC (nichel-manganese-cobalto) LiFeP (lito-ferrp-fosfato).

Tab. 1

Alcuni modelli di auto elettriche presenti sul mercato							
Modello	BMW i3	VW e-UP	Nissan Leaf	Mitsubishi MiEV	Tesla S	Opel Ampera	Ford Mondeo
Tipo di trazione	EV	EV	EV	EV	EV	EREV	HEV
Costruttore batterie	Samsung SDI	Samsung SDI	AESC	GS Yuasa	Panasonic/Sanyo	LG-Chem	Panasonic/Sanyo
Autonomia in elettrico Km	190	160	175	160	400	40-80	34
Peso Batterie Kg	230	230	300	200	600	198	240

Tab. 2 (tratta da [5])

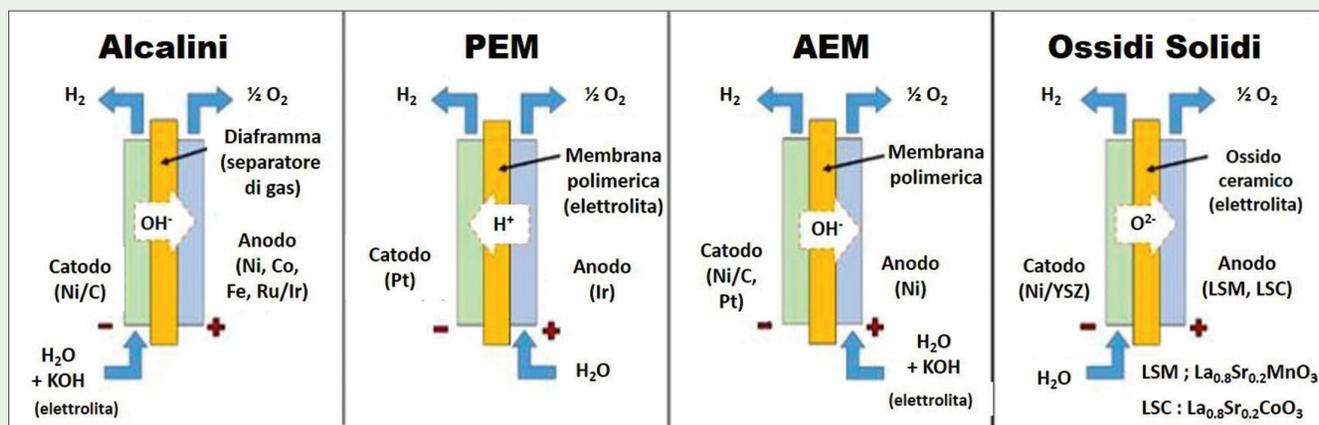


Fig. 7 - Tipologie di elettrolizzatori e CRM impiegati

produttori di queste batterie sono due aziende cinesi CATL e BYD e tra i primi 10 produttori mondiali, 6 sono cinesi.

Questa disponibilità di batterie ha interessato anche i costruttori di veicoli elettrici, che hanno adottato sistemi diversi per gli EV (Veicoli elettrici puri), gli EREV (Extended Range Electric Vehicle: veicoli elettrici in cui un motore endotermico a regime costante alimenta una batteria elettrica che muove il veicolo) e gli HEV (Hybrid Electric Vehicle: veicoli dotati di motore endotermico e motore elettrico che agiscono sulla trazione).

Una panoramica delle soluzioni adottate dalle varie case automobilistiche è riportata nella Tab. 2, dalla quale si vede che il peso delle batterie è in molti casi superiore a quanto riportato nel report IEA.

I materiali critici per elettrolizzatori e catalizzatori

Una delle prospettive evocate da più parti per la transizione energetica è la possibilità di utilizzare l'elettricità rinnovabile per produrre idrogeno da acqua. Viene definito H₂ verde quello prodotto direttamente dalle rinnovabili e H₂ blu quello prodotto da fossili con cattura e stoccaggio geologico della CO₂ prodotta. L'H₂ rinnovabile poi può essere usato direttamente come vettore elettrico gassoso oppure convertito in vettori energetici liquidi (e-fuels) mediante il processo di Fischer-Tropsch per produrre miscele di paraffine o il processo di sintesi di metanolo.

