



5 2019

Continuiamo a ripercorrere la storia
de *La Chimica e l'Industria* e ricordiamo
i 500 anni dalla morte di Leonardo



Specialists in gaskets

TEXPACK®

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

Texpack® srl - unipersonale

Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008

Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Italia

Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201

info@texpack.it - www.texpack.it





LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE DA TENERE SOTTO CONTROLLO IN EUROPA



EUROPEAN CHEMICALS AGENCY

L'ECHA (l'Agenzia Europea per la Chimica) riguardo l'applicazione della direttiva REACH pubblica tre liste di sostanze tossiche per il genere umano e per l'ambiente da tenere sotto controllo o da eliminare dal mercato: la "Candidate List", ossia la lista delle sostanze molto preoccupanti (SVHC); l'"Authorization List", ovvero la lista delle sostanze che richiedono un'autorizzazione per essere immesse sul mercato; la "Restriction List", la lista delle sostanze che hanno una restrizione al loro utilizzo. Queste tre liste sono state recentemente aggiornate.

Nella "Candidate List", ossia la lista delle sostanze SVHC (Substances of Very High Concern) sono state inserite 201 sostanze al 16/7/2019; per alcune sostanze organiche ad una singola voce appartengono più sostanze, che possono essere loro isomeri, sali o primi derivati, quindi queste sostanze tossiche sono molto di più di quelle indicate. Queste sono tutte prodotte in Europa o importate. I prodotti SVHC sono quelli per i quali sono noti o previsti effetti cancerogeni o mutageni o tossici per la riproduzione (quindi di categoria 1A o 1B) o sono PBT (persistenti, bioaccumulanti e tossici) o vPvB (molto tossici e molto bioaccumulanti) o tossici equivalenti, ossia che possiedono proprietà equivalenti di pericolo per la salute umana o per l'ambiente rispetto ai precedenti (quali, ad esempio, i perturbatori endocrini o i sensibilizzanti respiratori o per altri motivi, ma di uguale gravità per l'uomo e per l'ambiente). Le sostanze SVHC possono avere solo una di queste tossicità o una loro combinazione. Le sostanze presenti nella lista sono tutte usate o pro-

dotte in situazioni dove c'è possibilità di contaminazione per i lavoratori e/o professionisti, o consumatori o per l'ambiente. Le aziende produttrici o importatrici hanno l'obbligo legale, quando una sostanza è inserita nella "Candidate List", di notificare entro sei mesi la loro presenza nei loro prodotti se sono verificate le due condizioni seguenti: a) la sostanza è presente negli articoli in quantità che supera il totale di 1 t/a; b) la sostanza è presente in questi articoli in concentrazioni >0,1% in peso. Ci sono nella lista 135 sostanze organiche, 66 inorganiche (composti del Pb, Cr, Cd, B, As e Co) e 5 metallorganiche. Il numero di sostanze che ha il singolo parametro di pericolo anche insieme ad altri parametri è il seguente: tossicità per la riproduzione 93, cancerogenicità 75, vPvB 26, PBT 20, mutagenicità 20 e tossicità equivalente 16.

Le sostanze presenti nella "Candidate List" sono candidate ad essere inserite nella "Authorization List", ossia l'allegato XIV del REACH, ed al 04/7/2019 sono presenti in questa lista 43 sostanze, quelle SVHC presenti sul mercato europeo in una quantità significativa e che hanno un largo uso dispersivo, dalla produzio-

Nobel per la Chimica 2019

Il Nobel per la Chimica 2019 è stato assegnato congiuntamente a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino per lo sviluppo delle batterie agli ioni di litio. Goodenough, nato a Jena (Germania), nel 1922, è ancora attivo all'Università del Texas ad Austin (USA). Whittingham è affiliato alla Binghamton University, parte della State University of New York, USA. Yoshino è membro onorario della Asahi Kasei Corporation, Tokyo, e Professore alla Japan Meijo University di Nagoya, Giappone.

ne all'uso o alla messa in discarica. Per alcune voci di sostanze organiche sono presenti più composti (in genere isomeri, sali e derivati). Gli utilizzatori a valle di queste sostanze devono informare l'ECHA del fatto che stanno impiegando una sostanza inserita nell'allegato XIV e presentare una richiesta di autorizzazione per i propri usi. In questa lista ci sono: 3 composti di arsenico (cancerogeni); 14 composti del Cr (cancerogeni), fibre di amianto (cancerogene), 8 ftalati (tossici per la riproduzione); 17 sostanze organiche (la gran parte cancerogene e tossiche per la riproduzione) e un fosfato organico (tossico per la riproduzione).

Nella lista delle sostanze che devono essere eliminate dal mercato, la "Restriction List" (all. XVII del Reach), al 16/9/2019 sono presenti 73 sostanze (o famiglie di sostanze). In particolare, per le sostanze inorganiche è riportata solo una voce, per esempio "arsenic compounds", e ci sono moltissime sostanze che contengono l'elemento. Inoltre anche per le sostanze organiche ad una singola voce possono essere presenti più sostanze come nelle liste precedenti e quindi il numero di sostanze presenti in questa terza lista è molto superiore a 71. Nella lista ci sono anche sostanze non presenti nella "Candidate List" e non presenti sul mercato in Europa, ma che nel futuro potrebbero essere utilizzate. La restrizione sul mercato di una sostanza o di una famiglia di sostanze può essere diversa a seconda della tossicità e del loro utilizzo. La maggior parte delle sostanze può rimanere nei prodotti solo per concentrazioni uguali o <0,1% in peso e per alcune di queste ci possono essere delle deroghe a questa limitazione se sono utilizzate nell'industria, ad eccezione di quelle farmaceutica, veterinaria, cosmetica e alimentare. Inoltre ci sono molte sostanze che non possono assolutamente essere presenti nei prodotti, altre che possono rimanere nei prodotti sul mercato solo per concentrazioni inferiori, dallo 0,1% fino allo 0,0005%, e per concentrazioni >0,1% fino al 3%.

Si riportano qui di seguito due esempi per comprendere il ruolo delle tre liste di sostanze tossiche.

Nel caso degli ftalati, in gran parte plastificanti per il PVC, nella Candidate List ci sono 10 ftalati tutti tossici per la riproduzione, mentre alcuni presentano tossicità endocrina. Nella "Authorization List" sono riportati 8 ftalati, non sono inseriti il diesilftalato e dicicloesilftalato, che sono più alto bollenti degli altri ftalati e quindi meno pericolosi (non escono dal prodotto). Nella "Restriction List" degli ftalati precedenti ne sono



presenti solo 4, i più volatili degli altri che sono oltre che tossici per la riproduzione anche distruttori endocrini. Essi sono: diisobutilftalato, benzilbutilftalato, dibutilftalato e bis(2-etilesil)ftalato. Questi non devono essere presenti in plastiche che vanno a contatto con il genere umano per concentrazioni uguali o >0,1% in peso, salvo qualche deroga. Inoltre sono stati aggiunti il diisonilftalato, il disodecilftalato e il di-*n*-ottilftalato, non presenti come SVHC perché non sono tossici e sono più alto bollenti dei precedenti, ma per sicurezza non possono essere impiegati nella produzione di giocattoli ed oggetti che possono essere succhiati da bambini se la concentrazione è >0,1% in peso del prodotto.

Il secondo esempio è la famiglia dei composti dell'arsenico che nella "Candidate List" include 7 prodotti tutti cancerogeni, mentre nella "Authorization List" ne sono presenti solo tre: As_2O_3 , As_2O_5 e H_3AsO_4 , composti di partenza per produrre altri derivati dell'arsenico e quindi sono quelli maggiormente utilizzati. Nella "Restriction List" c'è solo una voce "composti dell'arsenico", dove sono riportati 151 composti, praticamente tutti i prodotti dell'arsenico immaginabili, allo scopo di evitare nel futuro qualsiasi deroga alla direttiva REACH. Le restrizioni per questi composti sono che non è possibile utilizzarli per il trattamento delle acque e per la conservazione del legno; è possibile invece usarli in impianti industriali tenuti sotto vuoto e sotto pressione per evitare emissioni e per trattare legni che non avranno contatti con il genere umano.

Conoscere le sostanze chimiche che sono inserite nelle tre liste dell'ECHA è importante per i chimici: per intraprendere ricerche per trovare sostanze alternative meno tossiche; per conoscere la tossicità di queste sostanze che potrebbero essere presenti in laboratori di ricerca, dove non è proibito il loro uso, e di non fidarsi di prodotti che provengono da fuori Europa perché potrebbero contenerle.

IL TUO BUSINESS NON CONOSCE CONFINI.



JEEP® CHEROKEE. BORN TO BE WILD.

Gamma Cherokee: Consumo di carburante ciclo misto (l/100 km): 9.4 - 6; emissioni CO₂ (g/km): 215 - 161. Valori omologati in base al metodo di misurazione/correlazione riferito al ciclo NEDC di cui al Regolamento (UE) 2017/1152-1153, aggiornati alla data del 30 settembre 2019; valori più aggiornati saranno disponibili presso la concessionaria ufficiale Jeep, selezionata. I valori sono indicati a fini comparativi e potrebbero non riflettere i valori effettivi.

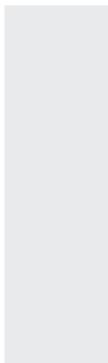
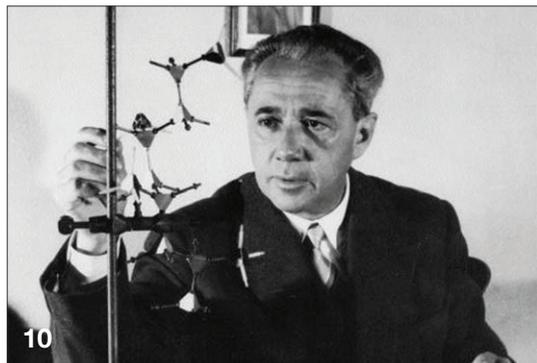
Jeep® è un marchio registrato di FCA US LLC.

Jeep[®]
THERE'S ONLY ONE

Copertina: Il modello è basato sul disegno tratto dal Codice Atlantico f. 989 (1479-1485), Milano, Biblioteca Ambrosiana.

Autore: Società Montecatini (costruttore) (notizie 1888-1966); Ladislao Reti (progettista) (notizie sec. XX).

Immagine per gentile concessione di © 2009 Alessandro Nassiri | Museo Nazionale della Scienza e della Tecnologia Leonardo da Vinci, Milano



EDITORIALE

3 LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE DA TENERE SOTTO CONTROLLO IN EUROPA

Ferruccio Trifirò

CENTENARIO LA CHIMICA E L'INDUSTRIA

10 STORIA DEI RAPPORTI FRA LA CHIMICA E L'INDUSTRIA E GIULIO NATTA

Italo Pasquon, Ferruccio Trifirò

14 STEREOSELETTIVITÀ NELLA CATALISI ZIEGLER-NATTA

Paolo Corradini, Luigi Cavallo, Gaetano Guerra

16 NUOVI MATERIALI POLIMERICI DERIVATI DALLE POLIOLEFINE

Francesco Ciardelli, Angelina Altomare, Mauro Aglietto, Simona Bronco, Valter Castelvetro, Elisa Passaglia, Giacomo Ruggeri, Elisa Taburoni

18 LA CHIMICA NELL'ACQUA E IN SOLVENTI ISPIRATI DALLA NATURA

Vito Capriati

CHIMICA & AMBIENTE

26 REDOX POTENTIAL TO MONITOR STRESS RESPONSE OF ALGAE TO HEAVY METAL POLLUTION

Emanuele Dell'Aglio, Beatrice Novak, Luigi Campanella

CHIMICA & ANALISI

34 ANALISI DI FASE QUANTITATIVA MEDIANTE METODO RIETVELD: VERSO UN PROTOCOLLO DI VERIFICA DI AUTENTICITÀ E QUALITÀ DEI REFERTI

Alessandro F. Gualtieri, G. Diego Gatta, Rossella Arletti, Gilberto Artioli, Paolo Ballirano, Giuseppe Cruciani, Antonietta Guagliardi, Daniele Malferrari, Norberto Masciocchi, Paolo Scardi

CHIMICA & FOTOCHIMICA

38 FOTOCHIMICA DELL'ORGANOCATALISI

Paolo Melchiorre

CHIMICA & TEORICA E COMPUTAZIONALE

42 IL CALCOLO DELLA CORRELAZIONE ELETTRONICA NEI SOLIDI: UNA SFIDA LUNGA UN SECOLO

Lorenzo Maschio

45 TRAIETTORIA QUANTISTICA MOLECOLARE

Francesco Avanzini

CHIMICA & SICUREZZA

48 CONFRONTO TRA MODELLI PREDITTIVI FINALIZZATI ALLA VALUTAZIONE DEL TASSO DI EVAPORAZIONE DI BIOETANOLO DA POZZA

Roberto Lauri

CHIMICA & NOI

54 ORDINE, DISORDINE E... LA COMPLESSITÀ DEL MONDO PARZIALMENTE ORDINATO TRA ASPETTI CHIMICO-FISICI E APPLICAZIONI TECNOLOGICHE

Valentina Domenici

58 BIOPLASTICHE, UN RITORNO AL FUTURO

Eleonora Polo

PAGINE DI STORIA

64 IL CHIMICO RETI, ESPERTO VINCIANO DI FAMA INTERNAZIONALE

Marco Taddia

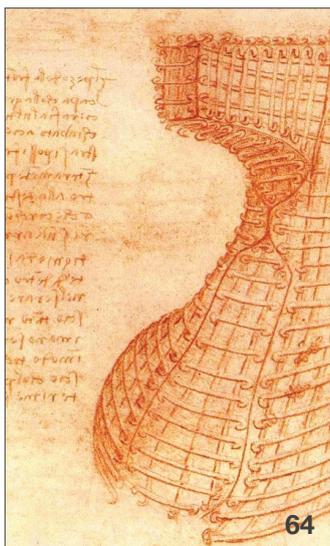
DALLA LETTERATURA

66 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

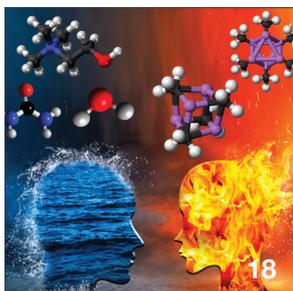
LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

68 LA SCI E LE RIVISTE PREDATORIE

Claudio Della Volpe



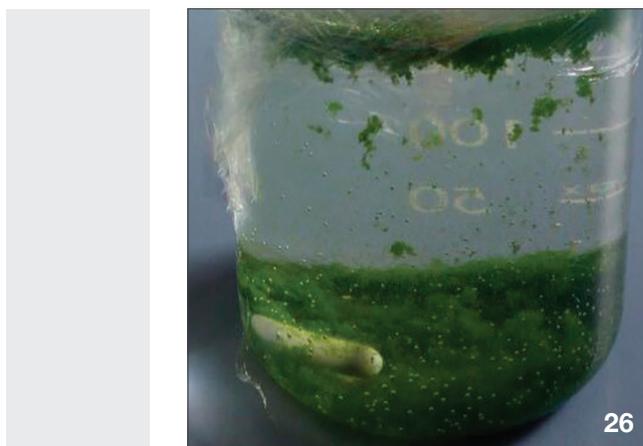
64



18



48



26

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

DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

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

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Federico Bella, Silvia Bordiga,
Martino Di Serio, Matteo Guidotti, Maria Menichincheri,
Oreste Piccolo, Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Angela Agostiano, Vincenzo Barone, Luigi Campanella, Sergio Carrà,
Donatella Caruso, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo, Anna Maria
Fadda, Francesco Paolo Fanizzi, Gianluca Maria Farinola,
Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Claudio Minero,
Francesco Paolucci, Italo Pasquon, Francesco Luigi Pignataro,
Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella, Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - info@hamletcommunication.com - Skype: hamlet262

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256

agicom@agicom.it

Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl

Roma

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

ISSN 2283-544X



L'ANALISI DI RADIOATTIVITÀ DELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO: L'ESPERIENZA DEI LABORATORI HERATECH

I laboratori per le analisi delle acque di HERAtch, società del Gruppo Hera che si occupa della gestione dei lavori richiesti da clienti per i servizi a rete, della progettazione e realizzazione di impianti e reti e di attività tecniche a elevata specializzazione come, appunto, i laboratori e il telecontrollo, rappresentano una realtà professionale operante nei servizi integrati di campionamento e analisi, capace di contribuire alla conoscenza e alla comprensione dei fattori che determinano gli equilibri dell'ambiente in cui viviamo, fornendo strumenti e informazioni utili alla sua tutela. In questo contesto e con questo spirito, è stata condotta la significativa attività di analisi radiochimiche, sviluppata fin dai primi anni '90, allora forse pionieristica e ora divenuta per tutti obbligatoria sulle acque. Con il recepimento della direttiva 2013/51/Euratom e l'emanazione del decreto legislativo 15 febbraio 2016 n° 28, infatti, sono stati stabiliti anche in Italia i requisiti delle acque destinate al consumo umano relativamente alle sostanze radioattive. Dal 2016, quindi, la caratterizzazione radiologica delle acque attraverso controllo interno è diventata un obbligo dei gestori del servizio idrico e di chi utilizza acqua potabile per la trasformazione degli alimenti, come nel caso delle aziende alimentari. Il D. Lgs. 28/2016 prevede il monitoraggio dei seguenti parametri, con i relativi limiti di accettabilità:

- Radon - Rn-222: 100 Bq/l
- Trizio - H-3: 100 Bq/l
- Dose Indicativa: 0,10 mSv

Il rispetto dei valori di Dose indicativa è definito mediante screening dei valori di Alfa radioattività e Beta radioattività. Per valori di Alfa radioattività totale e Beta radioattività totale inferiori o uguali rispettivamente a 0,1 e 0,5 Bq/l la normativa indica che si possa ritenere il valore di Dose indicativa < 0,10 mSv, mentre per valori superiori, anche solo di una delle componenti Alfa o Beta, si dovrà prevedere la determinazione dei singoli radionu-

clidi di origine naturale e artificiale per procedere al calcolo specifico della Dose indicativa. I laboratori HERAtch avevano una consolidata esperienza nel settore delle analisi radiochimiche, sviluppata fin dal 1993, successivamente all'incidente di Chernobyl. Una naturale evoluzione è stata la decisione di strutturare un settore di radiochimica, capace di rispondere alla nuova normativa sulle acque destinate al consumo umano per i parametri di screening, mentre si è deciso di affidarsi a laboratori ad esclusiva specializzazione per le determinazioni specifiche di Tab. 1 sui rari campioni positivi per Alfa e Beta radioattività. Ciò ha comportato, prima di tutto, una valutazione sulle modalità di campionamento e sulle condizioni di conservabilità del campione, particolarmente critiche per il gas Radon, che tende ad essere desorbito con facilità in acqua e, quindi, deve essere fissato al prelievo con apposito liquido scintillante o campionato in contenitori in assenza di bolla d'aria e analizzato in laboratorio entro poche ore dal campionamento. Per lo sviluppo del settore radiochimica era necessario strutturare un'area specifica del laboratorio, separata dalle restanti sezioni, anche per consentire la radioprotezione degli addetti, dato l'uso di materiali di riferimento radioattivi. Di conseguenza, è stato allestito un ambiente specifico, separato rispetto alle al-

ORIGINE	RADIONUCLIDE	TIPO DI DECADIMENTO	CONCENTRAZIONE DERIVATA
Naturale	U-238 (2)	Alfa	3,0 Bq/l
	U-234 (2)	Alfa	2,8 Bq/l
	Ra-226	Alfa	0,5 Bq/l
	Ra-228	Beta	0,2 Bq/l
	Pb-210	Beta	0,2 Bq/l
	Po-210	Alfa	0,1 Bq/l
Artificiale	C-14	Beta	240 Bq/l
	Sr-90	Beta	4,9 Bq/l
	Pu-239/Pu-240	Alfa	0,6 Bq/l
	Am-241	Alfa	0,7 Bq/l
	Co-60	Beta	40 Bq/l
	Cs-134	Beta	7,2 Bq/l
	Cs-137	Beta	11 Bq/l
I-131	Beta	6,2 Bq/l	

Tab. 1 - D. Lgs. 28/2016



Fig. 1 - Scintillatore liquido Tri-carb 4910TR Tri-carb 4910TR

tre aree laboratoriali, il tutto supervisionato e validato da esperto qualificato in radiochimica. In ambito analitico si è decisa l'acquisizione di un nuovo strumento a scintillazione liquida: Modello Tri-carb 4910TR – Liquid scintillator counters della Perkin Elmer, in grado di recepire gli sfidanti limiti di sensibilità che la normativa vigente impone e garantire un elevato grado di produttività, in linea con gli indirizzi di qualità ed efficienza analitica dei laboratori HERAtch. La risposta analitica dello strumento acquisito è molto rapida:

- Trizio (^3H) 35'
- Alfa e Beta totale 100'
- Radon (^{222}Rn) 10'

a fronte di un livello di minima attività rilevabile (MAR) conforme ai Limiti minimi di rivelazione definiti a livello legislativi (Tab. 2).

PARAMETRO	METODO DI PROVA	Minima attività rilevabile – MAR
Alfa totale	UNI EN ISO 11704:2015	0,03-0,04 Bq/l)
Beta totale	UNI EN ISO 11704:2015	0,01-0,02 Bq/l
Radon-222	ISO 13164-4:2015	9-10 Bq/l
Trizio	UNI EN ISO 9698:2015	1-10 Bq/l

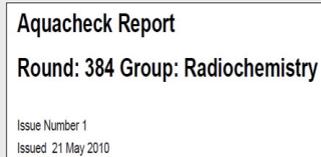
Tab. 2

Inoltre, nel 2017, il laboratorio HERAtch ha conseguito (primo laboratorio di un Gestore del Servizio Idrico in Italia) l'accreditamento dei metodi di analisi richiesti per i seguenti parametri:

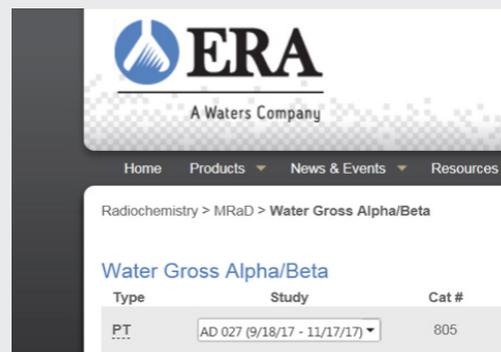
- Trizio (^3H) UNI EN ISO 9698:2015
- Alfa e Beta totale EN ISO 11704:2015
- Radon (^{222}Rn) ISO 13164-4:2015

Ciò ha comportato l'adesione a circuiti interlaboratorio internazionali, essendo pochi i laboratori in Italia capaci di effettuare queste determinazioni e il confronto con le realtà pubbliche italiane (ARPA).

CIRCUITI INTERLABORATORIO TRIZIO:



CIRCUITI INTERLABORATORIO ALFA E BETA TOTALI:



I risultati ottenuti sono stati ottimi e hanno permesso al laboratorio HERAtch di conseguire la menzione quale laboratorio di eccellenza in questo ambito.



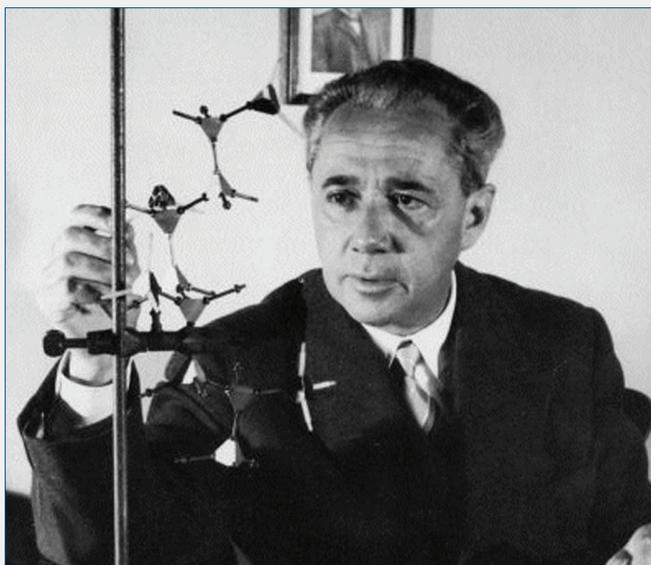
Ad oggi, l'esperienza acquisita in ambito radiochimico da parte dei laboratori HERAtch è stata messa a disposizione di diversi gestori del servizio idrico e di aziende del settore alimentare, oltre che di laboratori privati che non hanno implementato queste tecniche analitiche; dal Piemonte al Friuli-Venezia Giulia, alla Lombardia alla Sicilia e alla Puglia, i dati HERAtch sono parte della rete di monitoraggio istituita dalle Regioni e dall'Istituto Superiore di Sanità. I risultati ottenuti dall'introduzione della sorveglianza radiochimica prescritta dal D.Lgs 28/2016, nei diversi campioni pervenuti da più parti del territorio italiano, portano ad asserire che la situazione complessivamente rilevata risulta confortante e rispettosa del nostro ambiente, quantomeno per quanto riguarda questo tema.