Per ottenere idrogeno dall'acqua sono necessari gli elettrolizzatori, cioè dei dispositivi elettrochimici che scindono l'acqua liberando idrogeno gassoso al catodo e ossigeno gassoso all'anodo. I principali tipi di elettrolizzatori utilizzano elettrodi contenenti CRM, come evidenziato nella Fig. 7.

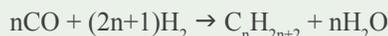
Le tecnologie attualmente disponibili, hanno ancora un importante problema legato all'efficienza della conversione. Per produrre 1 kg di H₂ servono ca 50-55 kWh di energia, mentre l'energia ottenuta da 1 kg di H₂ è di circa 39 kWh

(PCS). Ferve l'attività di ricerca volta a ridurre i consumi energetici degli elettrolizzatori e alcuni risultati in via di industrializzazione sembrano essere arrivati all'obiettivo di un consumo compreso tra 39 e 42 kWh in funzione delle condizioni applicate [6, 7].

Una volta ottenuto l'H₂ può essere utilizzato in forma gassosa o convertito in prodotti liquidi. L'utilizzo diretto dell'idrogeno gassoso come vettore energetico ha un grosso inconveniente legato alla bassa densità per unità di volume. Infatti se l'H₂ ha un'altissima densità energetica per unità di peso, essendo un gas rarefatto ha una bassa densità energetica per unità di volume e, quindi, deve essere compresso ad alta pressione per gli utilizzi più comuni. Per questo motivo e per le sue conseguenze alcuni autori hanno sollevato dubbi sulla possibilità di un uso pervasivo dell'idrogeno gassoso [8].

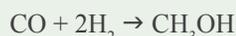
La conversione dell'idrogeno a prodotti liquidi utilizzabili come vettori energetici si può realizzare mediante reazione dell'H₂ con CO o con CO₂.

Nel processo di Fischer-Tropsch la reazione principale è la seguente:

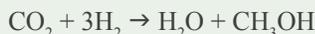


Il prodotto è costituito da una miscela di paraffine lineari che, in stadi successivi, possono essere sottoposti a processi di cracking e isomerizzazione. Da questa sequenza di reazioni è possibile ottenere benzine, cherosene (jet-fuel) e gasoli di alta qualità. I catalizzatori utilizzati in questi processi sono costituiti da supporti ceramici sui quali sono dispersi diversi metalli come: Co, Ru, Fe o Pt, Pd nei processi di cracking/isomerizzazione.

Una altra via per ottenere un vettore liquido da idrogeno è la sintesi del metanolo:



e in presenza di CO₂:



Per questa reazione il catalizzatore più utilizzato è costituito da rame, ossido di zinco e allumina.

È difficile avere proiezioni su quanto sarà diffusa la produzione di idrogeno e di e-fuels da elettricità rinnovabile, quindi non si possono fare ipotesi su quale potrebbe essere la richiesta di CRM per queste applicazioni.

Conclusioni

Prima di passare ad alcuni commenti conclusivi serve fare un'altra considerazione sulla disponibilità dei principali CRM che sono stati considerati in questa presentazione. La IEA ha redatto un rapporto sulla produzione e sul processamento dei CRM nel 2023, "**Critical Minerals Market Review 2023**", da cui emergono alcuni fatti preoccupanti. La produzione mineraria e il processing di molti CRM è confinata in poche aree geografiche e la Cina è il principale attore in entrambe le filiere sia direttamente che attraverso il controllo di assets delocalizzati. Questo è il risultato di una politica lungimirante e sviluppata nel corso degli ultimi tre decenni, ma la concentrazione di importanti assets strategici nel controllo di una singola o di poche nazioni può costituire un problema.

Come citato nell'introduzione, a fronte di una situazione in parte evidenziata nei precedenti paragrafi, l'Unione Europea nel 2024 ha emesso il "**Critical Raw Material Act**" una legge sulle materie prime critiche volta a garantire l'accesso dell'UE a un approvvigionamento sicuro, resiliente e sostenibile. Definisce un elenco di CRM e materie prime strategiche (SRM), stabilisce parametri di riferimento per le capacità nazionali e mira a diversificare le catene di approvvigionamento. In sintesi, il CRMA:

- elenca 34 CRM, di cui 17 identificati come strategici (SRM), in base alla loro importanza economica, al rischio di approvvigionamento e alla rilevanza per i settori della transizione verde e digitale, della difesa e dell'aerospazio;
- fissa degli obiettivi sui consumi che l'UE deve raggiungere entro il 2030;
- mira a rafforzare la catena del valore delle materie prime dell'UE, dall'esplorazione alla lavorazione e al riciclo, attraverso misure quali la semplificazione delle procedure di autorizzazione e la promozione degli investimenti.

A fronte di quanto esposto, AIDIC ritiene importante sottolineare i cinque punti riportati nel seguito:

1) Aumentare l'impegno per la raccolta e il recupero dei materiali critici e per la ricerca e sviluppo delle tecnologie per il loro riciclo, rendendole sempre più economiche e

competitive sui mercati internazionali;

- 2) Incrementare lo studio e lo sviluppo di tecnologie europee per lo sviluppo delle batterie con contenuti minori di metalli o con metalli a minore criticità (es. LiFePO₄);
- 3) Incrementare l'attività di ricerca di nuove riserve minerarie dei materiali critici nella EU o al di fuori della EU, tramite adeguati accordi con i Paesi produttori, e investire nelle tecnologie di raffinazione degli stessi;
- 4) Investire nelle tecnologie di elettrolisi che consentano di ridurre a livelli accettabili il consumo energetico e il consumo di acqua per la produzione di idrogeno e abilitare anche l'idrogeno blue, ovvero da gas con la cattura della CO₂. L'idrogeno rappresenta un vettore energetico utile per la decarbonizzazione soprattutto dell'industria cosiddetta HTA (Hard to Abate);
- 5) Promuovere l'utilizzo di motorizzazioni ibride per il trasporto che ottimizzino l'uso del motore endotermico con carburanti rinnovabili (da biomasse e in futuro anche e-fuel) per ridurre la dipendenza dal solo vettore elettrico nei trasporti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Gentilini, M. Colledani, P. Melià, XII Convegno della Rete Italiana LCA, Messina, 2018, 367, https://re.public.polimi.it/retrieve/e0c31c0e-e1e7-4599-e053-1705fe0aef77/Gentilini_et_al_2018.pdf
- [2] Epicenter, Harvard University, 18/11/2022, <https://epicenter.wcfia.harvard.edu/blog/wind-power-politics-and-magnets#:~:text=Two%20magnet%20types%20are%20particularly,properties%20if%20they%20become%20overheated>
- [3] R. Lacal-Arántegui, *Journal of Cleaner Production*, 2015, **87**, 275.
- [4] S. Verma, A.R. Paul, N. Haque, *Minerals*, 2022, **12**, 647, DOI: <https://doi.org/10.3390/min12050647>
- [5] T. Elwert, D. Goldmann *et al.*, *Recycling*, 2016, **1**(1), 25, DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling1010025>
- [6] A. Hodges, A.L. Hoang *et al.*, *Nature Communication*, 2022, **13**, 1304. <https://www.energiitalia.news/news/idrogeno/idrogeno-un-sistema-di-elettrolisi-australiano-dallefficienza-del-95/31945/#:~:text=Ma%20il%20vero%20punto%20di,a%20dei%20risultati%20cos%20C3%AC%20importanti?>
- [7] U. Bossel, B. Eliasson, G. Taylor, *Cogeneration and Competitive Power Journal*, 2009, **18**(3), 29, DOI: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15453660309509023>; https://afdc.energy.gov/files/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf

Chimica ELEMENTI DI FUTURO



Società
Chimica
Italiana

XXVIII Congresso Nazionale
MILAN, 26 - 30 Agosto 2024

SIAMO LA SCIENZA DEL CAMBIAMENTO

Unisciti alla Società Chimica Italiana e contribuisci alla trasformazione scientifica che sta plasmando il futuro e affrontando le sfide globali del nostro tempo. Avrai accesso a risorse esclusive, opportunità di formazione e connessioni con professionisti e ricercatori impegnati per un mondo più sostenibile e innovativo. Insieme, possiamo guidare il cambiamento e ispirare il futuro attraverso la chimica.

SCOPRI DI PIÙ



DIVENTA PARTE
DEL FUTURO.
UNISCITI ALLA



Società
Chimica
Italiana