STORIA DEI RAPPORTI FRA LA CHIMICA E L'INDUSTRIA E GIULIO NATTA

ITALO PASQUON, FERRUCCIO TRIFIRÒ

In questo articolo sono stati ricordati i lavori pubblicati da Natta sulla nostra rivista e gli articoli scritti in suo onore. In particolare, oltre ad un editoriale nell'occasione dell'attribuzione del premio Nobel, sono stati dedicati a Natta diversi numeri nell'occasione dei suoi 70 anni, dei 100 anni dalla nascita, dei 50 anni dal premio Nobel e alcuni lavori su Natta in un numero dedicato alla Chimica Macromolecolare.



Nella celebrazione dei cento anni della nostra rivista non possiamo non ricordare le pubblicazioni che l'unico premio Nobel per la Chimica italiano, Giulio Natta, ha inviato a *La Chimica e l'Industria* nel corso degli anni e gli articoli a lui dedicati che la rivista ha pubblicato. In particolare, sono presenti articoli su Natta nell'anno della celebrazione dei suoi 70 anni, dei 100 anni dalla nascita, dei 50 anni dal ricevimento del premio Nobel ed in un numero dedicato alla scienza dei polimeri. È un onore per la nostra rivista che così tanti illustri chimici abbiano inviato loro lavori per onorare Natta e che *La Chimica e l'Industria* contenga praticamente tutte le informazioni su Natta come ricercatore. Entrambi gli

autori di questa nota hanno pubblicato il loro primo lavoro su questa rivista: Italo Pasquon ha preparato la tesi con Natta, pubblicandola poi sulla rivista; Ferruccio Trifirò ha condotto una sua tesi sperimentale sul polipropilene con Natta e Pasquon ed una seconda teorica sulla sintesi del metanolo, tematica del primo lavoro su questa rivista sia di Natta sia di Pasquon, sempre con Natta. Inoltre Trifirò, insieme a Pasquon, ha pubblicato, sempre su questa rivista, il suo primo lavoro realizzato in Italia.

Rapporti fra Natta e *La Chimica e l'Industria*

Prendere come esempio il rapporto di Giulio Natta con la rivista, non è solo motivato dal fatto che è stato premio Nobel per la Chimica, ma perché serve anche a caratterizzare il ruolo che ha avuto la rivista per i chimici industriali dalla sua nascita fino al 2013. Natta ha scritto nel 1930 il suo primo articolo sulla nostra rivista (allora *Giornale di Chimica industriale ed Applicata*), riguardante i catalizzatori di sintesi di metanolo: questo è stato il suo 42° articolo (prima aveva solo scritto articoli di cristallografia). Dal 1930 al 1954 su 165 suoi lavori ne scrisse 42 per la rivista. Dal 1955, anno in cui scrisse il suo primo lavoro sui polimeri isotattici fino al 1962, cioè nel periodo in cui pubblicò i lavori che probabilmente furono maggiormente presi in considerazione per l'assegnazione del premio Nobel, sono comparsi 56 lavori di Natta su un totale di 211 suoi lavori. Dopo il 1962 Natta ha pubblicato 30 dei suoi 172 lavori sulla rivista. L'ultimo, il suo 601°, è del 1971. Un articolo storico di Natta riguardo la chimica industriale del nostro Paese dal titolo "Orientamenti nel campo delle grandi

sintesi organiche negli Stati Uniti” è stato da lui scritto per la nostra rivista nel 1948, dopo il suo ritorno da un viaggio negli Stati Uniti. Nell’articolo viene riportata una parte di un lungo resoconto su una visita fatta da Natta negli Stati Uniti per conoscere l’industria chimica locale, viene preconizzato il grande vantaggio che avrebbe potuto avere l’industria chimica italiana nell’utilizzo di materie prime petrolchimiche, come negli Usa, e viene auspicata la nascita anche nel nostro Paese di un’industria di produzione di gomme sintetiche e termoplastiche e di grandi laboratori di ricerca industriale. L’articolo è stato ripubblicato nel **numero 2 del 2003**.

La Chimica e l’Industria in onore di Giulio Natta

Sulla rivista del novembre 1963 è apparso l’editoriale del direttore di allora (A. Girelli) dal titolo “Significato di un premio” con queste parole iniziali: “La Reale Accademia delle Scienze di Svezia ha conferito il premio Nobel per la Chimica 1963 a Giulio Natta e a Karl Ziegler in riconoscimento del loro contributo alla chimica e alle tecnologia degli alti polimeri. L’opera dei due scienziati è stata decisiva per la ricerca dei metodi che hanno consentito di creare macromolecole organiche attraverso la polimerizzazione catalitica...”. Successivamente si sono commemorati in tre diversi anni tre eventi legati a Natta in uno o più numeri della rivista: nel 1973, i settant’anni di Natta, dove gli articoli danno una fotografia dei nomi di suoi ex collaboratori e ex allievi con la presentazione di loro articoli scientifici sulle loro ricerche; nel 2003, i 100 anni dalla nascita di Natta, dove gli articoli riportano le diverse attività di ricerca di Natta; nel 2013, i cinquant’anni dal premio Nobel, dove viene ripercorsa la storia delle diverse scoperte nel campo dei polimeri che hanno condotto Natta al premio Nobel e nei quali viene evidenziato anche il ruolo degli autori degli articoli, la descrizione degli aspetti industriali del polipropilene e alcuni cenni sulle ricadute nel Paese del premio Nobel conferito a Natta. Inoltre nel 2001, in un numero dedicato alla chimica macromolecolare in Italia, non si è potuto fare a meno di ricordare il contributo di Natta.

Anno 1973 in occasione del settantesimo compleanno di Natta

Nel 1973, in occasione dei settant’anni di Giulio Natta, sono stati pubblicati (sulla nostra rivista), a partire dal numero di febbraio fino ad agosto, da parte di suoi ex collaboratori ed allievi, 39 lavori in suo onore, riguardanti in gran parte il campo della polimerizzazione. Nel numero di febbraio Pasquon scrisse un editoriale con queste parole iniziali: “Questo mese di febbraio 1973 il prof. G. Natta compie 70 anni e coloro che sono stati suoi allievi e collaboratori hanno voluto

dedicargli affettuosamente ciascuno un proprio lavoro. *La Chimica e l’Industria*, che per anni ha pubblicato con tanta tempestività i risultati delle più importanti ricerche della Scuola di Natta, ha concretizzato questa iniziativa mettendo a disposizione un numero della rivista. Purtroppo l’ampiezza di un fascicolo non è sufficiente e buona parte dovrà apparire in tempi successivi. La quantità, i contenuti dei lavori raccolti, le posizioni occupate da molti degli autori in università italiane e straniere, Istituti del CNR e nelle più importanti industrie chimiche italiane sono sufficienti a illustrare la figura di Maestro del prof. Natta”. Nel numero di febbraio è stato pubblicato in inglese anche un articolo di Pasquon e Trifirò sull’ossidazione di 1-butene a butadiene con catalizzatori eterogenei, processo alternativo a quello della deidrogenazione (l’allora processo industriale).

Anno 2001 in occasione di un numero dedicato ai polimeri

Nel **maggio 2001** è stato dedicato un numero della rivista alla scienza dei polimeri. Due primi articoli avevano evidenziato i cambiamenti avvenuti in Italia negli ultimi anni nel campo dei polimeri: F. Trifirò “I polimeri e la svendita della chimica nell’indifferenza generale; U. Romano (dell’Eni) “I materiali polimerici alla ricerca di un equilibrio fra commodity e specialty”.

Sullo stesso numero erano stati pubblicati 6 articoli scientifici nel campo dei polimeri e i seguenti tre articoli dedicati a Natta e al polipropilene: G. Danusso (Politecnico di Milano) “Chimica Macromolecolare dalla nascita di una disciplina ad un premio Nobel”; E. Martuscelli (del CNR di Napoli) “Giulio Natta inventore del Centro di Chimica delle macromolecole”; G. Nascetti *et al.* (Basell-Centro G. Natta di Ferrara) “At-line FTIR process monitoring. Determination of the compositions of polypropylene based materials”.





Anno 2003 in occasione dei 100 anni dalla nascita di G. Natta

Nel 2003, in occasione dei 100 anni dalla nascita di Natta, sono stati pubblicati da suoi ex collaboratori ed allievi sul **sul numero 2**, sul **numero 3** e sul **numero 4** articoli dedicati alle sue diverse attività scientifiche. In particolare il 3° numero è stato quasi interamente dedicato a Natta ed alla tecnologia dei polimeri. Inoltre sono stati ripubblicati articoli storici di Natta nei diversi settori di ricerca a partire dal primo numero fino al 6°. Infine nel **numero 6** sono state pubblicate due lettere di difesa di Natta, messo sotto accusa lo stesso anno in una rivista americana per presunti legami con il fascismo. Nella nota di Pasquon sul 2° numero del 2003 sono riportate queste parole: “Il centenario della nascita di Giulio Natta è l’occasione per riproporre gli articoli da lui pubblicati nel corso della sua attività scientifica: come si vedrà, molti di essi toccano tematiche ancora attuali nel campo della chimica industriale. Nella seguente nota introduttiva vengono brevemente ripercorse la vita e la brillante carriera scientifica, culminata con l’assegnazione del Nobel per la Chimica nel 1963”.

In gran parte dei lavori non è stato riportato solo il contributo di Natta, ma anche lo stato attuale della ricerca in quel settore. Gli articoli pubblicati nel corso dell’anno sono i seguenti: 1) I. Pasquon “Il ricordo di Giulio Natta nel centenario della nascita”, 2003, **85**(1), 9; 2) F. Trifirò “Giulio Natta e la sintesi del metanolo. Le prime basi scientifiche delle nanotecnologie”, 2003, **85**(1), 11; 3) P. Forzatti “I lavori di Natta fino al 1949”, 2003, **85**(2), 21; 4) P. Pino “L’attività scientifica di Natta dal 1949 al 1973. Come si arrivò alla grande scoperta”, 2003, **85**(3), 12; 5) P. Corradini, L. Cavallo, G. Guerra “Stereo-selettività nella catalisi Ziegler-Natta”, 2003, **85**(3), 41; 6) F. Piemontesi, G. Morini “Evoluzione dei catalizzatori Ziegler-Natta industriali”, 2003, **85**(3), 45; 7) A. Amico, G. Prin-

ciotta “Vldpe da catalisi Ziegler-Natta”, 2003, **85**(3), 53; 8) F. Ciardelli, A. Altomare, M. Aglietto *et al.* “Nuovi materiali polimerici derivati dalle poliolefine”, 2003, **85**(3), 57; 9) P. Ferruti “Giulio Natta, polimeri biomedici e poli(ammido-amine)”, 2003, **85**(3), 62; 10) E. Beccarini, M. Covezzi, G. Mei “Basell lancia la tecnologia Spherizone”, 2003, **85**(3), **85**; 11) P. Frediani *et al.* “Giulio Natta: cinetica dell’idroformilazione di olefine”, 2003, **85**(4), 12.

Nel 2003 sono stati anche ripubblicati i seguenti articoli storici scritti da Natta nella nostra rivista, uno per ogni numero, che danno un’idea dei diversi settori di ricerca da lui approfonditi:

1) “Relazioni fra attività di catalizzatori proposti per la sintesi dell’alcool metilico e la loro struttura chimica e cristallina”, 2003, **85**(1), 12; 2) “Orientamenti nel campo delle grandi sintesi organiche negli Stati Uniti”, 2003, **85**(2), 22; 3) “The Nobel’s Lecture. Dalla polimerizzazione stereospecifica alla sintesi autocatalitica asimmetrica di macromolecole”, 2003, **85**(3), 9; 4) “Cinetica dell’ossosintesi. Nota II”, 2003, **85**(4), 9; 5) “Polimeri organici ad alto peso molecolare. Il contributo della diffrazione ai raggi E”, 2003, **85**(5), 17; 6) “Glicerine e glicoli dall’idrogenazione degli idrati di carbonio”, 2003, **85**(6), 19.

Alla richiesta di scrivere un articolo su G. Natta in occasione della commemorazione dei 100 anni dalla nascita A. Girelli e A. Zambelli hanno risposto con una lettera, pubblicate con il titolo “Nel ricordo di Giulio Natta” nel 2003, 2003, **85**(3), 25, dove hanno riportato alcuni ricordi dei loro rapporti con Natta.

Zambelli scrisse: “Ero iscritto al quarto anno di Chimica a Pavia ed il prof. Levi mi aveva chiesto se volevo fare la tesi dal prof. Natta a Milano. Io non sapevo chi fosse il prof. Natta e neppure in che cosa consistesse la tesi. Dissi di sì, andai al Politecnico in quella mattina di settembre. Chiesi del prof. Natta, mi presentai e gli dissi perché andavo da lui. Fu molto gentile, mi chiese che cosa mi sarebbe piaciuto fare. Colto di sorpresa risposi catalisi. Stranamente avevo fatto centro. Mi disse che lui proprio di questo si occupava e mi accettò”. Girelli scrisse: “I miei rapporti importanti con Natta datano prevalentemente dal 1959, anno in cui, lasciata la SSC, accettai di fare il direttore a tempo pieno de *La Chimica e l’Industria*, all’epoca una vera impresa editoriale, con sette dipendenti. Benché Natta avesse già pubblicato i lavori chiave per i quali avrebbe ricevuto il Nobel, sotto la mia direzione *La Chimica e l’Industria* divenne una specie di editore esclusivo della Scuola del Natta e ritengo di avere anch’io contribuito ai Suoi successi: *La Chimica e l’Industria* aveva numerosi abbonati esteri, soprattutto grandi industrie e centri di ricerca”.

Infine, nel numero 6 sono state pubblicate due lettere di A. Girelli e L. Clerici di commento a lettere apparse sulla rivista *Chem. & Eng. News* dopo il loro ricordo del centenario della nascita di Giulio Natta, pubblicato il 10 febbraio 2003. Queste due lettere al direttore furono pubblicate il 3 marzo 2003 su *Chem. & Eng. News* con il titolo “Giulio Natta: un ritratto complesso”, ed esprimevano dubbi sulla “integrità politica” di Natta per avere preso la cattedra che era stata di Mario Giacomo Levi. A Girelli scrisse: “Verso la fine degli anni Trenta, avvenne il «licenziamento» del prof. Mario Giacomo Levi dalla facoltà di Ingegneria del Politecnico di Milano e il trasferimento del prof. Giulio Natta dal Politecnico di Torino alla cattedra di Chimica industriale del Politecnico di Milano. La Facoltà di Ingegneria del Politecnico - della quale M.G. Levi era un autorevole membro - fu costretta dalla legge ad espellere un suo prestigioso e stimato professore. La cattedra lasciata dal Levi avrebbe dovuto essere conferita a qualcun altro, chiamando un professore da un altro ateneo o bandendo un concorso pubblico per scegliere il miglior candidato disponibile. Non deve quindi meravigliare che la facoltà scegliesse un «vero ingegnere chimico». La chiamata di Natta dalla Facoltà di Ingegneria del Politecnico di Milano non ebbe nulla a che vedere con le opinioni politiche del successore di M.G. Levi. Dopo la guerra, Levi venne richiamato e riebbe la cattedra”. Risposta di Trifirò a Girelli: “La tua lettera vuole togliere alcune ombre sulla figura di Natta... Giustificando Natta, sembra che si voglia gettare un colpo di spugna sulle responsabilità di tutta l'accademia italiana. Bisogna ricordare che le leggi razziali sono state una vergogna per tutti gli accademici che non hanno avuto la forza di reagire al sopruso e all'idiozia, salvo qualche rara eccezione, e mi piace qui ricordare il chimico Michele Giua”. Luigi Clerici nella sua lettera scrisse: “Caro Direttore, pur nella loro brevità le lettere pubblicate da *Chem. & Eng. News* a proposito di Giulio Natta e Mario Giacomo Levi dimostrano una totale incomprensione della situazione politica e culturale dell'Italia durante il periodo fascista. Giulio Natta era già allora il migliore chimico industriale italiano, il cui prestigio era riconosciuto all'interno dell'Università e delle istituzioni di ricerca così che il passaggio da Torino a Milano fu in un certo senso una mossa accademica obbligata”.

Anno 2013, in occasione dei cinquant'anni dal Nobel

Il primo numero del 2013 è stato dedicato alla commemorazione dei 50 anni dal conferimento del premio Nobel a Natta. In quel numero, a partire dall'editoriale di Trifirò dal titolo “Cinquant'anni dal premio Nobel a Giulio Natta”, vengono ricordate dai collaboratori di Natta le ricadute industriali del polipropilene e la storia delle diverse scoperte di Natta. In

una rubrica della rivista dal titolo “Il cinquantenario di un Premio Nobel e il polipropilene” sono riportati, da pag. 18 a 43, i seguenti 8 articoli sugli aspetti industriali del polipropilene: 1) Il polipropilene nella nostra vita quotidiana; 2) Che cos'è il polipropilene; 3) Intervista esclusiva a Borealis (produttore di polipropilene); 4) I diversi usi del polipropilene; 5) Intervista esclusiva a LyondellBasell (produttore di polipropilene); 6) Il mercato del polipropilene in Italia; 7) Tecnologie di produzione di materiali a base polipropilenica; 8) Intervista esclusiva a Corepla (azienda interessata al riciclo del polipropilene).

In un'altra rubrica, sempre nel primo numero del 2003, sono riportati i seguenti articoli di importanti ex collaboratori di Natta: I. Pasquon “Memories of the Work and Personality of Giulio Natta”, pag. 78; G. Allegra “Giulio Natta: an Italian Nobel Prize for Chemistry”, pag. 82; G. Mazzanti “After 50 Years. Marzo-Dicembre i dieci mesi della rivoluzione delle poli-alfa-olefine”, pag. 86; G. Zerbi “Le conseguenze delle scoperte di G. Natta sullo sviluppo della spettroscopia vibrazionale dei polimeri”, pag. 94; L. Porri “Gli anni della polimerizzazione stereospecifica al Politecnico di Milano. Ricordi e riflessioni”, pag. 100; M. Pegoraro “Ricordi nel 50° anno del Premio Nobel per la Chimica 1963 assegnato al prof. Giulio Natta”, pag. 107.

Sempre sullo stesso numero, altri articoli di non collaboratori di Natta, sulle ricadute che ha avuto il premio Nobel a Natta sulla chimica nel nostro Paese sono stati: F. Trifirò “La nascita di Natta come chimico industriale”, pag. 114; P. Zanirato “Passato, presente e futuro del *Centro Ricerche G. Natta* di Ferrara”, pag. 120; A. Breccia Fratadocchi “Cinquant'anni dall'assegnazione del premio Nobel a Natta e dalla riforma del CNR: due episodi che hanno rivoluzionato la ricerca chimica in Italia”, pag. 124.





STEREOSELETTIVITÀ NELLA CATALISI ZIEGLER-NATTA*

PAOLO CORRADINI, LUIGI CAVALLO, GAETANO GUERRA
 P. CORRADINI, (UNIV. NAPOLI)
 L. CAVALLO (UNIV. NAPOLI)
 G. GUERRA (UNIV. SALERNO)

La polimerizzazione stereoselettiva degli 1-alcheni è stata scoperta da Giulio Natta circa cinquant'anni fa. Nondimeno, è tuttora uno dei settori a più alta attività scientifica. Tappe fondamentali lungo questa strada sono state la scoperta dei catalizzatori eterogenei Ziegler-Natta, utilizzati industrialmente, dei catalizzatori metallocenici a geometria pseudotetraedrica e, più recentemente, di nuovi catalizzatori omogenei ottaedrici. In questo contributo saranno confrontati i meccanismi di stereoselettività operativi nei nuovi catalizzatori ottaedrici, nei metalloceni e nei classici sistemi Ziegler-Natta.



Gli allievi di Natta durante una gita. Il secondo in piedi da sinistra è Paolo Corradini

“**L**a Natura sintetizza molti polimeri stereoregolari, quali per esempio la cellulosa e la gomma. Finora, quest'abilità è stata ritenuta un monopolio della Natura, attraverso biocatalizzatori noti come enzimi. Il Prof. Natta ha posto fine a questo monopolio” [1]. Con queste parole era conferito il premio Nobel 1963 per la Chimica a Karl Ziegler e Giulio Natta. Molti materiali polimerici termoplastici di rilevanza industriale (polietilene, polipropilene isotattico) e gomme sintetiche (polibutadiene 1,4-cis e copolimeri etene-propene) sono prodotti oggi in grandissima quantità

con i sistemi catalitici Ziegler-Natta. Questi sistemi vennero scoperti per l'etilene da Ziegler nel 1953 [2], mentre Natta, utilizzando pure sistemi metallorganici, inventò la sintesi dei polimeri stereoregolari nel 1954 [3]. I poli-1-alcheni isotattici sono prodotti quasi esclusivamente con sistemi catalitici eterogenei a base di $TiCl_3$ (solido) o $TiCl_4$ supportato su $MgCl_2$ attivati con alluminio-alchili [4]. Per quanto riguarda i poli-1-alcheni sindiotattici, questi furono sintetizzati solo in piccole quantità con sistemi catalitici eterogenei, oppure con sistemi catalitici omogenei a base di vanadio (per esempio, VCl_4 o β -dichetonati di VIII) sempre attivati con alluminio-alchili. Gli avanzamenti maggiori nella polimerizzazione degli 1-alcheni si sono avuti quando le specie di cloruro di titanio furono adsorbite su di una matrice cristallina che funge da supporto inerte, e il $MgCl_2$ si è presto rivelato come il supporto d'eccellenza. I sistemi catalitici supportati sono caratterizzati da un'estrema attività, e si può arrivare a rese dell'ordine di 106 grammi di polimero per grammo di titanio [4]. Adatti agenti condizionanti la superficie di $MgCl_2$ devono essere usati per ottimizzare la stereoselettività. All'inizio degli anni Ottanta, l'imprevista e sorprendente scoperta che piccole quantità d'acqua aggiunte nell'ambiente di reazione avevano la capacità di rendere molto attivi sistemi omogenei basati su $Cp_2MnX_2/AlMe_3$ [5], ha portato alla sintesi controllata del metilallumossano, MAO, che è un

*Questo articolo è stato pubblicato integralmente su *La Chimica e l'Industria*, 2003, **85**(3), 41, numero dedicato a Natta per commemorare i cent'anni dalla sua nascita. Qui ne riportiamo solo l'introduzione. Paolo Corradini è stato uno dei più validi collaboratori di Natta.



potente cocatalizzatore capace di attivare i metalloceni del gruppo 4 per la polimerizzazione dell'etene e, virtualmente, di qualsiasi 1-alcene [6]. Negli stessi anni, un altro filone di ricerca, nella sintesi organometallica, metteva a disposizione della comunità scientifica metalloceni del gruppo 4 stereorigidi. Utilizzando metalloceni del gruppo 4 con struttura più complessa del semplice Cp_2MtX_2 è stato possibile sintetizzare polimeri stereoregolari anche con catalizzatori omogenei ben definiti [7, 8]. Cambiando la simmetria del metallocene, è stato possibile ottenere comportamenti stereospecifici completamente differenti. Quella che è stata definita come la "rivoluzione metallocenica" ha spianato la strada ad un'impressionante comprensione dei dettagli meccanicistici che controllano le reazioni di polimerizzazione. Una conoscenza a livello atomico di parecchi dettagli, ha permesso l'ottimizzazione di un gran numero di catalizzatori per l'ottenimento di materiali polimerici con determinate proprietà macroscopiche. In questo senso i catalizzatori omogenei si sono dimostrati più flessibili dei classici catalizzatori eterogenei, e la struttura dei nuovi catalizzatori è stata ottimizzata per: i) l'ottenimento di nuovi polimeri stereoregolari, e in particolare di una famiglia di nuovi polimeri sindiotattici cristallini; ii) un migliore controllo della distribuzione delle masse molecolari; iii) la sintesi di copolimeri con un migliore controllo della composizione e della distribuzione dei comonomeri; iv) la sintesi di polietileni a bassa densità con ramificazioni lunghe [9-15]. Tuttavia, la profonda comprensione dei catalizzatori metallocenici ha fornito solo in modo indiretto indicazioni sul funzionamento meccanicistico dei classici sistemi catalitici eterogenei. Infatti, la geometria di coordinazione attorno all'atomo metallico nei metalloceni è di tipo pseudotetraedrico, mentre nei modelli proposti per i classici sistemi catalitici Ziegler-Natta (sia per i sistemi eterogenei isospecifici basati su Ti, sia per i sistemi omogenei basati su V) è usualmente di tipo ottaedrico. Questa situazione è cambiata di recente con la scoperta di catalizzatori omogenei ben definiti, e con una geometria ottaedrica attorno all'atomo di metallo [16-20]. I polimeri isotattici sono ottenuti con catalizzatori a base di Zr, contenenti ligandi a ponte del tipo bis(fenossi-ammina) [16], mentre i polimeri sindiotattici sono ottenuti con catalizzatori a base di Ti, contenenti ligandi non a ponte del tipo bis(fenossi-immiina) [18-25].

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.nobel.se>
- [2] K. Ziegler, in Nobel Lectures in Chemistry, 1963-1970, 1972.
- [3] G. Natta, in Nobel Lectures in Chemistry, 1963-1970, 1972.
- [4] E.P.J. Moore, Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Applications, Hanser Publishers, 1996.
- [5] W.P. Long, D.S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.*, 1975, 463.
- [6] A. Andresen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 630.
- [7] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6355.
- [8] J.A. Ewen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6255.
- [9] B. Rieger *et al.*, *Organometallics*, 1994, **13**, 647.
- [10] H.H. Brintzinger *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1143.
- [11] L. Resconi *et al.*, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1253.
- [12] G.W. Coates, *ibid.*, 1223.
- [13] H.G. Alt, A. Köppl, *ibid.*, 1205.
- [14] K. Angermund *et al.*, *ibid.*, 1457.
- [15] L. Corradini *et al.*, in Review Kaminsky Wiley, J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), New York, 2000.
- [16] E.Y. Tshuva *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10706.
- [17] V. Busico *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1405.
- [18] J. Tian *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5134.
- [19] M. Lamberti *et al.*, *Macromolecules*, 2002, **35**, 658.
- [20] M. Mitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7888.
- [21] J. Tian, G.W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3626.
- [22] S. Matsui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6847.
- [23] J. Saito *et al.*, *Chem. Lett.*, 2001, 576.
- [24] J. Saito *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1072.
- [25] P.H. Hustad *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3614.
- [26] G. Guerra *et al.*, *Top. Stereochem.*, 2002, in stampa.



Giulio Natta al Politecnico di Milano acclamato da E. Beati, collaboratori e studenti (1963)



NUOVI MATERIALI POLIMERICI DERIVATI DALLE POLIOLEFINE

FRANCESCO CIARDELLI, ANGELINA ALTOMARE, MAURO AGLIETTO, SIMONA BRONCO,
 VALTER CASTELVETRO, ELISA PASSAGLIA, GIACOMO RUGGERI, ELISA TABURONI
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
 UNIVERSITÀ DI PISA E CNR-ICCOM PISA

Dopo una breve rassegna delle eccezionali proprietà dei sistemi catalitici scoperti da Giulio Natta e delle numerose strutture poliolefiniche derivate, il presente lavoro descrive alcuni processi che, sviluppatisi successivamente, ma ispirati sempre dagli studi di Natta, permettono di formulare e produrre una serie di nuovi materiali strutturalmente complessi (eterofasici) in cui le poliolefine continuano a giocare un ruolo essenziale grazie alle loro versatili proprietà termomeccaniche.



Giulio Natta con i collaboratori Italo Pasquon e Piero Pino (1963)

All'inizio degli anni Cinquanta Karl Ziegler e Giulio Natta contribuirono in maniera indipendente, ma altamente complementare ad un obiettivo unitario: la conversione catalitica di monomeri olefinici di bassissimo costo in materiali polimerici destinati a trasformare la scienza delle macromolecole e ad esercitare un impatto significativo nella nostra vita di ogni giorno [...]. L'iniziale scoperta da parte di Ziegler della capacità del sistema $TiCl_4/AlEt_3$ di polimerizzare l'etilene a macromolecole lineari con elevato peso molecolare in condizioni estremamente blande, fu subito estesa da Natta al propilene con lo sviluppo di nuovi catalizzatori e la straordinaria scoperta del loro

potere stereoregolante a dare il polipropilene isotattico. Grande merito di Natta e dei suoi collaboratori fu anche la comprensione degli aspetti fondamentali del meccanismo di polimerizzazione e la struttura ad elica ternaria del polipropilene isotattico, così come la sintesi di altri polimeri stereoregolari, come ad esempio quelli dei dieni. Così mentre da un lato l'irripetibile collaborazione con Montedison portava allo sviluppo di processi di polimerizzazione sempre più efficienti dal punto di vista della produttività e del controllo strutturale del polimero, la ricerca accademica ed industriale allargava la scoperta a nuovi catalizzatori e nuovi polimeri. I più vecchi di noi hanno avuto la fortuna di partecipare sia pur marginalmente a questo eccezionale periodo come allievi a Pisa di Piero Pino, uno dei principali collaboratori di Natta, e contribuire sotto la sua guida all'individuazione della natura chirale dei siti attivi ed alla preparazione di polimeri otticamente attivi di monoalcheni. L'intervento dei nuovi catalizzatori di tipo metallocenico, correlabili a quelli originali scoperti da Ziegler e Natta, ha contribuito a dare alla polimerizzazione catalitica dimensioni di respiro sempre più ampio con nuove classi di sistemi catalitici di grande produttività e stereospecificità sia omogenei sia eterogeneizzati e ad ulteriori tipi di polimeri di olefine con caratteristiche strutturali correlabili alla struttura del precursore catalitico [...].

*Questo articolo è stato pubblicato integralmente su *La Chimica e l'Industria*, 2003, **85**(3), 57, numero dedicato a Natta per commemorare i cent'anni dalla sua nascita. Qui ne riportiamo solo l'introduzione. Francesco Ciardelli è stato presidente della Divisione di Chimica Industriale ed allievo di Piero Pino, uno dei più validi collaboratori di Natta.



Mostra Convegno Tecnologie per il Petrolchimico

mct

Petrolchimico

mct Petrolchimico viene ormai riconosciuto come l'evento di riferimento verticale per le tecnologie per l'industria petrolchimica. In una sola giornata si approfondiscono temi quali: strumentazione e controllo, sistemi di automazione, calore ed energia, laboratorio di analisi, trattamento acqua/aria/scarichi industriali, manutenzione degli impianti, controllo accessi, safety & security.

L'ingresso è gratuito per gli operatori preregistrati.

Il programma prevede:

- ✓ tre convegni plenari in contemporanea
- ✓ una parte espositiva con più di cento aziende partecipanti
- ✓ workshop, seminari, corsi di formazione
- ✓ coffee-break e buffet offerti dagli sponsor
- ✓ in esclusiva gratuitamente tutti i contenuti in PDF

28 novembre 2019

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

In concomitanza con

mct
ATEX

mct
Cyber Security

Sponsored by



Organizzato da

EIO

Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



11

edizioni di successo



+1.000

operatori previsti



+130

aziende rappresentate



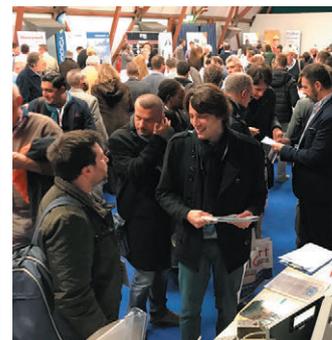
3

convegni plenari



+25

workshop



www.mctpetrolchimico.com



LA CHIMICA NELL'ACQUA E IN SOLVENTI ISPIRATI DALLA NATURA

VITO CAPRIATI

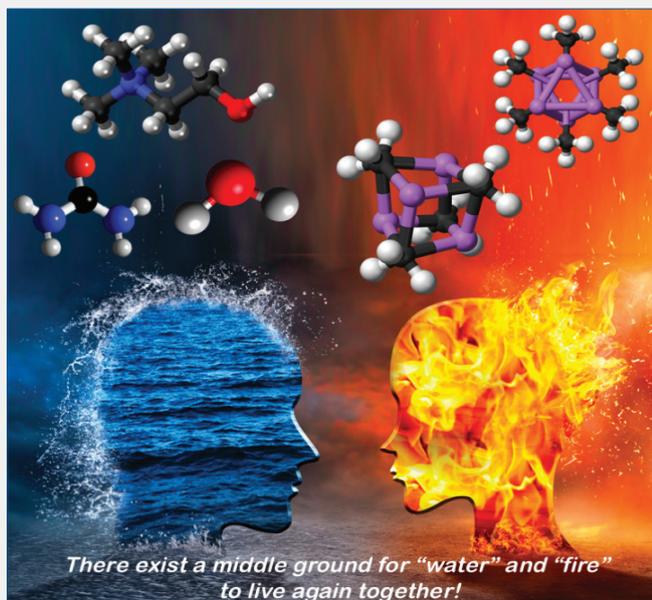
DIPARTIMENTO DI FARMACIA - SCIENZE DEL FARMACO

UNIVERSITÀ DI BARI "ALDO MORO"

CONSORZIO C.I.N.M.P.I.S., BARI

VITO.CAPRIATI@UNIBA.IT

In ragione del progressivo esaurimento delle riserve petrolifere e della necessità di fronteggiare la crisi climatica non più procrastinabile, l'impiego di solventi ispirati dalla natura e meno impattanti sull'ambiente si sta rapidamente diffondendo come una necessità in molti campi della scienza, in sostituzione dei convenzionali e tossici composti organici volatili (VOCs). In questo lavoro, viene posto in evidenza come sia l'acqua che i cosiddetti "Deep Eutectic Solvents" possono essere vantaggiosamente adoperati come mezzi di reazione non convenzionali al posto dei VOCs nella chimica dei composti organometallici polari, in processi metallo-, bio- e organocatalizzati, ed anche nel settore energetico.



Prendendo ispirazione da un'antica leggenda giapponese in cui il Dio dell'Acqua e la Dea del Fuoco una volta vivevano insieme prima di essere messi l'uno contro l'altro dal Dio dei Venti, questa figura illustra un aspetto chiave della reattività dei composti organometallici altamente polarizzati (organolitio e reattivi di Grignard) che viene analizzata in questo articolo, ossia la possibilità che essi (il "fuoco") hanno di promuovere reazioni direttamente in acqua o in altri solventi protici ispirati dalla Natura

In occasione delle conferenze tenutesi a Milano il 4 febbraio 1948 presso la Sezione Lombardia della Società Chimica Italiana ed il 12 marzo presso l'Istituto Chimico dell'Università di Roma, Giulio Natta riferisce sul suo viaggio negli Stati Uniti d'America, effettuato nell'estate 1947, mettendo a confronto i processi chimici americani ed europei per la produzione della gomma sintetica e delle materie plastiche ed accennando agli orientamenti dell'ingegneria chimica ed all'organizzazione dei laboratori di ricerca [1]. È interessante notare come in quegli anni il petrolio rappresentava la materia prima negli Stati Uniti, dove la produzione di prodotti organici sintetici derivanti dal petrolio e dai gas naturali "raggiungeva nel 1945 1.500.000 t, la vendita 1.280.000 t per un valore di 214 milioni di dollari" [1]. Al contrario, in Europa, si era abituati a considerare il petrolio come una "materia prima inesistente o proibita". In particolare, mancando l'Italia sia di carbone che di petrolio, Natta, esaminando il problema da un punto di vista strettamente economico, discute se convenga di più adoperare il carbone od il petrolio per i processi produttivi delle nostre industrie chimiche nazionali. Nel corso degli anni, l'uso massiccio ed esteso nelle

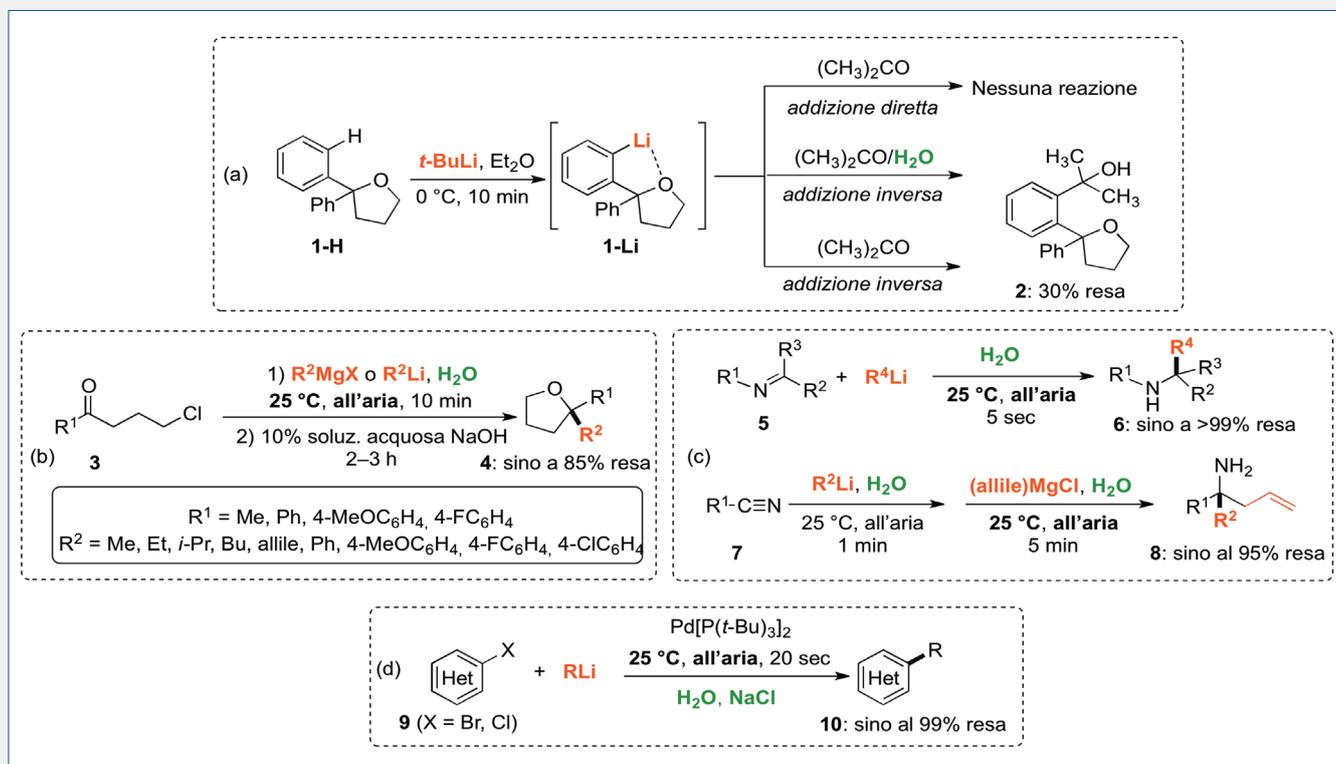
industrie farmaceutiche e di chimica fine di composti organici volatili (VOCs), tra cui diversi solventi idrocarburi e altri derivati dal petrolio, ha determinato, da un lato, la produzione di migliaia di tonnellate per anno di acque inquinate da solventi organici e, dall'altro, ha contribuito in maniera importante all'inquinamento atmosferico [2]. I solventi sono spesso parte integrante di un processo produttivo sia per i loro effetti di solubilità nei riguardi dei reagenti che per l'influenza che essi esercitano sulla cinetica e termodinamica di una reazione chimica. In aggiunta, i solventi vengono estesamente impiegati per la purificazione dei composti chimici attraverso processi estrattivi, di separazione, cromatografici e di cristallizzazione [3].

Tuttavia, i cambiamenti climatici ed il surriscaldamento della Terra ci impongono di ridimensionare il consumo di idrocarburi e di puntare rapidamente verso uno sviluppo sostenibile con un'attenta salvaguardia dell'ambiente senza distruggere i sistemi naturali da cui oggi ricaviamo le risorse necessarie per vivere. "Sviluppo sostenibile", come evidenziato dal rapporto Brundtland elaborato nel 1987 dalla Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo, significa uno sviluppo in grado di assicurare il soddisfacimento dei bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di realizzare i propri sogni e le proprie aspirazioni. Nel 1998, Anastas e Warner pubblicarono i Dodici Principi della Chimica Verde [4], che rappresentano per il chimico un set di linee guida per la messa a punto di nuovi processi più sicuri e sostenibili con la finalità ultima di ridurre o eliminare sia l'inquinamento prodotto dall'industria chimica che la generazione e l'utilizzo di sostanze pericolose. In particolare, lo sviluppo e/o l'impiego di solventi "green" come mezzi di reazione che siano scarsamente tossici, non infiammabili, non esplosivi, di basso costo, largamente disponibili o facilmente ricavabili da fonti rinnovabili, è oggi particolarmente perseguito da numerosi ricercatori operanti sia nell'accademia che nell'industria, dal momento che i solventi rappresentano circa l'80-90% della massa utilizzata in un processo produttivo [5, 6]. Tradizionalmente, il chimico organico ha sempre sviluppato le sue reazioni in "solventi organici" [quali, per esempio, l'etere etilico, il toluene, il tetraidrofurano (THF), la dimetilformammide (DMF)] convinto di dover ottemperare a precisi requisiti di solubilità per i suoi substrati e catalizzatori per il successo delle sue reazioni. Ma qual è l'ultima volta che la Natura ha uti-

lizzato in una reazione il THF o la DMF? Perché noi non potremmo puntare per le nostre trasformazioni su mezzi *a la Nature* [7-9]?

La Natura, per milioni di anni, ha impiegato sostanzialmente l'acqua per vari processi biologici coinvolgenti sia substrati solubili che insolubili nell'acqua stessa. L'acqua possiede straordinarie e uniche proprietà chimico-fisiche rispetto ad altri mezzi solventi. Oltre a tutte le succitate caratteristiche di un solvente "green", l'acqua presenta un'elevata costante dielettrica ed un'alta capacità termica che le consente, per esempio, di comportarsi sia da moderatore che da isolante termico nel caso di reazioni altamente esotermiche. Tra le altre proprietà, ricordiamo (a) l'effetto idrofobico che, promuovendo l'estrusione di molecole non polari dalla fase acquosa, contribuisce ad accelerare (grazie ad un volume di attivazione negativo) la velocità delle trasformazioni organiche e a migliorarne la chemo- e la regioselettività, e (b) il network tridimensionale di legami idrogeno, la cui dinamica è tra le più intriganti ed affascinanti proprietà dell'acqua. Esso ritiene l'intelaiatura strutturale tipica del ghiaccio, ma, al contempo, promuove elevatissime velocità di scambio di legame idrogeno (in media, 3,5 legami idrogeno con un tempo di mezza vita dell'ordine di 1-20 ps) [10]. Come evidenziato da Steiner in un'interessante review: "We know of hydrogen bonds that are so strong that they resemble covalent bonds in most of their properties, and we know of others that are so weak that they can hardly be distinguished from van der Waals interactions." [11] A seconda della solubilità delle specie reagenti in acqua, varie espressioni sono oggi di uso corrente nella letteratura: (a) "in water", nel caso di soluzioni omogenee formate a partire da reagenti completamente solubili in acqua, (b) "on water", nel caso di sistemi eterogenei che interessano reagenti insolubili in acqua e che hanno luogo all'interfaccia acqua/"olio" in assenza di additivi, e (c) "in the presence of water", per reazioni che avvengono in sistemi bifasici in presenza di una grande quantità di acqua [12-15].

Da numerosi anni, il nostro gruppo di ricerca è interessato alla preparazione ed allo studio della reattività di composti di organolitio funzionalizzati. Questi sono composti organometallici in cui l'elevata polarizzazione del legame C-Li li rende altamente reattivi ma al contempo utilissimi per la formazione del legame carbonio-carbonio, reazione questa che è alla base della preparazione di nuove entità molecolari. Tuttavia, proprio per questa elevata reattività, tali reagenti, sin dalla



Schema 1 - a) Reazioni di *orto*-litiazione e funzionalizzazione del difeniltetraidrofurano **1-H** con $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a dare l'addotto **2** in varie condizioni; b) sintesi di tetraidrofurani 2,2-disostituiti **4** per addizione nucleofila di reattivi di Grignard o di organolitio a γ -clorochetoni **3**, all'aria, a temperatura ambiente ed utilizzando l'acqua come mezzo di reazione; c) addizioni nucleofile di organolitio ad immine **5** ed a nitrili **7**, all'aria, a temperatura ambiente ed utilizzando l'acqua come mezzo di reazione, a dare, rispettivamente, le ammine secondarie **6** e le carbinammine terziarie **8**; d) reazioni di cross-coupling palladio-catalizzate tra (etero)aril alogenuri **9** ed organolitio, all'aria, a temperatura ambiente ed utilizzando l'acqua come mezzo di reazione, a dare gli addotti **10**

loro introduzione nella chimica preparativa agli inizi del XX secolo, sono stati tradizionalmente impiegati in solventi organici tossici, volatili e anidri (ad esempio, etere etilico, THF, toluene), spesso a basse temperature (-78°C o minori) e in atmosfera inerte. Questo perché essi tendono a reagire facilmente con l'ossigeno e l'umidità dell'aria decomponendosi.

Un'attenta analisi della letteratura storica, tuttavia, rivela che l'addizione volontaria o casuale di quantità stechiometriche o catalitiche di acqua in processi mediati da composti organometallici talvolta è risultata cruciale per aumentare la velocità di una reazione, per favorire lo scambio litio/alogeno o addirittura per incrementare in modo significativo l'eccesso enantiomerico di un prodotto in una sintesi asimmetrica [16]. La comprensione dei meccanismi alla base di questo "effetto dell'acqua" non sono però ancora chiari. Varie evidenze sperimentali hanno anche suggerito che i trasferimenti protonici dall'acqua verso centri di reazione fortemente basici non sono processi così veloci e diretti, come intuitivamente un ricercatore potrebbe pensare [17].

In questo contesto, nel 2014, accadde un episodio particolare nei nostri laboratori di ricerca. Mentre investigavamo l'abilità di un nucleo tetraidrofuranico di promuovere regioselettivamente processi di *orto*-litiazione/funzionalizzazione con elettrofili a carico di diariltetraidrofurani, osservammo che mentre nessuna reazione aveva luogo a seguito dell'addizione di acetone ad una soluzione eterea anidra dell'intermedio *orto*-litato **1-Li** (generato per litiazione con *t*-BuLi a 0°C del suo precursore **1-H**, 2,2-difeniltetraidrofurano) (addizione diretta), l'atteso addotto di idrossialchilazione **2** poteva invece essere isolato, sempre con una resa del 30%, addizionando una soluzione eterea di **1-Li** sia ad una miscela acquosa di acetone a temperatura ambiente che all'acetone puro in assenza di acqua (addizione inversa) (Schema 1a) [18]. In pratica, era come se l'acqua avesse agito da "spettatore" non innescando l'atteso processo di protonolisi dell'organolitio. Facendo tesoro di questa osservazione, abbiamo cominciato a re-investigare sistematicamente altre classiche reazioni che si insegnano durante i corsi di base di Chimica Organica

quali, per esempio, le addizioni nucleofile a composti carbonilici ed immine promosse da reagenti di organolitio e reattivi di Grignard, ma adoperando unicamente l'acqua come mezzo di reazione. Con nostra sorpresa, abbiamo constatato che, operando in condizioni "on water", sia organolitio che organomagnesiacci alifatici ed aromatici si addizionavano rapidamente (all'aria, a temperatura ambiente e sotto energica agitazione) a sospensioni di γ -clorochetoni enolizzabili **3** a dare gli addotti tetraidrofuranici **4** con rese sino all'85%, a seguito di trattamento finale con una soluzione acquosa di NaOH al 10% (Schema 1b) [19]. Similmente, impiegando l'acqua come mezzo di reazione, anche l'addizione sia di organolitio ad immine non attivate **5** che di composti organometallici altamente polarizzati a nitrili **7** produceva velocemente (entro 5 s nel caso delle immine), rispettivamente, le attese ammine secondarie **6** e le carbinammine terziarie **8** in rese isolate sino a >99%, competitivamente con la protonolisi (Schema 1c) [20]. Riteniamo, al momento, che la fitta e forte rete tridimensionale di legami idrogeno che caratterizza l'acqua possa sfavorire i processi di protonolisi rendendo meno disponibili i protoni. Tali processi, in effetti, diventano rilevanti nel momento in cui si sostituisce l'acqua con un altro mezzo protico, quale il metanolo. Al contempo, effetti catalitici promossi dall'acqua all'interfaccia acqua/mezzo organico (sia netti trasferimenti protonici che legami idrogeno da parte di gruppi OH "liberi" presenti sulla superficie dell'acqua che stabilizzerebbero gli stati di transizione) potrebbero giocare un ruolo importante nell'accelerazione delle reazioni mediate dai composti organometallici del "blocco s" in condizioni "on water" [17, 21, 22].

La formazione selettiva di legami carbonio-carbonio attraverso processi di "cross-coupling" mediati da metalli di transizione ha rivoluzionato il campo della chimica organometallica a partire dagli anni Settanta, portando all'assegnazione di tre Premi Nobel, condivisi tra nove ricercatori, nel periodo 2001-2010. Il diretto coinvolgimento degli organolitio in tali processi di "cross-coupling" ha da sempre rappresentato una sfida per il chimico organico a causa della loro elevata reattività. A partire dal 2013, Feringa ha riportato diversi protocolli ottimizzati per realizzare processi di accoppiamento diretti tra reagenti di alchile, alchenile ed (etero)arillitio ed una varietà di (pseudo)alogenuri arilici e vinilici catalizzati da vari complessi di metalli di transizione. Le accortezze sperimentali adoperate dal gruppo di Ferin-

ga al fine di evitare lo scambio litio-alogeno e reazioni collaterali di "homocoupling" sono state (a) l'impiego di un solvente non polare (toluene) (o l'assenza di solventi addizionali) in combinazione con un catalizzatore del Pd contenente leganti stericamente ingombrati ed elettrone-ricchi (per esempio, Pd/Pt-Bu₃) e (b) la lenta addizione (nell'ordine delle ore), a mezzo di una pompa a siringa, di una soluzione diluita del reagente di organolitio alla miscela di reazione [23-25]. È stato anche osservato che tali addizioni potevano essere accelerate in toluene insufflando nella miscela di reazione ossigeno che, probabilmente, favorisce la genesi di nanoparticelle attive di palladio [26].

Il nostro gruppo di ricerca ha recentemente riportato che processi di accoppiamento diretti palladio-catalizzati tra reagenti di organolitio ed (etero)aril alogenuri **9** procedono rapidamente e selettivamente, a temperatura ambiente, all'aria e sotto energica agitazione, anche adoperando l'acqua come unico mezzo di reazione e in presenza di NaCl come additivo. Operando in condizioni ottimizzate, un processo di catalisi accelerato dall'acqua promuove la formazione di addotti **10** del tipo C(sp³)-C(sp²), C(sp²)-C(sp²) e C(sp)-C(sp²) con rese sino al 99% e con un tempo di reazione di soli 20 s, in competizione con la protonolisi degli organolitio e in assenza di prodotti di dealogenazione e di "homocoupling". Il protocollo descritto è scalabile e sia il catalizzatore che il mezzo acquoso sono riciclabili sino a 10 volte con un fattore E di Sheldon [(kg rifiuti + kg sottoprodotti indesiderati)/kg prodotti desiderati] pari a 7,35 (Schema 1d). Sia la rapida aggiunta dell'organolitio alla miscela di reazione che la presenza di ossigeno disciolto nell'acqua sono risultati cruciali per la velocità della reazione e le rese degli addotti finali [27].

L'acqua, tuttavia, non è probabilmente l'unico "fluido" che adopera la Natura per i suoi processi. Ci sono tanti fenomeni che accadono in Natura che non sono spiegabili in modo semplice. Per esempio, come fanno alcune piante a sopravvivere in climi particolarmente aridi e in assenza di acqua? Come fanno alcuni polimeri come la cellulosa, la lignina, l'amilosio, tutti insolubili in acqua, ad essere trasportati nelle piante e a favorire ulteriori processi biosintetici? Secondo una teoria, l'elevata concentrazione nelle cellule di alcuni "metaboliti primari" (quali, ad esempio, zuccheri, amminoacidi, vitamine) favorirebbe la formazione di "fluidi" con inusuali proprietà solventi [28]. Si parla in gergo di "Deep Eutectic Solvents" (DESs) con riferimento a miscele eutettiche

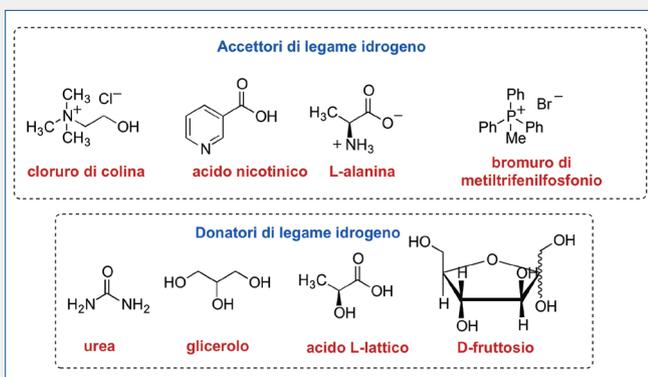
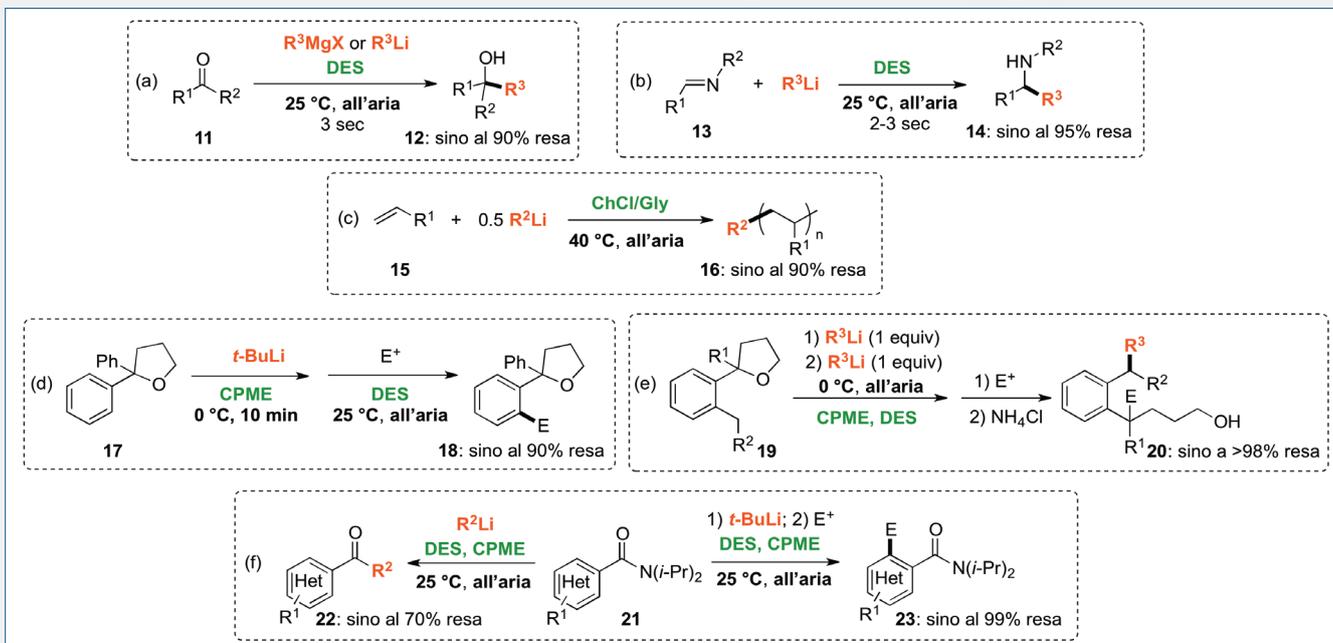


Fig. 1 - Esempi di donatori ed accettori di legame idrogeno comunemente utilizzati nella formazione di DESs

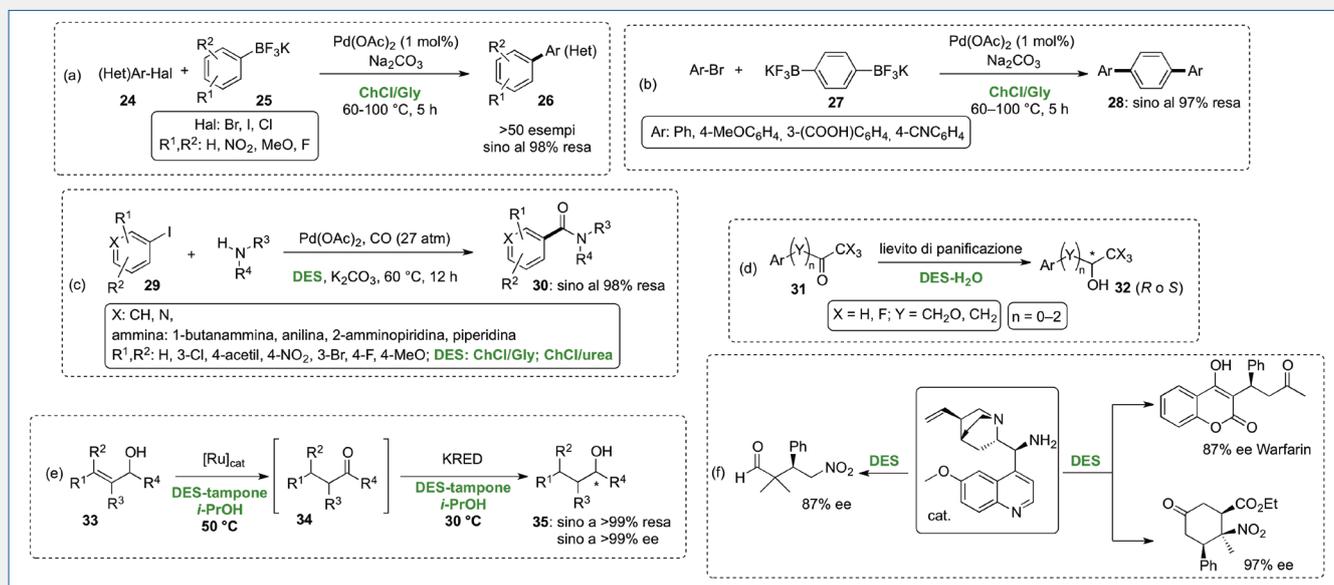
ottenute da sostanze che quando mescolate, in opportuni rapporti molari, e riscaldate formano liquidi con un punto di fusione molto più basso di quello dei singoli componenti. L'aggettivo "deep" viene solitamente impiegato per enfatizzare grandi deviazioni negative che intervengono per una miscela rispetto al comportamento ideale atteso, con un valore di temperatura eutettica minore di quella prevista.

In genere, la maggior parte dei DESs è rappresentata da miscele binarie o ternarie costituite da almeno un donatore ed un accettore di legame idrogeno che sono fortemente associati l'uno con l'altro. Ciò contribuisce

a decrescere l'energia reticolare del sistema e quindi il punto di fusione. Per esempio, se si mescola in un rapporto molare di 2:1 il cloruro di colina (ChCl) (adoperato come additivo alimentare in mangimi per polli) (p.f. 302 °C) e l'urea (p.f. 133 °C) si ottiene un liquido a temperatura ambiente (p.f. 12 °C). I DESs hanno in comune con i liquidi ionici (liquidi costituiti esclusivamente da ioni e con un punto di fusione inferiore a quello di ebollizione dell'acqua) molte proprietà chimico-fisiche, tra cui: una pressione di vapore pressoché nulla, una elevata stabilità termica e conducibilità elettrica, una non infiammabilità e la possibilità di essere riciclati. In aggiunta, tipici componenti di un DES spesso derivano da fonti rinnovabili [per esempio, ChCl, l'urea, il glicerolo (Gly), l'acido lattico, carboidrati, polialcoli, acidi carbossilici organici, ammino acidi, vitamine] (Fig. 1). Pertanto, la biodegradabilità delle corrispondenti miscele è straordinariamente elevata e la loro tossicità è nulla o molto bassa. In virtù del loro minimo impatto ambientale, facilità di preparazione, economicità dei costituenti e tunabilità delle loro proprietà chimico-fisiche, i DESs, originariamente introdotti da Abbott nel 2003 ed utilizzati sin dall'inizio soprattutto in processi di elettrodeposizione metallica, estrattivi e di separazione stanno oggi progressivamente sostituendo



Schema 2 - a) Reazioni di addizione nucleofila di organolitio e reattivi di Grignard a chetoni **11** in DES a dare alcoli terziari **12**; b) reazioni di addizione nucleofila di organolitio ad immine **13** in DES a dare ammine secondarie **14**; c) polimerizzazione anionica di olefine **15**, promossa da organolitio in DES, a dare poliolefine **16**; d) reazioni di *ortho*-litiazione/funionalizzazione del difeniltetraidrofurano **17** in DES a dare addotti **18**; e) reazioni di litiazione in catena laterale di *ortho*-toliltetraidrofurani **19** in DES a dare alcoli primari **20**; f) reazioni di sostituzione nucleofila acilica o di *ortho*-litiazione/funionalizzazione a carico di ammidi aromatiche **21** in DES a dare, rispettivamente, chetoni aromatici **22** o addotti *ortho*-funionalizzati **23**



Schema 3 - a) Reazioni di accoppiamento di Suzuki-Miyaura tra (etero)aril alogenuri **24** e ariltrifluorborati di potassio monofunzionali **25** in DES a dare derivati biarilici **26**; b) reazioni di accoppiamento di Suzuki-Miyaura tra aril bromuri e ariltrifluorborati di potassio bifunzionali **27** in DES a dare derivati terfenilici **28**; c) reazioni di aminocarbonylazione palladio-catalizzate di (etero)aril ioduri **29** in DES a dare ammidi aromatiche **30**; d) riduzioni enantioselettive di chetoni **31** ad alcoli secondari **32** in miscele DES-H₂O; e) processi a cascata in DES di isomerizzazione di alcoli allilici **33** a chetoni **34**, catalizzati da complessi di rutenio, seguiti da bioriduzioni enantioselettive a dare alcoli secondari **35**; f) esempi di addizioni di Michael stereoselettive in DES catalizzate da organocatalizzatori derivanti dalla cincona

do i VOCs in molti campi della scienza, come testimoniato dalla crescita esponenziale delle pubblicazioni sul tema che si registra ogni anno [29-31].

Per quanto attiene la chimica organometallica, studi indipendenti condotti dal nostro gruppo di ricerca e da quelli di Hevia e García-Álvarez hanno rivelato che la velocità di alchilazione/arilazione di chetoni **11** e di immine non attivate **13** da parte di composti organometallici altamente polarizzati compete con successo con quella di protonazione, adoperando DESs quali ChCl/H₂O (1:2), ChCl/Gly (1:2) o miscele a base di D-fruttosio/urea (3:2), con i corrispondenti alcoli **12** ed ammine secondarie **14** isolati in rese sino al 95% (Schema 2a,b) [18, 32, 33]. Anche la polimerizzazione anionica di olefine **15** (per esempio, stirene e vinilpiridine), mediata da composti di organolitio, procede velocemente in ChCl/Gly (1:2) e in condizioni aerobiche fornendo poliolefine **16** con rese sino al 90% e con un basso indice di polidispersione (Schema 2c) [34]. L'uso di miscele a base di ciclopentil metil etere (CPME)/DES si è rivelato cruciale (a) per realizzare reazioni di *orto*-litiazione e litiazione in catena laterale di aril- **17** e *orto*-toliltetraidrofurani **19** a dare, rispettivamente, diariltetraidrofurani variamente sostituiti **18** e alcol primari funzionalizzati **20** (Schema 2d,e) [18, 35] e (b) per l'ottenimento, a partire da una stessa ammido aromatica **21** e a seconda

della natura dell'organolitio impiegato, sia di chetoni **22** che di ammidi *orto*-funzionalizzate **23** a seguito, rispettivamente, di reazioni di sostituzione nucleofila acilica oppure di processi di *orto*-metallazione direzionati (Schema 2f) [36]. Diversi fattori potrebbero contribuire al successo delle succitate reazioni: (a) il forte ed esteso network di legami idrogeno che, similmente all'acqua, caratterizza queste miscele, (b) la formazione di complessi "ato" più nucleofili, e (c) effetti stabilizzanti esercitati dal DES su intermedi transienti litati.

Nel campo delle reazioni metallo-, bio- ed organocatalizzate in DESs, il nostro gruppo di ricerca ha di recente evidenziato che (a) reazioni di accoppiamento di Suzuki-Miyaura tra vari (etero)aril alogenuri **24** e ariltrifluorborati di potassio mono- **25** e bifunzionali **27** procedono chemoselettivamente, in condizioni aerobiche e moderato riscaldamento, in miscele di ChCl/Gly (1:2), in assenza di leganti e con un efficiente riciclo (sino a sei volte) del catalizzatore [1 mol% Pd(OAc)₂], della base e del DES (fattore E di Sheldon: 8,74), a dare derivati biarilici **26** e terfenilici **28** in alte rese e con un ampio scopo della reazione (Schema 3a,b) [37]; (b) processi di aminocarbonylazione Pd-catalizzati di (etero)aril ioduri **29** risultano ugualmente efficaci in DESs a base di ChCl, e forniscono una varietà di ammidi **30** con rese sino al 98% lavorando in assenza di leganti

e in condizioni blande (60 °C), e con la possibilità di riciclare sia il DES che il catalizzatore [Pd/C o Pd(OAc)₂] (Schema 3c) [38]; (c) è possibile realizzare un interessante “switch” della enantioselettività nelle bioriduzioni di chetoni alifatici ed aromatici **31** ad alcoli secondari **32**, mediate dal lievito di panificazione, semplicemente passando dall’acqua pura a miscele acquose di DESs (Schema 3d) [39]; (d) è fattibile interfacciare, nella stessa miscela eutettica, reazioni di isomerizzazione di alcoli allilici **33** a chetoni **34**, catalizzate da complessi di rutenio, con bioriduzioni enantioselettive, promosse da chetoreduzioni (KRED) purificate, a dare alcoli secondari **35** in alte rese (>99%) ed alti eccessi enantiomerici (ee) (>99%) (Schema 3e) [40]; (e) ammine primarie chirali derivanti dalla cincona promuovono, come organo-catalizzatori in miscele eutettiche a base di ChCl, addizioni di Michael stereoselettive attraverso differenti meccanismi (via enammine, dienammine o ioni imminio), fornendo gli attesi addotti con gli stessi eccellenti livelli di stereo- ed enantioselettività (sino al 97% di ee) rispetto a quelli ottenuti adoperando i tradizionali VOCs (per esempio, toluene) (in collaborazione con il gruppo di Maurizio Benaglia dell’Università di Milano) (Schema 3f) [41].

Infine, per quanto attiene il settore energetico e della scienza dei materiali (a) sono state realizzate, in collaborazione con il gruppo di Alessandro Abbotto dell’Università di Milano-Bicocca, le prime celle solari sensibilizzate da colorante organico (DSSC) totalmente “green” che impiegano come elettroliti sia soluzioni acquose di DES idrofilici a base di ChCl che soluzioni di DES idrofobici costituiti da DL-mentolo/acido acetico, e che manifestano efficienze di conversione paragonabili a quelle di celle che hanno la medesima composizione elettrolitica, ma che impiegano solventi organici convenzionali tossici e volatili (per esempio, acetonitrile) [42, 43]; (b) sono state messe a punto, in collaborazione con il gruppo di Piercarlo Mustarelli dell’Università di Milano-Bicocca, le prime batterie agli ioni di litio che impiegano come elettroliti, nella dissoluzione dei sali di litio, DES idrofilici a base di glicole etilenico/ChCl (3:1) e acido L-(+)-lattico/ChCl (2:1) [44]; (c) è stato accertato, in collaborazione con Massimo Trotta (CNR-IPCF) ed il gruppo di Angela Agostiano dell’Università di Bari, che il centro di reazione fotosintetico del batterio *Rhodobacter spheroides* è stabile in numerosi DESs a base di ChCl ed è in grado di generare, in questi ultimi, stati a cariche separate realizzando anche il suo naturale fotociclo [45].

Le nostre ricerche attuali sono incentrate sullo sviluppo di una chimica verde ed indirizzate alla messa a punto di nuovi processi tecnologici sostenibili e altamente rispettosi per l’ambiente e che impiegano l’acqua e vari solventi ispirati dalla Natura come unici mezzi di reazione. La Natura rappresenta una fonte di ispirazione continua e dovrebbe sempre essere un modello da seguire per tutti noi per la sua elevata efficienza.

Molti dei risultati che ho descritto sono il frutto di uno sviluppo della “chimica di base” che meriterebbe di essere sempre ben supportata finanziariamente affinché possa sviluppare “innovazione” ed avere poi importanti ricadute industriali.

Come evidenziato dallo stesso Giulio Natta nel 1948 nell’articolo [1] citato nell’introduzione: “Dato il continuo sviluppo dell’industria chimica ed il grande valore che può assumere l’apporto individuale di un ricercatore originale, io ritengo che in Italia si debba intensificare le ricerche poiché esse richiedono soprattutto genialità e lavoro.” E la stabilizzazione, oggi, di tanti giovani, brillanti ricercatori italiani sicuramente contribuirebbe a vedere valorizzata la loro “genialità”!

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato realizzato nell’ambito del Progetto Nazionale PRIN 2017, finanziato dal MIUR: “Unlocking Sustainable Technologies Through Nature-Inspired Solvents” (Code: 2017A5HXFC_002) e supportato finanziariamente anche dal Consorzio Interuniversitario C.I.N.M.P.I.S. e dall’Università di Bari.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Natta, *La Chimica e l’Industria*, 1948, **XXX**(3), 63.
- [2] C.S. Slat, M.J. Savelski *et al.*, *Solvent Use and Waste Issues in Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 49.
- [3] A.D. Curzons, D.C. Constable, V.L.J.C.P. Cunningham, *Clean Technol. Environ. Policy*, 1999, **1**, 82.
- [4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [5] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chem.*, 2007, **9**, 927.
- [6] R.A. Sheldon, *Green Chem.*, 2005, **7**, 267.
- [7] B.H. Lipshutz, S. Ghorai, *Green Chem.*, 2014, **16**,

- 3660.
- [8] B.H. Lipshutz, F. Gallou, S. Handa, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5838.
- [9] C.-J. Li, T.-H. Chan, *Comprehensive organic reactions in aqueous media*, Wiley-interscience, 2007.
- [10] R. Kumar, J.R. Schmidt, *J.L. Skinner, J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 204107.
- [11] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48.
- [12] C.J. Li, in *Handbook of Green Chemistry, Reaction in Water*, Vol. 5, P.T. Anastas, C.J. Li (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [13] A. Chanda, V.V. Fokin, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 725.
- [14] R.N. Butler, A.G. Coyne, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6302.
- [15] Y. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8103.
- [16] J. García-Álvarez, E. Hevia, V. Capriati, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 6779.
- [17] J. García-Álvarez, E. Hevia, V. Capriati, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 14854.
- [18] V. Mallardo, R. Rizzi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8655.
- [19] L. Cicco, S. Sblendorio *et al.*, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1192.
- [20] a) G. Dilauro, M. Dell'Aera *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **56**, 10200; b) https://www.chemistryviews.org/details/ezone/10603789/Water_Tames_Grignard_and_Organolithium_Reagents.html.
- [21] R.N. Butler, A.G. Coyne, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 1809.
- [22] R.N. Butler, A.G. Coyne, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 9945.
- [23] M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B.L. Feringa, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 667.
- [24] V. Hornillos, M. Giannerini *et al.*, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1394.
- [25] E.B. Pinxterhuis, M. Giannerini *et al.*, *Nat. Chem.*, 2016, **7**, 11698.
- [26] D. Heijnen, F. Tosi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 3354.
- [27] G. Dilauro, A.F. Quivelli *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 1799.
- [28] Y.H. Choi, J. van Spronsen *et al.*, *Plant Physiol.*, 2011, **156**, 1701.
- [29] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060
- [30] A. Paiva, R. Craveiro *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1063.
- [31] D.A. Alonso, A. Baeza *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 612.
- [32] C. Vidal, J. García-Álvarez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 5969.
- [33] C. Vidal, J. García-Álvarez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 16145.
- [34] A. Sánchez-Condado, G.A. Carriedo *et al.*, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 3134.
- [35] F.C. Sassone, F.M. Perna *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9459.
- [36] S. Ghinato, G. Dilauro *et al.*, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 7741.
- [37] G. Dilauro, S. Mata García *et al.*, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 3495.
- [38] F. Messa, S. Perrone *et al.*, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 8100.
- [39] P. Vitale, V.M. Abbinante *et al.*, *Adv. Synth. Cat.*, 2017, **359**, 1049.
- [40] L. Cicco, N. Ríos-Lombardía *et al.*, *Green Chem.*, 2018, **20**, 3468.
- [41] E. Massolo, S. Palmieri *et al.*, *Green Chem.*, 2016, **18**, 792.
- [42] C.L. Boldrini, N. Manfredi *et al.*, *Energy Technol.*, 2017, **5**, 345.
- [43] C.L. Boldrini, N. Manfredi *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 17656.
- [44] L. Milia, V. Dall'Asta *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **323**, 44.
- [45] F. Milano, L. Giotta *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 7768.

Chemistry in Water and in Nature-inspired Solvents

Because of the dwindling petroleum resources and the urgent action required to address the climate crisis, the progressive replacement of conventional, toxic volatile organic compounds (VOCs) with more environmentally benign, bio-inspired solvents is taking the stage in several fields of science. In this work, we show that either water or the so-called Deep Eutectic Solvents can be fruitfully employed as unconventional reaction media in place of VOCs in the chemistry of polar organometallic compounds, in metal-, bio-, and organocatalysed reactions, and in the energetic sector.



REDOX POTENTIAL TO MONITOR STRESS RESPONSE OF ALGAE TO HEAVY METAL POLLUTION

Ecological indicators can be used to provide an early warning signal of environmental changes. Algae can be applied to biomonitoring marine and river water pollution due to the alteration of the two prevalent metabolic activities: breathing and photosynthesis. By measuring the redox potential, we evaluated the stress in algae system (genus Scenedesmus), due to the presence of heavy metals: lead, cadmium and chromium.

Introduction

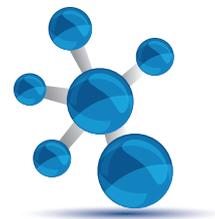
The pollution of waters, marine and fluvial, is due to the incorrect, accidental or voluntary wastes dispersion. This entails a modification of the ecosystem, which can cause permanent or temporary damage, producing a problem of water scarcity for biodiversity [1] and a danger to human health [2]. The water pollution caused by the dispersion of heavy metals, found above all in industrial discharges due to the combustion processes, turns out to be one of the topics of greatest interest since it is increased with the industrial development of the territory influencing the health of the surrounding environment [3].

Heavy metals, whose specificity is high density (greater than 4.5 g/cm^3), particularly in our study chromium, lead, cadmium, are common toxicity agents, easily accumulated in nature (the last receptacles are represented by soil and sediment) and continuously more used due to their properties such as ductility, malleability, resistance to corrosion; very useful in various industries like these ones of automobiles, ceramics, paints and plastics. But they are considered potential hazardous substances by ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).

One of their fundamental characteristics is that they are not degradable in non-toxic forms, they can at most be transformed into insoluble forms and therefore biologically unavailable, unless they are subsequently converted into more soluble substances.

The human organism does not metabolize heavy metals that are dangerous in their cationic form and above all they are very toxic when bound to short chains of carbon atoms. Their toxic function derives from the high affinity of metal cations for sulphur, since the sulfhydryl groups (-SH) normally present in the enzymes that control the rate of important metabolic reactions in the human body, easily bind to the cations of the heavy metals ingested or to molecules that contain these metals. The resulting metal-sulphur complex alters the whole enzyme which, since it cannot function normally, causes damage to health, sometimes causing death [4]. When the accumulation rate is greater than the detoxification one, toxic concentration levels are reached and a further phenomenon occurs, that of substitution: for example lead can substitute calcium in the bones (osteoporosis).

The consumption of water polluted by these metals is very dangerous for humans bringing to poison-



ing, both acute and chronic, related to following muscle pain, fatigue, headache, vomiting, coma. So, that using strict limits are established for all three by WHO (World Health Organization) [5].

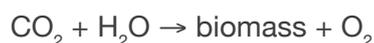
Conventional methods are applied to their determination such as absorption spectroscopy, ion chromatography, chemiluminescence, inductively coupled plasma mass spectroscopy. Today, in the scientific panorama, the methods constituted by a biological component are increasingly developed, allowing to monitor and report any pollution in progress [6] in an ecologically sustainable way. The behaviour of microalgae of the genus *Scenedesmus* in the presence of pollutants [7] including heavy metals [8] has been studied.

This research intends to add a contribution to the water monitoring role of algae with the development of a bioindicator that allows to continuously monitor the health conditions of fresh water with low cost and quick detection [9].

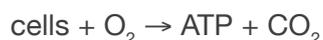
At the same time the paper wants to contribute to understand the response of algae to metal pollution in terms of redox potential related to their biological activities.

The monitoring mechanism is based on the two fundamental functions performed by microalgae for their survival: photosynthesis and breathing. These natural processes are negatively influenced by the presence of the heavy metal and their progress has been monitored through measures of redox potential.

The photosynthesis reaction involves the consumption of carbon dioxide and the production of oxygen:



while because of the breathing reaction oxygen is consumed:



The Nernst equation (1) used to calculate the redox potential explains why during the photosynthesis we have an increase of redox potential due to the increase of the concentration of oxygen, while we

have the opposite case during the breathing, the redox potential decreases due to the decrease of the oxygen concentration:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \log \frac{P_{\text{O}_2} \cdot (\text{H}^+)^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

Materials and methods

Cultivation of the algal species

In 1 L glass cylindrical bottles (Fig. 1), the cultures of the microalgae of the genus *Scenedesmus* were carried out with mineral water Saguaro, specially chosen because it contained the main feeding species in amounts suitable for the proliferation and survival of the algae. The culture bottle is equipped with an aquarium aerator, Newair Aquarium Systems, which allows a homogeneous stirring of the entire solution. The bottle is placed on a magnetic stirrer activated when the microalgae begin to deposit on the bottom of the bottle. OSRAM Ultra-Vitalux 300W sun lamps were used to illuminate the algal culture in the bottle.

When it was necessary to make a new algal culture in an empty bottle, 500 mL of algal solution from a previous culture, 1500 mL of Saguaro water and 1 mL of Bayfolan universal fertilizer from Bayer Garden were mixed together. Before inserting the aerator tube into the solution, it was washed with aqueous solution containing 1:10 hypochlorite for one day and then dried.

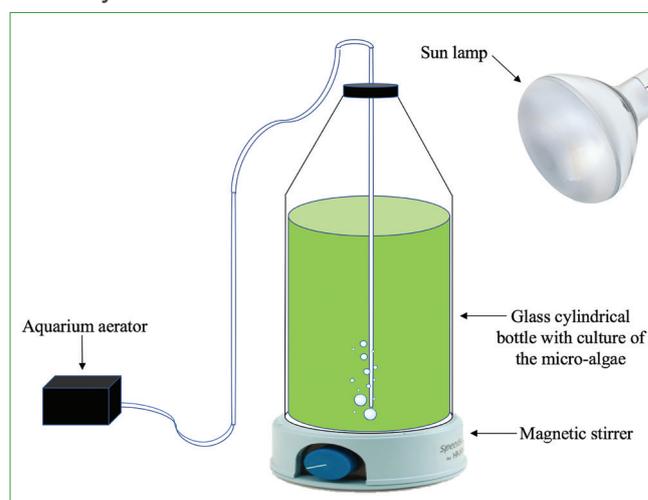


Fig. 1 - Equipment for algal cultivation

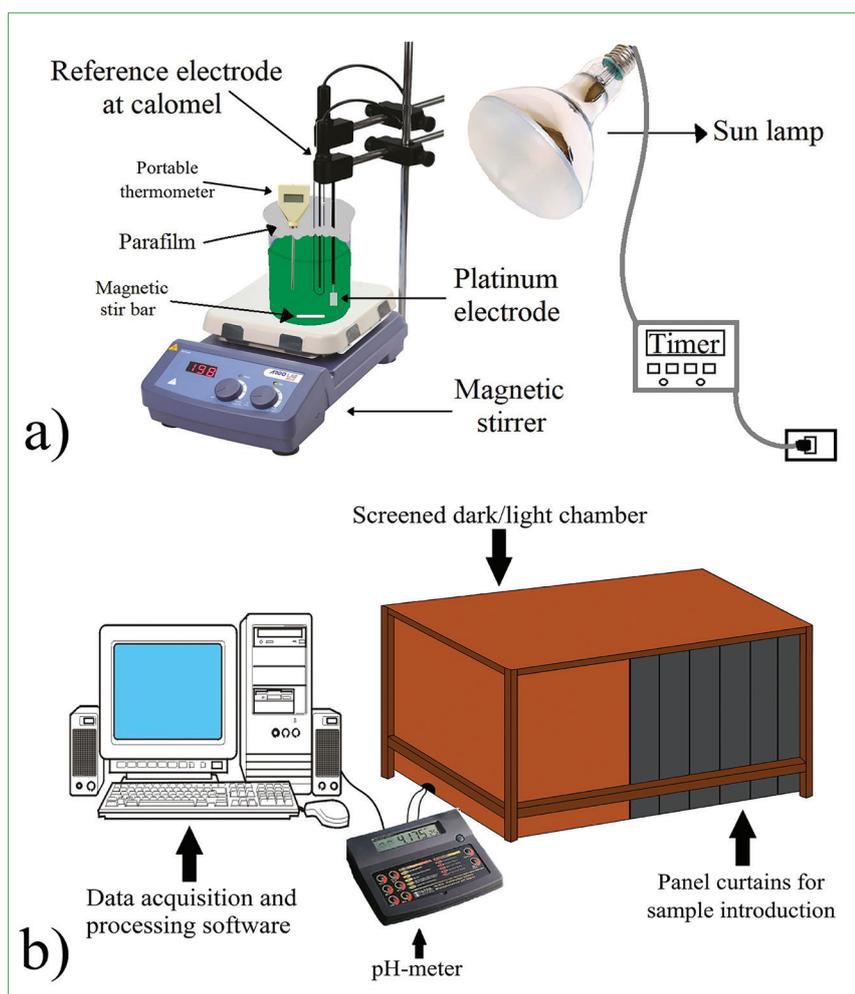


Fig. 2 - a) Components of the experimental system inside the chamber; b) equipment for monitoring and recording

Experimental equipment

Fig. 2 shows the system for making the experiments repeatable: 200 mL of algal aqueous solution are contained in a 250 mL beaker, closed with Parafilm. Throughout the duration of the experiment, the solution is magnetically stirred at a speed of 250 rpm sufficient to keep the algae well in suspension.

The Osram Ultra-Vitalux lamp, which simulates sunlight, is connected to a digital timer programmed to alternate on/off power, subjecting the microalgae to dark/light cycles of 5 mins each.

The instrumentation is enclosed in a chamber consisting of plywood walls held together by wooden boards, to the right of which there is a

black plastic window. The chamber prevents the outside light from penetrating inside and reaching the algal solution.

The reference calomel electrode and the working electrode, a platinum plate, are connected to the Microprocessor pH meter model 223 of Hanna Instruments, which in turn is connected via a serial cable to a PC, where the HI 92000 software receives and records the redox potential values read by the instrument every minute for 120 minutes. The temperature of the solution was monitored by a Hanna Instruments portable thermometer. While the pH was measured only for the algal solution without pollutants (blank), the addition of the pollutants does not significantly change pH of the algal solution.

Chemicals

The characteristics of the selected heavy metal salts and the amounts used to prepare 0.1 M solutions are listed in Tab. 1.

We have chosen to use nitrates for their high solubility.

20 minutes after the beginning of the data acquisition, 20 mL of polluting solution containing the heavy metal are added to the beaker containing 200 mL of algal solution, by means of a 20 mL BD Plastipak syringe puncturing the Parafilm. Each experiment was carried out in triplicates; the curves presented in the next paragraph are obtained from the average values.

The selected concentration of polluting compounds does not fall within the range of environmental interest (1-10 μM) or clinical (0.01-1 μM). It was chosen specifically higher because the aim in this work is to verify if there was a significant response from the microalgae to the presence of the pollutant. Lower concentrations will be investigated successively.

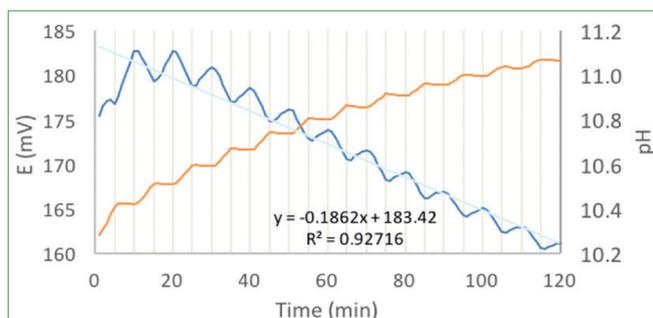
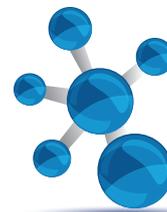


Fig. 3 - Redox potential and pH curves of algal solution

Results and discussion

Algal solution

The two metabolic processes of the algae, photosynthesis and breathing, should produce and respectively consume a stoichiometric amount of O_2 and CO_2 , so their alternated values should be constant unless there is a stop or a decrease of one or both the two processes. During the photosynthetic process, the redox potential curve increases, O_2 is produced and CO_2 consumed, while breathing has the opposite behaviour. The trend of redox potential of the algal solution, Fig. 3, decreases, with a slope of -0.19, over time meaning that algae consume more O_2 than they can produce. The standard deviation increases with the increase of the experiment time, excluding the first 15 minutes during which the electrode goes to equilibrium. In the algal solution, it passes from a minimum of 2.4 mV to a maximum of 20.1 mV. Being a biological system, algae due to unknown factors can respond differently so repetitions are unavoidable.

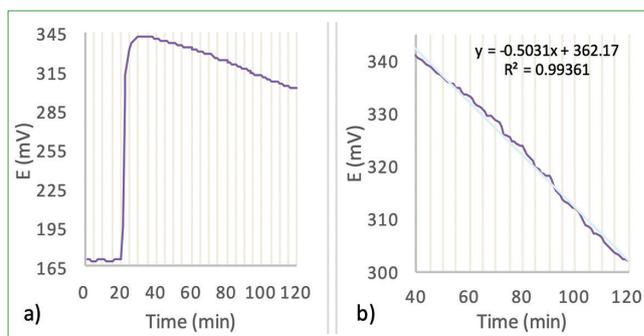


Fig. 4 - a) Variation of the redox potential during the addition of chromium nitrate. b) Segment investigated after electrode stabilization

The temperature of the solution increases of up 2 °C, due to the heat emitted by the lamp. The same increase occurs in all the other experiments. Due to this low variation the temperature term in Nernst equation was not considered.

Chromium nitrate

Fig. 4a shows the trend of the redox potential curve of the entire experiment with chromium nitrate; while Fig. 4b shows the trend of the redox potential after the sudden increase due to the addition of the pollutant.

From 1st minute to 20th the trend is similar to that of the algal solution, with positive and negative peaks due to the switching on and off of the lamp and indicating the normal metabolic activities of photosynthesis and breathing.

When the pollutant solution is added, the redox potential increases for 12 minutes, passing from

Chemicals	Molar Mass (mg/mol)	Purity (%)	Producer	Solubility (g/L at 20 °C)	Weighted quantity (g)	Hazard Statements
$Cr(NO_3)_3$	400.15	>97	FLUKA	810	8.003	H315, H317, H319, H332, H335, H511
$Pb(NO_3)_2$	331.20	99.5	Carlo Erba	525	6.624	H302, H317, H318, H332, H351, H360, H372, H373, H400, H410
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308.47	>99	FLUKA	1100	6.169	H301, H302, H312, H330, H332, H340, H350, H360, H372, H400, H410

Tab. 1 - List of characteristics of the compounds used to prepare 200 mL polluting solutions

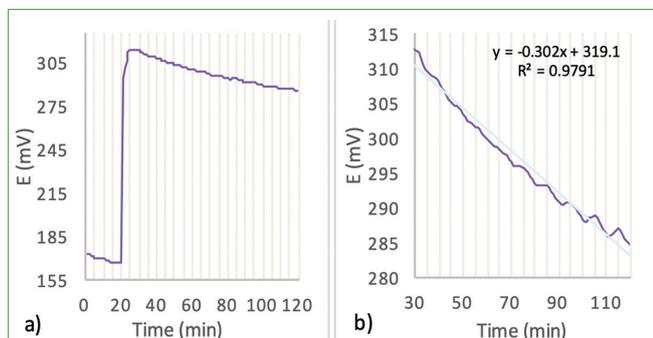


Fig. 5 - a) Variation of the redox potential during the addition of lead nitrate. b) Segment investigated after electrode stabilization

the value 170.7 ± 7.6 mV to 341.9 ± 24.1 mV, thus increasing by 171.2 mV. The higher values of standard deviation are present in this part of the experiment because the pollutant strongly destabilizes the algal solution that requires a time, different depending on the nature and concentration of the pollutant its, to re-establish itself.

From 32nd to 40th minute there are no significant variations. Beyond this minute the redox potential decreases almost linearly, (Fig. 5b) only after the 75th minute it starts again to show a hint of sinusoidal trend with positive and negative peaks although much flattened. In this part of the trend the reduction of redox potential compared to that of the blank is faster due alternatively to a greater activation of the breathing process or to inhibition of the photosynthetic process.

The difference between the blank and the presence of chromium nitrate is also detected by the slope of the two curves, respectively -0.19 and -0.50. The increased negative slope indicates that the heavy metal produces an imbalance of the two metabolic processes of the algal system.

Lead nitrate

Fig. 5a shows the trend of the redox potential over the entire duration of the experiment, while Fig. 5b shows its decrease after the jump due to the addition of the lead nitrate solution.

As in the previous case, during the first 20 minutes a sinusoidal trend similar to that one of the blank is observed. Once the polluting solution has been added from the 20th minute to the 25th the re-

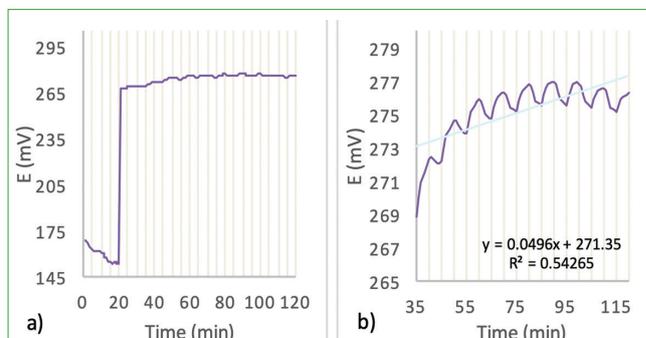


Fig. 6 - a) Variation of the redox potential during the addition of cadmium nitrate. b) Segment investigated after electrode stabilization

dox potential passes from 167.0 ± 5.2 to 313.1 ± 4.8 mV, with an increase of 146.1 mV. Subsequently there are no significant changes until 28 minutes, beyond which the redox potential decreases. In this last stretch from the 71st minute the sinusoidal trend begins to be re-established so that at the end of the experiment it is restored but the balance between the breathing and photosynthesis is compromised with respect to its value. The slope of the curve is more negative than that one of the blank, respectively -0.30 and -0.19, therefore the addition of lead nitrate can be alternatively hypothesized has favouring the breathing process or hindering the photosynthesis.

With respect to chromium nitrate, in this case a shorter time is needed to the electrode to be stabilized once the pollutant has been added, as well as a lower jump is observed.

Cadmium nitrate

Fig. 6a shows the trend of the redox potential during the entire duration of the experiment, while Fig. 6b shows the part of the curve after the potential jump due to the addition of the cadmium nitrate polluting solution.

From the 1st to the 20th minute the trend is the same observed in the previous cases. With the addition of the pollutant solution, in just one minute a potential jump from 154.0 ± 4.1 mV to 267.2 ± 2.0 mV, varying by 113.2 mV occurs. From 21st minute to 35th there are no significant variations. Over the 35th minute the sinusoidal pattern stabilizes with well-defined positive and negative peaks and the

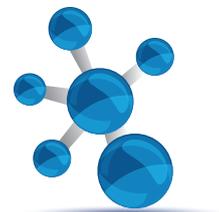


Fig. 7 - Algal aggregation of contrast to the toxicity of cadmium nitrate

redox potential increases till to 70 minutes, from 268.9 ± 5.4 to 276.4 ± 5.7 mV, beyond which the sinusoidal trend remains constant without unbalance of the two processes, in a range of values between 277.0 (positive peak, lamp on) and 275.1 (negative peak, lamp off).

In this case, given the nature of the trend, the slope is slightly positive, 0.05 and this important difference compared to the blank and to the experiments with chromium nitrate and lead nitrate is not the only one. It is important to underline that the potential jump, in this case is very rapid, but lower compared to the addition of the other pollutants. In addition, the sinusoidal pattern reap-

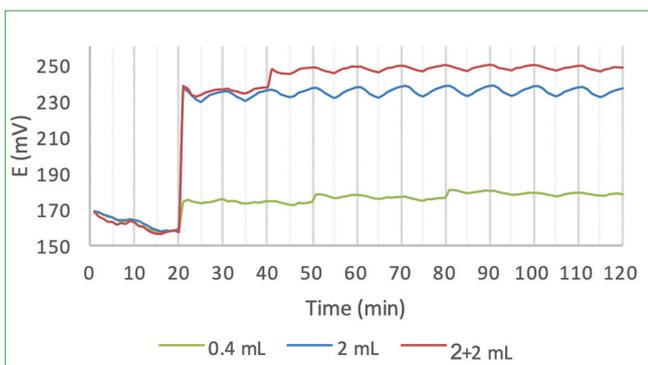


Fig. 8 - Variation of the redox potential during the addition of 0.4, 2 and 4 mL of chromium nitrate

pears in a well-defined manner well in advance: 15 minutes for cadmium nitrate, 71 minutes for lead nitrate and 75 minutes (although hinted and difficult to be observed for chromium nitrate).

All these differences of cadmium nitrate, which apparently would conflict with its toxic nature due to heavy metal, are explained by a behaviour of the microalgae *Scenedesmus* observed only during experiments with this chemical compound (Fig. 7). When microalgae were added to the polluting solution, they produced a protein substance that allowed them to be aggregated counteracting in a unitary way the pollutant toxicity. Due to this effect, the necessary response for survival, cadmium nitrate should be considered the most polluting among the tested three salts. The aggregation has thus improved the process of photosynthesis by balancing it with that one of breathing.

To confirm the importance of this phenomenon, further tests were carried out by modifying the volume of polluting solution added to the algal solution.

Fig. 8 shows the trends of the redox potential at the addition of the pollutant after 20 minutes, only in the third case (red curve) after another 20 minutes a further addition of the polluting solution was carried out.

The addition of 0.4 mL produced a jump of potential, lasting one minute, of 15.6 mV while in the two cases where 2 mL were added, the jump, still lasted one minute, is of 78.0 and 80.5 mV. These last two values confirm the possibility of connecting the amplitude of the jump to the amount of

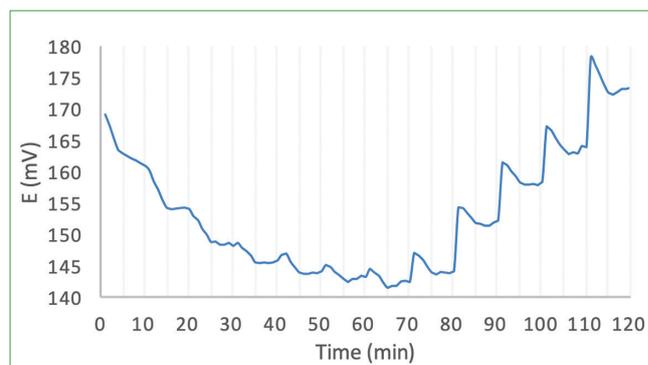


Fig. 9 - Variation of redox potential during the addition of polluting solution

pollutant. The second addition of pollutant (red curve) at the 40th minute produced a jump of 10.1 mV, lower than the first addition because the electrode is already in equilibrium with the polluting solution. In all the three experiments the sinusoidal trend is similar to observed with the addition of 20 mL of pollutant; this indicates that already at low concentration of cadmium nitrate the microalgae respond to counteract it.

By trying to add increasing volumes up to 20 mL in the same algal solution, a descending trend was initially observed (Fig. 9) followed by a rising behaviour. The addition of 0.2 mL after 20 minutes from the beginning of the experiment has no effect on the trend, while additions from the 30th to the 60th minute lead to a reduction of the negative slope and a flattening of the peaks. The potential jumps are not present for the small quantities added as the electrodes stabilize rapidly. Since the addition of the 70th minute, in which the total amount of polluted solution is 4 mL, the trend starts with a positive slope, further confirming the protective response activity performed by microalgae for their survival.

Conclusions

Given the results obtained, it is possible to state that microalgae of the genus *Scenedesmus* can act as a good bioindicator for the presence of heavy metals in an aquatic environment. Comparing the characteristics of redox potential trends (potential jump, sinusoidal recurrence time and slope) it was possible to evaluate the toxicity to algae from the three tested pollutants: cadmium nitrate is the most toxic as it is the only case in which the algae respond to the stressful condition by aggregating. The cadmium nitrate follows in which the sinusoidal trend is only hinted and finally the lead nitrate for which in the middle of the experiment the sinusoidal pattern reappears. However, the slope indicates that the presence of the toxic substance changes the normal metabolic processes of photosynthesis and breathing.

The advantage of using microalgae as bioindicators is that they are simple to be cultivated and to grow and easy to be managed, do not require

large containers for cultivation and transport and are species easily found in sea, rivers and lakes.

REFERENCES

- [1] K. Jayaswal *et al.*, Water Pollution, Human Health and Remediation, in *Water Remediation. Energy, Environment, and Sustainability*, S. Bhattacharya *et al.* (Eds.), Springer, Singapore, 2017.
- [2] F. Fuentes-Gandara, J. Pinedo-Hernández *et al.*, *Environ Geochem Health*, 2018, **40**(1), 229.
- [3] P. Kong, X. Cheng *et al.*, *Water*, 2018, **10**(73).
- [4] A.T. Jan, M. Azam *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, **16**(12), 29592.
- [5] WHO Europe, ENHIS, Exposure of children to chemical hazards in food. World Health Organization, Scherfigsvej 8, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark, http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/97042/4.4.-Exposure-of-children-to-chemical-hazards-in-food-EDITED_layouted.pdf
- [6] V. Kokkali, W. van Delft, *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, **61**, 133.
- [7] A. Tsopela, A. Lale *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, **61**, 290.
- [8] B.N. Tripathi, S.K. Mehta *et al.*, *Chemosphere*, 2006, **62**, 538.
- [9] E. Dell'Aglio, F. Cosentino, L. Campanella, *J. Anal. Pharm. Res.*, 2017, **6**(5).

Potenziale redox per monitorare la risposta dello stress delle alghe all'inquinamento da metalli pesanti

Gli indicatori ecologici possono essere utilizzati per fornire un rapido segnale di allerta dei cambiamenti ambientali. Le alghe possono essere applicate al biomonitoraggio dell'inquinamento marino e fluviale a causa dell'alterazione delle due attività metaboliche prevalenti: la respirazione e la fotosintesi. Misurando il potenziale redox, abbiamo valutato lo stress nel sistema algale (genere *Scenedesmus*) dovuto alla presenza di metalli pesanti: piombo, cadmio e cromo.



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT



ALESSANDRO F. GUALTIERI^{A*}, G. DIEGO GATTA^B,

ROSSELLA ARLETTI^C, GILBERTO ARTIOLI^D, PAOLO BALLIRANO^E, GIUSEPPE CRUCIANI^F,

ANTONIETTA GUAGLIARDI^G, DANIELE MALFERRARI^A, NORBERTO MASCIOCCHI^H, PAOLO SCARDI^I

^ADIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E GEOLOGICHE, UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

^BDIPARTIMENTO SCIENZE DELLA TERRA, UNIVERSITÀ DI MILANO

^CDIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA, UNIVERSITÀ DI TORINO

^DDIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE E CIRCE CENTRE, UNIVERSITÀ DI PADOVA

^EDIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA, SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

^FDIPARTIMENTO DI FISICA E SCIENZE DELLA TERRA, UNIVERSITÀ DI FERRARA

^GISTITUTO DI CRISTALLOGRAFIA, CNR, & TO.SCA.LAB., C/O UNIVERSITÀ DELL'INSUBRIA, COMO

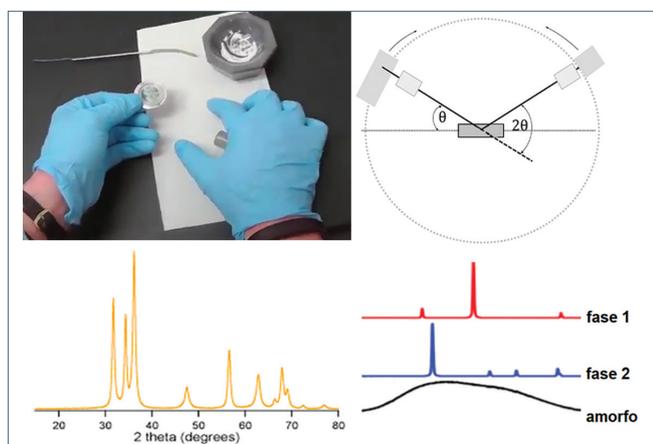
^HDIPARTIMENTO DI SCIENZE E ALTA TECNOLOGIA & TO.SCA.LAB., UNIVERSITÀ DELL'INSUBRIA, COMO

^IDIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E MECCANICA, UNIVERSITÀ DI TRENTO

*ALESSANDRO.GUALTIERI@UNIMORE.IT

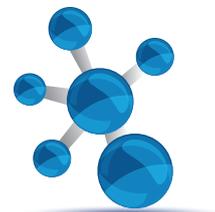
ANALISI DI FASE QUANTITATIVA MEDIANTE METODO RIETVELD: VERSO UN PROTOCOLLO DI VERIFICA DI AUTENTICITÀ E QUALITÀ DEI REFERTI

L'analisi quantitativa tramite diffrazione di raggi X con il metodo di Rietveld è uno degli strumenti analitici più utilizzati. Nel presente lavoro vengono illustrati gli elementi fondamentali che un referto di analisi quantitativa con il metodo Rietveld dovrebbe riportare, nonché alcune indicazioni operative a cui un protocollo sperimentale dovrebbe ispirarsi, per consentire un'obiettiva valutazione dell'autenticità e del rigore della procedura applicata.



Introduzione

Il metodo Rietveld, che ha più di 50 anni [1], è nato per eseguire l'analisi strutturale di composti cristallini in polvere mediante diffrazione da neutroni. A partire dalla seconda metà degli anni Ottanta è stato utilizzato anche per l'analisi di fase quantitativa [2] e, successivamente, per l'analisi microstrutturale (vedasi, ad es. [3]) mediante diffrazione da raggi X. L'analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld [4-8] è diventata oggi uno strumento indispensabile per la caratterizzazione di materiali sia naturali che sintetici, nella definizione delle loro proprietà e indicazione delle destinazioni d'uso. L'analisi di fase



quantitativa può essere effettuata sia su sistemi multifase completamente cristallini che su sistemi “misti”, contenenti cioè sia fasi cristalline che fase amorfa ai raggi X. In alcuni sistemi, come i prodotti ceramici tradizionali, quali il grès porcellanato e i semilavorati (fritte e smalti) usati per la loro produzione, la fase amorfa (solitamente vetro alcalino) è nettamente prevalente. Pertanto, l'applicazione del metodo Rietveld è di basilare importanza per comprendere le proprietà tecnologiche di questi materiali [9]. Esistono numerosi esempi di impiego del metodo Rietveld in campo applicativo e industriale che non abbiamo la pretesa di esporre in modo esaustivo in questo contributo. Tuttavia, la selezione di seguito riportata copre un rilevante numero di settori e rappresenta una solida base di partenza per coloro che intendono approfondire l'argomento: Argille [10]; Beni culturali [11, 12]; Ceramiche avanzate [13]; Ceramiche tradizionali e vetro-ceramiche [9, 14]; Leganti cementizi [15-18]; Materiali fotocatalitici [19]; Metalli [20]; Prodotti farmaceutici [21, 22]; Rocce piroclastiche zeolitizzate [23, 24].

Numerosi laboratori dell'accademia, dell'industria e di altri segmenti del mondo professionale sono oggi in grado di offrire analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld. Nonostante esistano norme specifiche per l'analisi in diffrazione di polveri di raggi X [25-27], al momento non sono disponibili protocolli di verifica, universalmente accettati, dell'autenticità e della qualità del referto di analisi di fase quantitativa ottenuto.

In attesa di una procedura di accreditamento degli operatori a livello nazionale o sovranazionale, con questo lavoro intendiamo colmare parzialmente questa lacuna, descrivendo gli elementi fondamentali che un referto di analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld dovrebbe riportare, nonché alcune indicazioni operative a cui un buon protocollo sperimentale dovrebbe ispirarsi, per permettere sia la valutazione dell'autenticità della procedura applicata sia l'attendibilità del risultato ottenuto.

Descrizione dei parametri analitici

Il referto di analisi di fase quantitativa ottenuta con il metodo Rietveld deve sempre specificare:

1) se sia stato utilizzato uno standard interno: in tale caso è necessario indicarne l'origine, la natura, l'e-

ventuale certificazione e la quantità in peso aggiunta al campione (in ogni caso si assume che sia lo standard che il campione originale siano stati adeguatamente macinati e omogenizzati, dopo blando essiccamento volto alla rimozione dell'umidità di adsorbimento superficiale; le condizioni di essiccazione e macinazione devono essere fedelmente riportate);

2) l'indicazione della geometria (riflessione o trasmissione), del tipo di portacampione utilizzato, delle “ottiche” (es. fenditure fisse o variabili, eventuale uso di “specchio” focalizzante, monocromatore o filtro su fascio incidente o diffratto) e del tipo di rivelatore (es. puntuale, lineare o areale) relativamente allo strumento utilizzato;

3) l'indicazione della radiazione e della(e) lunghezza(e) d'onda utilizzata(e);

4) le condizioni di misura, e, in particolare, l'intervallo di misura, il passo di scansione e il tempo di acquisizione per passo; si consiglia inoltre di coprire l'intero intervallo 3-80°2 θ per una raccolta dati “standardizzata”, se viene utilizzata la radiazione X Cu-K α ;

5) la modalità di caricamento del campione utilizzato (sulla bassetta portacampione dall'alto, laterale o dal retro) e se sia stata usata la rotazione del campione durante la raccolta dati o qualche altro metodo per minimizzare gli effetti dovuti all'orientazione preferenziale dei cristalliti; per la geometria in trasmissione con capillare vanno indicati il diametro del capillare e la sua natura (vetro, quarzo, kapton, ecc.);

6) se sono state implementate correzioni specifiche in fase di trattamento preliminare dei dati (es. “smoothing” o “K α_2 stripping”);

7) l'indicazione del programma utilizzato per l'affinamento Rietveld;

8) l'indicazione dei modelli strutturali utilizzati per la procedura (riferimento di letteratura o banca dati usata e codice della fase) e della lista di parametri sottoposti ad eventuale affinamento, con particolare riferimento ai parametri di spostamento quadratico medio degli atomi rispetto al loro centro di inerzia ed ai parametri della cella unitaria (tenendo conto che l'affinamento dei modelli strutturali in un sistema multifase può generare effetti non sempre controllabili per una analisi di fase quantitativa);

9) l'indicazione dell'eventuale uso di modelli per la correzione dell'orientazione preferenziale (es. March-Dollase o armoniche sferiche);

10) i fattori di accordo ottenuti dalla procedura di minimi quadrati [28], come per esempio riportato nello Schema 1, ove $w_i=1/y_{o,i}$ oppure $1/\sigma^2(y_{o,i})$; $y_{o,i}$ = punto i -esimo del diffrattogramma osservato; $y_{c,i}$ = punto i -esimo del diffrattogramma calcolato;

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{o,i} - y_{c,i}|}{\sum_i y_{o,i}} \quad \text{R profilo (R-pattern o } R_p)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad \text{R profilo pesato (R-weighted-pattern o } R_{wp})$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (\text{Goodness of fit})$$

Schema 1

11) il risultato grafico della modellazione Rietveld di una porzione rappresentativa del diffrattogramma osservato (che contenga almeno un riflesso principale di ogni fase cristallina del sistema analizzato), con la traccia del diffrattogramma calcolato, la curva del fondo (*background*) calcolato (in particolare in presenza di una fase amorfa), la curva delle differenze e gli indicatori grafici relativi alle posizioni dei riflessi generati dalle fasi cristalline presenti nel sistema. La Fig. 1 riporta, a titolo di esempio, il risultato grafico della modellazione Rietveld ottenuto con il programma GSAS [29] e l'interfaccia grafica EXP-GUI [30]. Il tracciato a croci colorate in rosso rappresenta il profilo osservato, la linea continua di colore verde rappresenta il profilo calcolato e quella rosa (in basso) la curva delle differenze (tra i punti del profilo osservato e quelli del profilo calcolato). Inoltre,

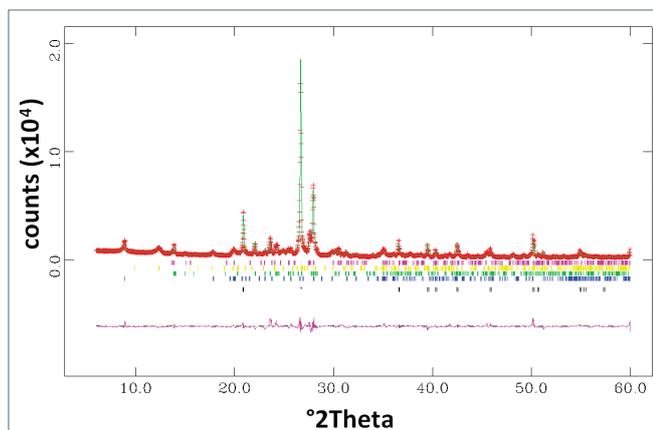


Fig. 1 - Esempio di risultato grafico dell'analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld di una materia prima naturale (spiegazione dettagliata nel testo). In ascissa vi è l'angolo 2-theta di Bragg e in ordinata l'intensità (in numero di conteggi registrati dal rivelatore); radiazione utilizzata: Cu-K α

sono riportati, con colorazioni diverse, gli indicatori grafici relativi alle posizioni dei riflessi generati dalle fasi cristalline presenti nel sistema naturale analizzato (dal basso: quarzo, illite, plagioclasio, caolinite e microclino). Il grafico potrebbe essere anche dato in scala logaritmica, per evidenziare le porzioni a bassa intensità (o ad alto angolo);

12) la tabella dei risultati con l'incertezza associata alla stima quantitativa per ogni fase del sistema (generalmente tra parentesi dopo il valore quantitativo). A titolo di esempio, un modello di referto analitico di analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld è scaricabile dal sito: http://fibers.unimore.it/?page_id=877

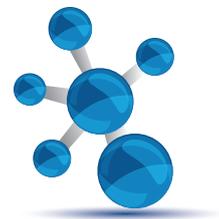
Dal punto di vista operativo, è inoltre opportuno che l'operatore verifichi l'assenza di correlazioni numericamente significative tra i vari parametri affinati, che potrebbero influenzare la stima corretta della frazione in peso delle fasi presenti. Dovessero insorgere correlazioni sistematiche, si consiglia di limitare il numero dei parametri variabili, imponendo vincoli fisici a quelli che possono essere considerati noti, o "certificabili" in maniera indipendente.

Le informazioni riportate nei punti 1-12, possono essere integrate con l'indicazione di eventuali correzioni per effetti di rugosità superficiale (geometria in riflessione) o di attenuazione/assorbimento del fascio (geometria in trasmissione).

Va inoltre rimarcato che, con un moderno diffrattometro e con un adeguato tempo di conteggio, il rapporto segnale/rumore dovrebbe essere sufficientemente alto da garantire la quantificazione di componenti cristalline fino a valori prossimi allo 0,5-1% in peso. Per ottenere stime quantitative accurate, è buona norma ripetere le misure, possibilmente ripreparando il campione in modi diversi. Spesso una somma di misure è un modo semplice per ridurre (o persino eliminare) problemi di bassa statistica di conteggio, *graininess* [31] e orientazione preferenziale.

Infine, per evitare la quantificazione fittizia di fasi con riflessi che si confondono con il *background*, sarebbe auspicabile fornire per ogni fase la dimensione media dei cristalliti.

Quanto descritto in questo breve contributo, che non deve essere considerato né vincolante né obbligatorio, vuole aprire la strada verso la formulazione di un protocollo più generale, che comprenda anche un'estensione all'analisi di composti di natura diversa come quelli molecolari (per lo più di natura



organica) che necessitano di correzioni e forme di controllo diverse, come ad es. correzioni per trasparenza, correzioni di *beam overspill* [32] a basso angolo e altre.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.M. Rietveld, *Acta Crystallographica*, 1966, **35**, A228.
- [2] D.L. Bish, S.A. Howard, *Journal of Applied Crystallography*, 1988, **21**(2), 86.
- [3] H. Dutta, P. Sahu *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **77**(1), 153.
- [4] A. Altomare, C. Cuocci *et al.*, Methods of crystallography: powder X-ray diffraction, *EMU Notes in Mineralogy*, 2017, Vol. 19, Chapter 2, 79-138 (DOI: **1180/EMU-notes.19.2**).
- [5] D.L. Bish, J.E. Post, *American Mineralogist*, 1993, **78**(9-10), 932.
- [6] A.F. Gualtieri, *Journal of Applied Crystallography*, 2000, **33**(2), 267.
- [7] R.J. Hill, C.J. Howard, *Journal of Applied Crystallography*, 1987, **20**(6), 467.
- [8] R.A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, 1995.
- [9] A.F. Gualtieri, V. Riva *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, 2014, **47**(3), 835.
- [10] K. Ufer, H. Stanjek *et al.*, *Clays and Clay Minerals*, 2008, **56**(2), 272.
- [11] S. Siano, W. Kockelmann *et al.*, *Applied Physics A*, 2002, **74**(1), s1139.
- [12] P. Ballirano, A. Maras, *American Mineralogist*, 2006, **91**(7), 997.
- [13] M. Leoni, R.L. Jones, P. Scardi, *Surface and coatings technology*, 1998, **108**, 107.
- [14] L. Lutterotti, R. Ceccato *et al.*, Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method. Materials Science Forum, Aedermannsdorf (CH), Trans Tech Publications, 1998, **278**(281), 87.
- [15] A.G. De La Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34**(2), 196.
- [16] A.G. De La Torre, M.A.G. Aranda, *Journal of Applied Crystallography*, 2003, **36**(5), 1169.
- [17] A.F. Gualtieri, A. Viani, C. Montanari, *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**(2), 401.
- [18] L. Valentini, M.C. Dalconi *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, 2011, **44**(2), 272.
- [19] D.M. Tobaldi, R.C. Pullar *et al.*, *Materials Letters*, 2014, **122**, 345.
- [20] Y. Zhou, W. Song *et al.*, *Materials Letters*, 2012, **67**(1), 177.
- [21] S.S. Iyengar, N.V. Phadnis, R. Suryanarayanan, *Powder Diffraction*, 2001, **16**(1), 20.
- [22] V. Colombo, N. Masciocchi, G. Palmisano, *Journal of pharmaceutical sciences*, 2014, **103**(11), 3641.
- [23] A.F. Gualtieri, *Powder diffraction*, 1996, **11**(2), 97.
- [24] R. Snellings, L. Machiels *et al.*, *Geologica Belgica*, 2010, **13**(3), 183.
- [25] UNI EN 13925-1:2006 - Prove non distruttive - Diffrazione a raggi X dai materiali policristallini e amorfi - Parte 1: Principi generali.
- [26] UNI EN 13925-2:2006 - Prove non distruttive - Diffrazione a raggi X dai materiali policristallini e amorfi - Parte 2: Procedure.
- [27] UNI EN 13925-3:2005 - Prove non distruttive - Diffrazione a raggi X dai materiali policristallini e amorfi - Parte 3: Strumenti.
- [28] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, 1999, **32**(1), 36.
- [29] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, GSAS, General Structure Analysis System, Report LAUR, 1994, 86.
- [30] B.H. Toby, *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34**(2), 210.
- [31] R.E. Dinnebier, S.L. Billinge, Powder Diffraction. Theory and Practice, Cambridge (UK), RSC Publishing, 2008, 604 pp.
- [32] C.E. Matulis, J.C. Taylor, *Powder Diffraction*, 1992, **7**(12), 89.

Quantitative Phase Analysis with the Rietveld Method: towards a Protocol of Validation of the Reliability and Quality of the Reported Results

Today, quantitative phase analysis (QPA) by X-ray powder diffraction with the Rietveld method is one of the most widely used analytical tools. Here, the data that a report of the results of a QPA with the Rietveld method should contain, together with some operational indications that the experimental protocol should follow, are described in view of an objective assessment of the reliability and consistency of the applied procedure.



PAOLO MELCHIORRE

INSTITUTE OF CHEMICAL RESEARCH OF CATALONIA (ICIQ) - TARRAGONA (S)

PMELCHIORRE@ICIQ.ES

[HTTP://WWW.ICIQ.ORG/RESEARCH/RESEARCH_GROUP/PROF-PAOLO-MELCHIORRE](http://www.iciq.org/research/research_group/prof-paolo-melchiorre)

FOTOCHEMICA DELL'ORGANOCATALISI

L'organocatalisi utilizza semplici molecole chirali per catalizzare processi polari in maniera altamente stereocontrollata. Negli ultimi anni, la combinazione con la fotochimica ha permesso di espandere l'applicabilità dell'organocatalisi a processi asimmetrici nello stato eccitato e basati sulla reattività di intermedi radicalici.

L'abilità di preparare molecole chirali controllandone la struttura tridimensionale è un obiettivo primario per i chimici sintetici. L'organocatalisi offre una moderna ed efficiente strategia per raggiungere lo scopo [1]. Questo approccio, sviluppatosi negli ultimi vent'anni, utilizza semplici molecole organiche chirali per catalizzare processi altamente stereocontrollati. L'organocatalisi ha attratto l'interesse dei chimici per diversi motivi:

- i) impiega catalizzatori organici generalmente meno costosi dei sistemi basati sui metalli;
- ii) limita le problematiche connesse alla presenza di potenziali residui tossici nei prodotti di reazione;
- iii) richiede condizioni di reazione meno controllate, il che evita la necessità di particolari strumentazioni, assicurando una maggiore riproducibilità dei processi.

Questi fattori hanno reso l'organocatalisi una linea di ricerca economicamente e sperimentalmente accessibile, fornendo una sorta di approccio "democratico" rispetto alla più costosa catalisi metallica. Questi aspetti contribuiscono a razionalizzare il grande fermento che ha caratterizzato la ricerca accademica (ed in una certa misura anche industriale) [2] nel campo dell'organocatalisi, e che ha determinato lo sviluppo di molti processi stereocontrollati. Inizialmente, l'organocatalisi è stata applicata esclusivamente a processi ionici nello stato elettronico fondamentale, caratterizzati dalla reattività di intermedi di reazione polari (nucleofili ed elettrofili, carbanioni e cationi). Da un lato, l'elevato grado di sviluppo ed innovazione ben presto raggiunto ha

sancito l'utilità di questa strategia. D'altro canto, ha anche instillato la percezione nella comunità sintetica che l'impulso propulsivo e innovativo dell'organocatalisi fosse ormai sopito. Questa situazione è radicalmente cambiata quando l'organocatalisi è stata combinata con la fotochimica. La sinergia di queste due strategie sintetiche ha permesso di espandere il potenziale dell'organocatalisi a processi nello stato elettronico eccitato e basati sulla reattività di intermedi radicalici (Fig. 1) [3].

Questo articolo descrive succintamente le nuove reattività e possibilità sintetiche scaturite da questa combinazione. In particolare, mi soffermerò sui processi sviluppati negli ultimi anni nei miei laboratori di ricerca all'ICIQ, the Institute of Chemical Research of Catalonia - Tarragona, Spagna.

La fotochimica studia i processi indotti dall'interazione della luce con i substrati, incluse le molecole organiche [4]. La chimica italiana è storicamente congiunta alla fotochimica, sin dai tempi di Giaco-

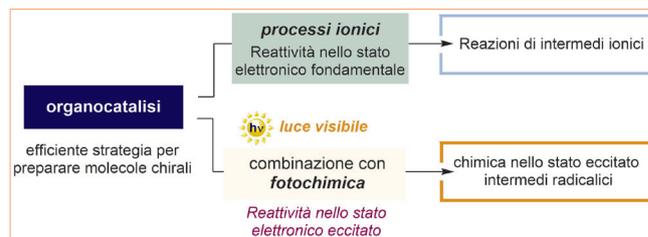
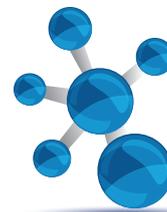


Fig. 1 - L'organocatalisi classica consente la sintesi stereocontrollata di molecole chirali utilizzando classici percorsi di reazione polari nello stato elettronico fondamentale. Recentemente, la combinazione con la fotochimica ha permesso di sviluppare processi enantioselettivi nello stato eccitato ed utilizzare reattività radicaliche

Il prof. Paolo Melchiorre è risultato vincitore del Premio Giorgio Modena 2019 assegnato dalla Divisione di Chimica Organica della SCI.



mo Ciamician [5] ed Emanuele Paternò [6], veri pionieri della sintesi con la luce, arrivando ai contemporanei Vincenzo Balzani [7] ed Angelo Albini [8]. Gli studi di questi scienziati, insieme a quelli della comunità internazionale, hanno svelato l'aspetto saliente della fotochimica: una molecola, dopo eccitazione dovuta ad assorbimento di un fotone di luce, si comporta chimicamente in maniera completamente differente rispetto alla sua progenitrice nello stato elettronico fondamentale. Una molecola che raggiunge uno stato elettronico eccitato acquisisce nuove proprietà fisiche: ad esempio diventa, allo stesso tempo, sia un miglior ossidante sia un miglior riducente che nello stato fondamentale. Una molecola eccitata dalla luce può anche accedere ad una reattività altrimenti preclusa: questo accade perché la molecola ottiene dal fotone l'energia di attivazione necessaria per consentire un percorso di reazione altrimenti inaccessibile.

L'idea che ha ispirato la mia ricerca negli anni recenti si è basata proprio sulle nuove proprietà acquisite da una molecola quando accede allo stato eccitato. Nello specifico, il mio gruppo di ricerca ha esplorato l'interazione della luce visibile con intermedi organocatalitici chirali, che erano stati precedentemente utilizzati con successo in reazioni ioniche. Lo scopo è stato quello di capire se l'eccitazione potesse indurre reattività e caratteristiche fisiche tali da permettere lo sviluppo di processi

stereocontrollati non permessi attraverso i classici percorsi reattivi nello stato fondamentale [4]. Questi studi, che sono stati finanziati da progetti europei [9], hanno consentito di svelare la rigogliosa fotochimica dell'organocatalisi.

Inizialmente abbiamo studiato la reattività delle enammine **A** (Fig. 2a). Queste sono intermedi transienti generati dalla condensazione di un catalizzatore amminico chirale **1** (generalmente un'ammina ciclica secondaria) con un'aldeide o un chetone enolizzabili **2**. Gli studi di Gilbert Stork, condotti negli anni Sessanta del secolo passato, hanno stabilito che le enammine si comportano da nucleofili in reazioni nello stato fondamentale [10]. Questa reattività polare è stata applicata in numerose reazioni organocatalitiche enantioselettive dove l'enammina chirale, agendo da nucleofilo, può intercettare differenti elettrofili in maniera altamente stereocontrollata [11]. Le enammine hanno anche un'altra caratteristica: possono assorbire la parte iniziale dello spettro elettromagnetico del visibile (luce di lunghezze d'onda fino a 410 nm). Questa osservazione ci ha spinto ad esplorare la possibilità che la luce visibile potesse alterare la reattività delle enammine [12]. I nostri studi hanno confermato che l'enammina, una volta raggiunto lo stato eccitato, non si comporta più come un nucleofilo ma diventa un forte riducente. Questa proprietà fotochimica consente l'attivazione di substrati, come

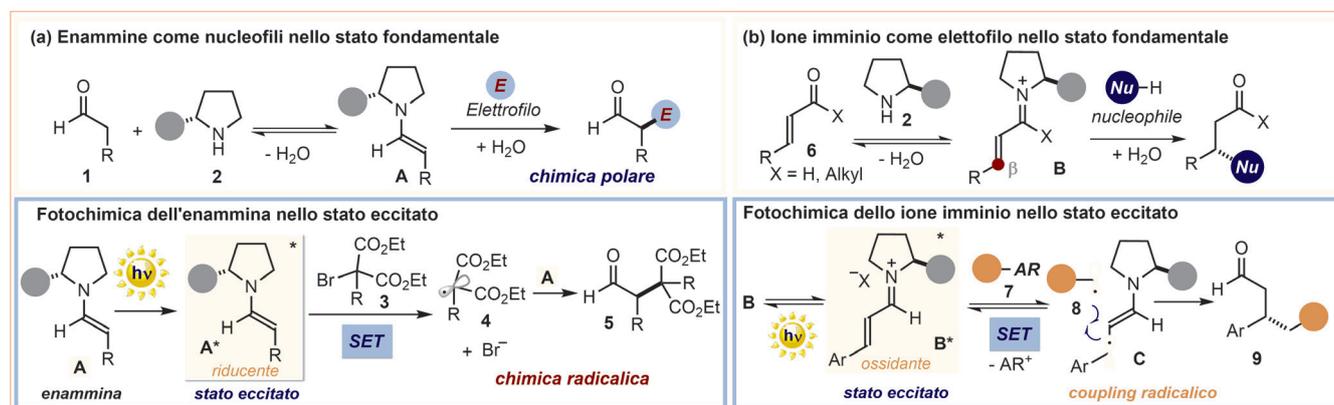


Fig. 2 - La fotochimica dell'organocatalisi: (a) l'enammina **A** è un nucleofilo nello stato elettronico fondamentale; dopo eccitazione con luce visibile (400 nm), diventa un forte riducente (**A***) capace di attivare alchil bromuri elettron-poveri, come il bromomalonato **3**, verso la formazione di radicali **4**. L'enammina **A** nello stato fondamentale intercetta il radicale **4** per dare il prodotto chirale **5**; b) l'eccitazione dello ione imminio **B** con luce visibile (420 nm) trasforma questa specie elettrofila in un forte ossidante (**B***), che può attivare substrati **7** via single-electron transfer (SET). L'intermedio radicalico chirale **C**, che si genera dalla riduzione di **B***, può quindi intercettare il risultante radicale **8** formando il prodotto chirale **9**. Entrambe le reazioni mostrate nei riquadri blu sono precluse in assenza di luce. SET: single-electron transfer, AR: ausiliare redox

i bromomalonati **3**, attraverso un meccanismo di trasferimento elettronico (SET: single-electron transfer), risultante nella generazione di intermedi radicalici **4** [13]. La specie **4** viene poi intrappolata dalla enammina nello stato fondamentale per formare il prodotto chirale enantio-arricchito **5**. È importante considerare che questo processo è totalmente inibito in assenza di luce, in quanto il substrato **3** non è abbastanza elettrofilico per reagire con l'enammina in un processo polare. Questi studi dimostrano che l'eccitazione delle enammine impartisce una nuova reattività nello stato eccitato, che può essere applicata in processi radicalici foto-indotti ed enantioselettivi.

Lo ione imminio **B**, generato per condensazione di un catalizzatore amminico chirale con un'aldeide o un chetone insaturi **6** (Fig. 2b), è un altro intermedio organocatalitico di grande rilevanza sintetica [14]. Lo ione imminio possiede un forte carattere elettrofilico ed è stato utilizzato in processi asimmetrici polari con nucleofili, nell'ambito di reazioni coniugate. Dato che anche lo ione imminio può assorbire luce visibile, abbiamo studiato l'effetto dell'eccitazione sulla reattività di **B**. Lo ione imminio nello stato eccitato (**B***) si comporta come un ossidante chirale, che può attivare substrati **7** attraverso SET per formare radicali **8**. L'intermedio radicalico chirale **C**, che emerge dalla riduzione di **B***, è in grado di governare un accoppiamento radicalico con **8** in maniera stereocontrollata [15, 16]. Questa strategia è servita per attivare substrati completamente inerti in un processo non fotochimico. Ad esempio, sono state usate olefine [17] e toluene [18] composti estremamente difficili da attivare in processi polari nello stato fondamentale.

La fotochimica degli intermedi organocatalitici ha svelato nuove reattività e, con esse, aperte nuove opportunità per sintetizzare molecole chirali in maniera efficiente e sostenibile. Questi studi sono stati condotti dai giovani ed appassionati studenti e ricercatori che ho avuto il piacere di avere nel mio gruppo di ricerca, e che desidero qui ringraziare.

BIBLIOGRAFIA

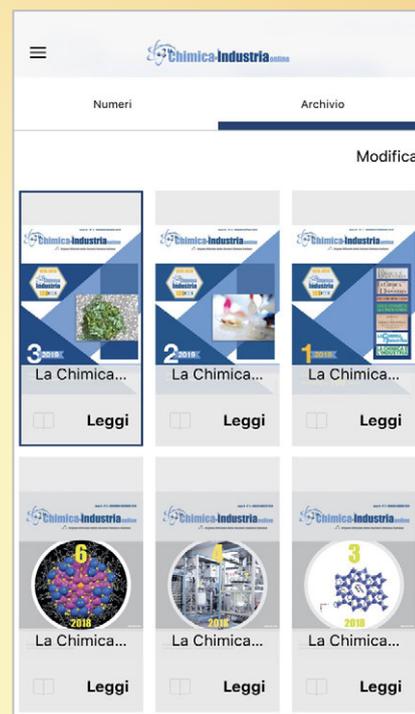
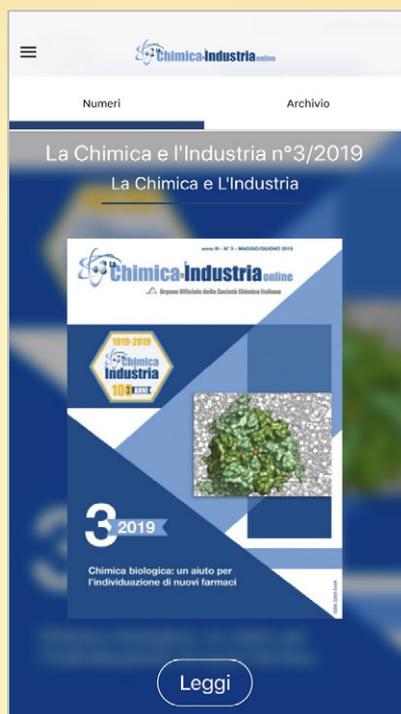
- [1] D.W.C. MacMillan, *Nature*, 2008, **455**, 304.
- [2] F. Xu, *Organocatalysis for asymmetric synthesis: From lab to factory*, in *Sustainable Catalysis: Challenges and Practices for the Pharmaceutical and Fine Chemical Industries*, P. Dunn, M. J. Krische, M.T. Williams (Eds.), Wiley, Hoboken (NJ), 2013, pp. 317-337.
- [3] N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano, in *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, 2010.
- [4] M. Silvi, P. Melchiorre, *Nature*, 2018, **554**, 41.
- [5] G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385.
- [6] E. Paternò, *Gazz. Chim. Ital.*, 1914, **44**, 31.
- [7] V. Balzani, *La Chimica e l'Industria* 2016, **98**(5-6), 24.
- [8] *Photochemistry: Past, Present and Future*, A. Albini (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [9] ORGA-NAUT - Exploring Chemical Reactivity with Organocatalysis; ERC Starting Grant no. 278541 (2011-2016); CATA-LUX - Light-Driven Asymmetric Organocatalysis; ERC Consolidator Grant no. 681840 (2016-2021). Funding agency: European Research Council.
- [10] G. Stork, A. Brizzolara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 207.
- [11] S. Mukherjee, J.W. Yang *et al.*, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5471.
- [12] E. Arceo, I.D. Jurberg *et al.*, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 750.
- [13] M. Silvi, E. Arceo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 6120.
- [14] G. Lelais, D.W.C. MacMillan, *Aldrichim. Acta*, 2006, **39**(3), 79.
- [15] M. Silvi, C. Verrier *et al.*, *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 868.
- [16] J.J. Murphy, D. Bastida *et al.*, *Nature*, 2016, **532**, 218.
- [17] P. Bonilla, Y. Rey *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 12819.
- [18] D. Mazzarella, G.E.M. Crisenza, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8439.

Organocatalysis Fotochemistry

Organocatalysis uses small chiral organic molecules to efficiently catalyse ionic processes in an enantioselective manner. Recently, the combination with photochemical reactivity has expanded the functions of organocatalysis to include one-electron-mediated chemistry and excited-state reactivity.



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

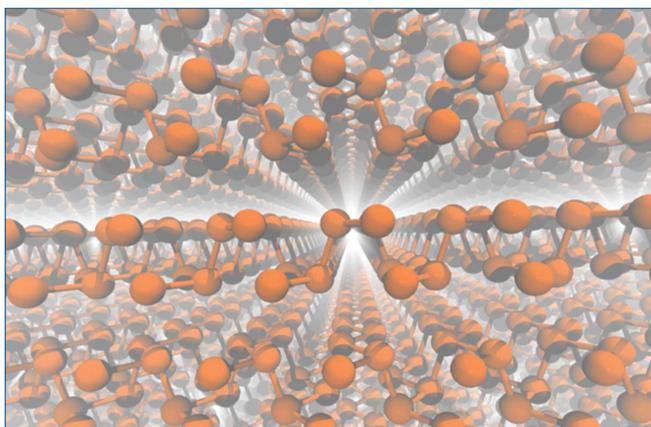
Disponibile per sistemi Android e iOS





IL CALCOLO DELLA CORRELAZIONE ELETTRONICA NEI SOLIDI: UNA SFIDA LUNGA UN SECOLO

Il progetto Cryscor ha portato allo sviluppo di un codice di applicabilità generale per lo studio della correlazione elettronica nei solidi cristallini. Questo ha permesso di affrontare problematiche complesse, come ad esempio quella dell'esfoliazione del fosforo nero, che richiedono metodi di calcolo ad alto livello.



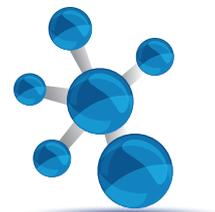
Il problema della correlazione elettronica è emerso, fin dagli albori della meccanica quantistica, come uno dei dilemmi fondamentali nella descrizione quantomeccanica della struttura elettronica di atomi, molecole e solidi, e scaturisce direttamente dall'introduzione del concetto di funzione d'onda e dall'interpretazione probabilistica del suo modulo quadro.

Secondo i postulati della meccanica quantistica un sistema di n elettroni viene descritto da un'unica funzione d'onda, oggetto matematico formidabilmente complesso da calcolare ed interpretare. L'approccio di campo medio introdotto da Hartree, Fock e Slater circa novant'anni fa, recupera il concetto più

“chimico” di orbitale, fornendo uno strumento per la costruzione della funzione d'onda complessiva del sistema come combinazione di funzioni d'onda separate per ogni elettrone. Si ritorna così all'idea di configurazione elettronica, o stato, inteso nel senso di schema di occupazione di livelli da parte degli elettroni. Il prezzo da pagare per questo passaggio concettuale dagli importanti risvolti pratici, è che all'interno di questo quadro teorico la mutua interazione tra gli elettroni, così come descritta dall'operatore di interazione di Coulomb, è impossibile da calcolare esattamente, dato che non si conosce la posizione istantanea delle due particelle interagenti. Il contributo mancante prende il nome di *correlazione elettronica* (statica o dinamica).

L'unico modo per reintrodurre la correlazione elettronica, data la soluzione di Hartree-Fock (HF) è quello di recuperare a posteriori (post-HF) il carattere di funzione d'onda complessiva come sovrapposizione di stati (configurazioni). Il metodo Full CI (Configuration Interaction) permette, in linea di principio, di ottenere la funzione d'onda esatta, ma ad un costo computazionale proibitivo, che cresce con il fattoriale del numero di particelle nel sistema. Schemi approssimati sono stati costruiti nel tentativo di recuperare la maggior porzione dell'energia di correlazione possibile tramite il minor numero di

Lorenzo Maschio è risultato vincitore del Premio Roetti 2018 della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.



configurazioni. Si parte dall'approccio perturbativo di Møller e Plesset del 1934 (comunemente troncato al second'ordine, MP2), fino a tecniche più moderne, quali i metodi Coupled Cluster (CC), sviluppati a partire dagli anni Cinquanta. Negli ultimi 15-20 anni hanno preso piede i cosiddetti metodi basati sull'approccio locale, che permette di raggiungere l'ambito *linear scaling*, ovvero la formulazione di metodi (MP2 o CC) il cui costo di calcolo cresce linearmente in funzione del numero di particelle da trattare.

Quando si vuole trasferire questi metodi allo studio dei materiali si incontra un ostacolo importante: da un punto di vista atomistico un materiale è di fatto un insieme infinito di atomi, ed è dal comportamento collettivo di questo enorme numero di elettroni e nuclei che emergono le sue proprietà macroscopiche. Nel caso di materiali cristallini è possibile descrivere il solido come una ripetizione infinita di una cella elementare, di dimensioni finite. Risulta quindi sufficiente descrivere la funzione d'onda degli elettroni nella cella elementare, ma questa è comunque il risultato dell'interazione di questi relativamente pochi elettroni con tutti gli altri elettroni del sistema. Le difficoltà appena descritte pongono sfide nuove e richiedono strategie diverse per la risoluzione del problema quantomeccanico rispetto al caso molecolare. Per questo motivo, lo sviluppo formale e l'implementazione in programmi di uso generale dei metodi della chimica quantistica per solidi cristallini si sono concretizzati con alcuni decenni di ritardo rispetto ai corrispettivi codici per molecole isolate. È stato questo il caso del programma Crystal (www.crystal.unito.it) [1], il primo ad implementare il metodo Hartree-Fock per solidi cristallini, presentato pubblicamente a metà degli anni Ottanta, quando analoghi programmi per lo studio delle molecole esistevano già dagli anni Sessanta. Nel 2002 Cesare Pisani dell'Università di Torino e Martin Schütz, allora all'Università di Stoccarda in Germania, hanno iniziato un ambizioso progetto, il progetto Cryscor (www.cryscor.unito.it), per l'introduzione di metodi della correlazione elettronica per lo studio di materiali cristallini. All'epoca non esistevano programmi che permettessero il calcolo dell'energia di correlazione nei solidi e i pochi passi



fatti in tale direzione avevano carattere non generale, o di semplice estensione dei metodi molecolari. A partire dall'autunno del 2003, iniziando il dottorato nel gruppo di Cesare Pisani, mi sono occupato dello sviluppo e dell'implementazione del programma Cryscor [2], che sfrutta la soluzione HF fornita da Crystal per il calcolo delle correzioni dovute alla correlazione elettronica nei solidi con metodi MP2. Cryscor implementa i sopracitati metodi locali, che risolvono in maniera naturale diversi dei problemi legati al carattere infinito del solido.

I passi che hanno portato allo sviluppo di un programma completo e utilizzabile in modo generale sono stati molti, a partire dalla realizzazione di un efficiente pacchetto per il calcolo degli integrali con tecniche veloci di tipo Density Fitting [3], alla parallelizzazione del codice [4], fino allo sviluppo di tecniche evolute per la descrizione dello spazio virtuale (Orbital-Specific Virtuals) [5]. In molti di questi sviluppi è stata fondamentale la collaborazione con Denis Usvyat, ora alla Humboldt Universität di Berlino. Nella lunga lista di problemi relativi alla chimica ed alla fisica di materiali e superfici che è stato possibile studiare tramite Cryscor, una tematica di particolare interesse è quella relativa all'esfoliazione del fosforo nero.

Il fosforo nero è una delle forme allotropiche del fosforo elementare ed è di particolare interesse tecnologico e scientifico in quanto costituito da fogli di fosforene sovrapposti. Il fosforene, in parte simile al più noto grafene, è un materiale bidimensionale dalle proprietà peculiari. Il problema è affascinante dal punto di vista teorico, in quanto nel fosforo nero coesistono diversi tipi di interazione in delicato equilibrio, con legami covalenti all'interno di piani di fosforene e forze dispersive che tengono insieme gli strati tra di loro.

Uno dei modi possibili per ottenere il fosforene dal fosforo nero è tramite esfoliazione meccanica

(in analogia con il grafene, che viene ottenuto per esfoliazione dalla grafite). Nonostante il considerevole interesse, non esiste una stima sperimentale del costo energetico associato alla separazione dei fogli di fosforene.

Le nostre simulazioni [6] hanno permesso di determinare il valore dell'energia di esfoliazione in circa 92 meV per atomo. Questo è stato possibile grazie a calcoli accurati che includono gli effetti di correlazione a livello MP2 tramite Cryscor con l'aggiunta di correzioni di più alto livello su *cluster* molecolari appositamente disegnati [7]. Inoltre, questi calcoli di riferimento hanno permesso di mettere a punto una metodologia appropriata per lo studio degli effetti di espansione termica nel fosforo nero, che hanno mostrato effetti sorprendenti di anisotropia, risolvendo un dilemma sperimentale aperto da decenni [8].

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Springer Verlag, 1988, 48.
- [2] C. Pisani, L. Maschio *et al.*, *J. Comp. Chem.*, 2008, **29**(13), 2113.
- [3] L. Maschio, D. Usvyat, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(7), 073102.
- [4] L. Maschio, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**(9), 2818.
- [5] D. Usvyat, L. Maschio, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**(10), 102805.
- [6] M. Schütz, L. Maschio *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 1290.
- [7] D. Usvyat, L. Maschio, M. Schütz, *WIREs comp. mol. sci.*, 2018, e1357.
- [8] G. Sansone, A.J. Karttunen *et al.*, *ChemComm*, 2018, **54**, 9793.

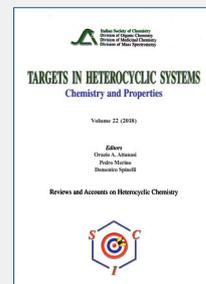
Computing Electron Correlation in Solids: a Century-long Challenge

The Cryscor project led to the development of a general-purpose code for the study of electron correlation in crystalline solids. This allowed to tackle complex problems - calling for high-level computational methods - such as exfoliation of black phosphorus.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il 22° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

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

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

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

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

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

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



TRAIETTORIA QUANTISTICA MOLECOLARE

La possibilità di caratterizzare la posizione dei nuclei delle molecole è essenziale per descrivere l'evoluzione temporale della geometria molecolare. Questo livello di informazione è fornito solamente dalla meccanica classica, nonostante la natura quantistica delle molecole. Definiamo perciò la Traiettorie Quantistica Molecolare che stabilisce la posizione dei nuclei senza contraddire la meccanica quantistica, a differenza della traiettoria classica.

I sistemi materiali ordinari sono composti di molecole. Questa semplice affermazione poggia sulla possibilità di identificare univocamente le molecole come un insieme di atomi (nuclei) con una specifica configurazione/posizione nello spazio. Per esempio, ogni molecola d'acqua in un volume macroscopico d'acqua può essere riconosciuta da tutte le altre solo se ogni nucleo di ossigeno è più vicino a due specifici nuclei di idrogeno rispetto a tutti gli altri. Inoltre, una precisa identificazione della posizione istantanea dei nuclei, che evolvendo nel tempo definisce una traiettoria, è essenziale per descrivere i moti molecolari che giocano un ruolo fondamentale in una moltitudine di fenomeni incluse le reazioni chimiche. Per questi motivi la meccanica classica è ampiamente usata in ambito chimico, dato che consente di identificare univocamente la posizione dei nuclei e di descriverne la dinamica impiegando una traiettoria, a differenza della meccanica quantistica che può fornire previsioni di natura unicamente probabilistica sulla base della sola funzione d'onda. Tuttavia, data la natura quantistica dei sistemi molecolari, sono preferibili metodologie come la dinamica molecolare *ab initio* proposta per la prima volta da Car e Parrinello [1] o formulazioni semiclassiche [2-4] che tengono in considerazione anche effetti quantistici quando non possono essere trascurati. Ad esempio la fotoisomerizzazione dell'azobenzene può essere considerata un prototipo di questo tipo di processi, dove non ci può esimere dal caratterizzare precisamente la posizione dei nuclei per descrivere la dinamica conformazionale tenendo conto però anche

degli effetti quantistici, come riportato in alcuni articoli riguardanti il ruolo del *packing* in monostrati autoassemblati di molecole di azobenzene [5-7].

Proprio a causa della natura intrinsecamente quantistica dei sistemi molecolari, ci si può domandare se le molecole e i loro moti possano essere descritti i) utilizzando una teoria puramente quantistica (cioè senza fare affidamento sulla meccanica classica) e ii) senza rinunciare ad una precisa identificazione della posizione dei nuclei degli atomi. In altre parole, invece di correggere convenientemente una traiettoria classica, è possibile definire una traiettoria quantistica molecolare? Questa traiettoria dovrebbe poter fornire la posizione nel tempo delle particelle quantistiche senza contraddire le previsioni della meccanica quantistica. Nonostante questa proposta possa a prima vista sembrare in completa contraddizione con la meccanica quantistica a causa del principio di indeterminazione, una definizione della traiettoria quantistica molecolare è stata proposta recentemente dall'autore e dal prof. G.J. Moro dell'Università degli Studi Padova [8-11] e viene brevemente presentata di seguito.

Si può dimostrare che la traiettoria quantistica molecolare corrisponde ad una singola traiettoria di Bohm. La teoria di Bohm [12, 13] è una formulazione alternativa della meccanica quantistica che descrive lo stato di un sistema quantistico attraverso la funzione d'onda e da un insieme di tutte le possibili configurazioni spaziali delle particelle quantistiche. Ogni configurazione evolve nel tempo lungo una traiettoria, la cosiddetta traiettoria di Bohm, che è in generale

diversa dalla corrispondente traiettoria classica. La dinamica quantistica è quindi descritta dalla funzione d'onda e dall'insieme delle traiettorie associate a tutte le configurazioni. Le previsioni della meccanica quantistica vengono riprodotte dalle proprietà medie di questo insieme di traiettorie e, conseguentemente, la teoria di Bohm è esattamente equivalente alla meccanica quantistica. Questa equivalenza è stata utilizzata in ambito chimico-fisico per lo sviluppo di algoritmi per risolvere l'equazione di Schrödinger e per derivare approssimazioni semiclassiche [14-16].

Volendo caratterizzare quantisticamente i moti molecolari, la teoria di Bohm offre un punto di vista vantaggioso: definisce "l'oggetto" traiettoria all'interno di un contesto puramente quantistico. Tuttavia una descrizione quantistica della dinamica molecolare richiede l'utilizzo di una singola traiettoria dato che solo in questo modo le posizioni dei nuclei sono univocamente definite, mentre la teoria di Bohm prevede l'impiego di un insieme di traiettorie per stabilire l'equivalenza con la meccanica quantistica. Questo è il principale ostacolo nell'utilizzare una singola traiettoria di Bohm come traiettoria quantistica molecolare. Questa difficoltà è stata però superata stabilendo una connessione tra le proprietà statistiche di una singola traiettoria di Bohm e la meccanica quantistica [9]. Adattando delle metodologie della meccanica statistica classica [17], è stato dimostrato che le previsioni della meccanica quantistica possono essere interpretate come valori medi di un processo dinamico descritto da una singola traiettoria di Bohm. Per esempio, il valore di attesa di una grandezza osservabile previsto attraverso la sola funzione d'onda corrisponde alla media temporale della grandezza stessa lungo la traiettoria di Bohm. Questa connessione è soddisfatta solo se le osservabili perdono correlazione ("memoria") durante l'evoluzione temporale. Questo vincolo è tuttavia facilmente soddisfatto per sistemi molecolari a causa dell'elevata caoticità della traiettoria di Bohm. Per esempio in [18] è stato considerato un sistema modello di sei gradi di libertà rotazionali in presenza di un potenziale confinante e si è verificata la perdita di correlazione lungo la traiettoria percorsa da ogni grado di libertà, come mostrato in Fig. 1. È perciò ragionevole aspettarsi che per sistemi molecolari composti da un numero molto più elevato di particelle, questa condizione sia soddisfatta.

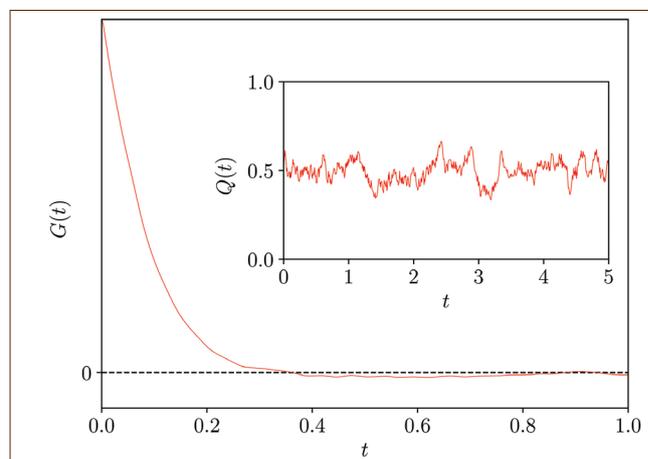


Fig. 1 - Funzione di correlazione per un grado di libertà rotazionale del modello discusso in [18]. Nell'inserito si mostra la corrispondente traiettoria. Tutte le grandezze sono adimensionali perché scalate rispetto ai parametri del modello

Da un punto di vista teorico, l'indiscutibile vantaggio di poter utilizzare una singola traiettoria di Bohm come traiettoria quantistica molecolare è quello di poter rappresentare molecole e moti molecolari in un contesto puramente quantistico. Tuttavia, da un punto di vista computazionale, il calcolo della traiettoria di Bohm è estremamente impegnativo: richiede di risolvere *a priori* l'equazione di Schrödinger per il sistema isolato. Questo limita fortemente l'utilizzo della metodologia a sistemi composti da pochissimi gradi di libertà. Per ovviare a questa difficoltà, sono stati derivati dei metodi stocastici per descrivere solo alcuni gradi di libertà di interesse, sfruttando una tecnica matematica chiamata Operatori di Proiezione [19-21]. Ripensando all'esempio del volume macroscopico d'acqua, se si fosse interessati a studiare lo scambio di un protone tra un sotto insieme di molecole, le equazioni stocastiche potrebbero essere utilizzate per studiare la dinamica dei soli gradi di libertà che caratterizzano lo scambio protonico, cioè il sistema aperto, trascurando gli altri gradi di libertà, cioè l'ambiente. A questo scopo sono state derivate due diverse metodologie stocastiche che sono in grado rappresentare rispettivamente la dinamica del sistema aperto in equilibrio e fuori equilibrio con l'ambiente [10, 11]. Per esempio in Fig. 2 si confronta la traiettoria quantistica molecolare esatta per un grado di libertà vibrazionale durante una dinamica di rilassamento a causa dell'interazione con l'ambiente e la corrispondente traiettoria stoca-

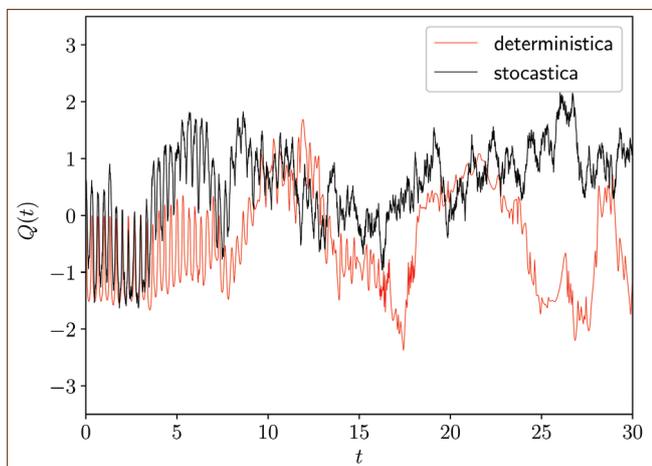
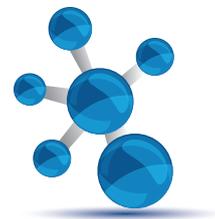


Fig. 2 - Traiettorie quantistica molecolare deterministica e stocastica per un grado di libertà vibrazionale durante la dinamica di rilassamento allo stato fondamentale studiata per il sistema modello discusso in [11]. Tutte le grandezze sono adimensionali perché scalate rispetto ai parametri del modello

stica. Nonostante le due traiettorie non coincidano puntualmente, dato che nelle descrizioni stocastiche gli effetti dell'ambiente vengono rappresentati anche come rumore, esse condividono le stesse proprietà statistiche a conferma dell'efficacia dei metodi stocastici derivati.

In conclusione, una singola traiettoria di Bohm può essere utilizzata come traiettoria quantistica molecolare dato che le previsioni della meccanica quantistica possono essere spiegate in termini di proprietà statistiche della traiettoria stessa. Questo consente la descrizione dei moti molecolari all'interno di un contesto puramente quantistico. Per ovviare all'elevato costo computazionale necessario al calcolo della traiettoria quantistica molecolare per un sistema isolato, si possono utilizzare delle procedure stocastiche che caratterizzano la dinamica di un sistema molecolare aperto sia che esso si trovi in equilibrio che fuori equilibrio con l'ambiente. In sviluppi futuri, questo approccio potrebbe essere efficacemente impiegato per lo studio di un'ampia serie di processi in cui i moti molecolari svolgono un ruolo chiave come ad esempio cambi di conformazione fotoindotti, trasferimenti protonici attraverso l'effetto tunnel e processi cinetici guidati.

BIBLIOGRAFIA

[1] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.

- [2] H. Wang *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9726.
[3] J. Cao, G.A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5106.
[4] S. Jang, G.A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 2371.
[5] E. Benassi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 5962.
[6] E. Titov *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 3591.
[7] V. Cantatore *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 4027.
[8] F. Avanzini, Ph.D. Thesis [online], <http://paduaresearch.cab.unipd.it/9996/>, 2017.
[9] F. Avanzini, G.J. Moro, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 5352.
[10] F. Avanzini, G.J. Moro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 165.
[11] F. Avanzini, G.J. Moro, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 2751.
[12] D. Bohm, *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 166.
[13] D. Bohm, *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 180.
[14] C.L. Lopreore, R.E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 5190.
[15] E. Gindensperger *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9369.
[16] S. Garashchuk, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 234107.
[17] A. Khinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York, 1949.
[18] F. Avanzini *et al.*, *Found. Phys.*, 2016, **46**, 575.
[19] S. Nakajima, *Prog. Theor. Phys.*, 1958, **20**, 948.
[20] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1338.
[21] R. Zwanzig, *Physica*, 1964, **30**, 1109.

Quantum Molecular Trajectory

The characterization of the spatial position of the nuclei in the molecules is fundamental for describing the time evolution of the molecular geometry. Only classical mechanics supplies this kind of representation, despite the quantum nature of molecules. Therefore, we define the Quantum Molecular Trajectory that specifies the nuclear position and guarantees the conservation of all quantum mechanics predictions unlike the classical trajectory.



ROBERTO LAURI

INAIL RICERCA, DIPARTIMENTO INNOVAZIONI TECNOLOGICHE E SICUREZZA DEGLI IMPIANTI,
PRODOTTI E INSEDIAMENTI ANTROPICI
R.LAURI@INAIL.IT

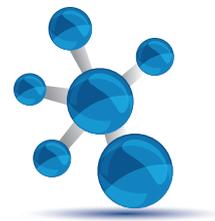
CONFRONTO TRA MODELLI PREDITTIVI FINALIZZATI ALLA VALUTAZIONE DEL TASSO DI EVAPORAZIONE DI BIOETANOLO DA POZZA

L'etanolo, prodotto dalle biomasse, può essere considerato una valida alternativa ai combustibili fossili. Quando liquidi infiammabili (come il bioetanolo), caratterizzati da una temperatura di ebollizione superiore alla temperatura ambiente, vengono rilasciati, l'evaporazione è causata principalmente dalla diffusione di vapore. Al fine di calcolare il tasso di evaporazione di liquidi non bollenti, in letteratura non possono essere trovate esatte procedure di calcolo. In molti casi vengono utilizzate equazioni basate su risultati sperimentali derivanti da test. L'articolo è focalizzato su un rilascio di bioetanolo e viene effettuato un confronto tra il modello riferito a bassi trasporti di materia e quello generale, applicabile sia a bassi che alti flussi di massa.



La produzione di biocombustibili, sia liquidi che gassosi, ha subito una consistente accelerazione dalla spinta, che è stata impressa dall'Unione Europea, a livello politico, per favorire l'utilizzo

delle fonti rinnovabili. In questo contesto è stata avanzata una proposta di modifica della Direttiva Red (la Direttiva europea sulle energie rinnovabili), che fornisce un potenziale schema quadro per la diffusione delle fonti rinnovabili nei Paesi dell'Unione nel periodo compreso tra il 2021 ed il 2030. Questa iniziativa è finalizzata a garantire, mediante vettori energetici rinnovabili, la copertura del 27% del consumo di energia. Quindi è evidente che i biocombustibili possono avere importanti ricadute sull'economia nazionale in termini di indipendenza energetica, valorizzazione di terreni marginali per la produzione agro-industriale e sviluppo occupazionale. Ciò ha determinato una crescente attenzione verso alcuni potenziali pericoli connessi con l'esercizio degli impianti dedicati alla loro produzione. Tra questi va annoverata la formazione di atmosfere potenzialmente esplosi-



ve, generate da rilasci accidentali da vari componenti (flange, compressori, pompe, valvole, etc.). Il D.Lgs. 81/08 dedica il Titolo XI alla protezione dei lavoratori dalle miscele esplosive, riprendendo alcuni obblighi, imposti dalla Direttiva Atex 99/92/CE. In particolar modo l'articolo n. 293 del suddetto decreto legislativo riporta, tra gli obblighi spettanti al datore di lavoro, quello di classificare le aree lavorative in zone in cui potrebbero formarsi delle atmosfere potenzialmente esplosive. Il presente lavoro focalizza l'attenzione sul bioetanolo, prodotto mediante la fermentazione alcolica di colture amilacee e zuccherine, seguita da una distillazione, finalizzata a massimizzare il grado di purezza. Il suddetto biocombustibile ha trovato impiego principalmente nel campo del riscaldamento civile e dei trasporti [1]. Tale fluido è un liquido facilmente infiammabile ai sensi del Regolamento CE 1272/2008 e per questi composti, la classificazione dei luoghi di lavoro con possibile presenza di miscele esplosive è basata sull'analisi dei fenomeni, che influenzano l'evaporazione e la conseguente formazione di vapori. Infatti il bioetanolo, a causa della sua temperatura di ebollizione ($T_{eb}=78\text{ °C}$) superiore alla temperatura ambiente e della sua bassa tensione di vapore (inferiore alla pressione atmosferica) in condizioni ambientali (Tab. 1), presenta caratteristiche tipiche della famiglia dei liquidi poco volatili e pertanto la sua evaporazione da pozza avviene principalmente mediante il trasferimento di materia dovuto alla diffusione. Nel presente articolo viene effettuato un confronto tra due modelli predittivi, riportati in letteratura e finalizzati a stimare il tasso di evaporazione per unità di area, valutando la variazione percentuale dei risultati in funzione della tempe-

ratura di rilascio del bioetanolo e quindi della sua tensione di vapore. Il tasso di evaporazione è un parametro fondamentale per poter determinare il volume della miscela esplosiva contenente i vapori di bioetanolo.

I modelli predittivi

A causa delle proprietà chimico-fisiche dei composti allo stato liquido sono diversi i fenomeni che controllano la velocità di evaporazione. Infatti l'evaporazione di un liquido è causata dal trasporto di materia, legato ai gradienti di concentrazione tra la superficie del liquido e l'atmosfera circostante, dal riscaldamento dovuto allo scambio termico con l'atmosfera, dall'irraggiamento solare ed infine dallo scambio termico con il terreno sottostante [2]. Questi scambi termici sono bilanciati dal calore necessario al liquido per la sua parziale evaporazione. Nel caso di liquidi non bollenti (come il bioetanolo), cioè caratterizzati da una temperatura di ebollizione normale superiore alla temperatura ambiente, la portata di evaporazione è determinata dal trasporto di materia dalla superficie liquida all'atmosfera, in quanto, essendo le portate in gioco piccole, lo scambio termico con l'ambiente non è solitamente un fattore rilevante [3]. È importante sottolineare il fatto che il bioetanolo è caratterizzato da proprietà chimico-fisiche invariate rispetto all'etanolo, ricavato dai processi della chimica "tradizionale".

La portata evaporante si calcola utilizzando un coefficiente di trasporto di materia (k) e avvalendosi dell'ipotesi che all'interfaccia tra il liquido e l'atmosfera si instauri una condizione di equilibrio tra il liquido e il vapore. Per bassi flussi evaporanti, che solitamente caratterizzano il comportamento dei liquidi non bollenti, il tasso di evaporazione per unità di area (m) può essere calcolato mediante la seguente equazione [4]:

$$m = [kPM_b(p_v - p_{amb})]/RT \quad 1)$$

in cui:

- m rappresenta il tasso di evaporazione superficiale, espresso in $\text{kg/m}^2\text{ s}$;

- k è il coefficiente di trasporto di materia (m/s);

Parametro	Valore
Limite inferiore di infiammabilità (vol/vol %)	3,5
Limite superiore di infiammabilità (vol/vol %)	15
Temperatura di ebollizione (°C)	78
Tensione di vapore a 20 °C (Pa)	6.000
Flash-point (°C)	13

Tab. 1 - Proprietà chimiche del bioetanolo

- PM_b indica il peso molecolare del bioetanolo (46,07 kg/kmol);
- p_v rappresenta la tensione di vapore del bioetanolo (Pa);
- p_{amb} è la pressione parziale del liquido in atmosfera (Pa);
- R rappresenta la costante universale dei gas (8314 J/kmol K);
- T indica la temperatura del bioetanolo rilasciato (K).

Nel presente lavoro, per calcolare k , è stata utilizzata la seguente equazione di McKay e Matsugu, ricavata da prove sperimentali condotte su scala reale [5]:

$$k(m/s) = 2 \cdot 10^{-3} v_{10}^{0,78} r_p^{-0,11} \quad 2)$$

dove:

- v_{10} (m/s) indica la velocità del vento alla quota di 10 metri dal suolo;
- r_p (m) rappresenta il raggio della pozza.

È, però, opportuno precisare che studi riportati in letteratura hanno evidenziato che l'eq. 1 non è applicabile nei casi in cui il trasporto di massa è alto, poiché determina un margine di errore non accettabile. Ciò discende dal fatto che il coefficiente k non è più indipendente dal flusso di massa, che evapora [6]. In questi casi il coefficiente di trasporto di materia può essere indicato con il simbolo k_1 e ricavato per mezzo della seguente espressione [4]:

$$k_1(m/s) = [k(p_{atm} - p_v)/(p_v - p_{amb})] \ln[1 + (p_v - p_{amb})/(p_{atm} - p_v)] \quad 3)$$

in cui p_{atm} è la pressione atmosferica (101.325 Pa). Dalla formula 3 viene derivata un'espressione di carattere generale, applicabile ad ogni condizione di trasporto di materia e pertanto più completa rispetto all'eq. 1:

$$m = (k PM_b p_{atm} / RT) \ln[1 + (p_v - p_{amb})/(p_{atm} - p_v)] \quad 4)$$

L'eq. 4 è basata sulle ipotesi che la velocità del vento, la temperatura e la tensione di vapore del liquido, che forma la pozza, variano solamente nella direzione perpendicolare allo spandimento,

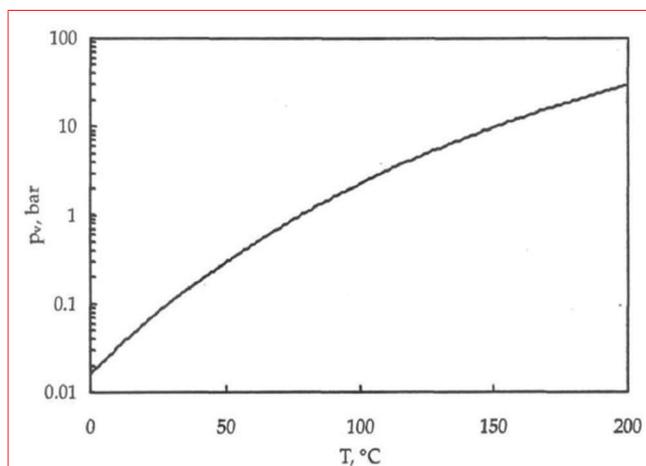
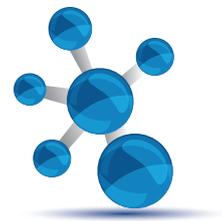


Fig. 1 - Tensione di vapore dell'etanolo

mentre siano costanti in tutte le altre direzioni [7]. Pertanto, partendo da tali considerazioni, il presente lavoro è stato focalizzato sulla valutazione del campo di applicabilità dell'espressione 1, in funzione della variazione della temperatura di rilascio del bioetanolo e quindi della sua tensione di vapore. In presenza di bassi flussi di massa, condizione associata a modesti valori della tensione di vapore, il termine logaritmico dell'equazione 3 può essere sviluppato in serie [8] e ciò consente di passare dall'espressione 4 a quella applicabile ad esigui trasporti di materia. Il parametro m è stato ricavato sia con l'equazione 1 che con la numero 4 ed è stato successivamente determinato l'errore relativo commesso nel calcolo del tasso di evaporazione mediante l'applicazione della formula per bassi flussi. La variazione della tensione di vapore in funzione della temperatura è stata determinata per mezzo del diagramma, riportato in Fig. 1.

Temperatura (°C)	Tensione di vapore (Pa)
10	3.000
20	6.000
30	10.000
40	18.000
50	29.000
60	45.000

Tab. 2 - Tensioni di vapore del bioetanolo



Temperatura (°C)	m_1 (kg/m ² s)	m_4 (kg/m ² s)
10	0,00033	0,00034
20	0,00064	0,00066
30	0,001	0,0011
40	0,0018	0,002
50	0,0028	0,0033
60	0,0042	0,0056

Tab. 3 - Risultati

Risultati e discussione

Nello studio condotto è stata considerata una pozza avente $r_p=1,5$ m, mentre la velocità del vento è stata posta uguale a 4 m/s, poiché è una condizione riscontrabile con elevata frequenza nel territorio italiano. Le temperature considerate sono state le seguenti: 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. A tali valori corrispondono le tensioni di vapore riportate in Tab. 2. Essendo le temperature del bioetanolo, nel range considerato, inferiori alla temperatura di ebollizione, la pozza è non bollente e pertanto il termine p_{amb} può essere trascurato nelle equazioni 1 e 4. I risultati dello studio sono riassunti in Tab. 3. Indicando rispettivamente con m_1 il tasso di evaporazione superficiale, ricavato con l'equazione 1 e con m_4 quello calcolato con l'espressione 4, è stata determinata la variazione percentuale Δ della portata massica evaporante per unità di area:

$$\Delta = (m_4 - m_1) / m_1 \quad 5)$$

In Tab. 4 si riportano i valori ricavati del parametro Δ , mentre in Fig. 2 si mostra il suo andamento in

Temperatura (°C)	Δ (%)
10	1,5
20	3,1
30	5,3
40	10,1
50	17,8
60	32,2

Tab. 4 – Variazione percentuale

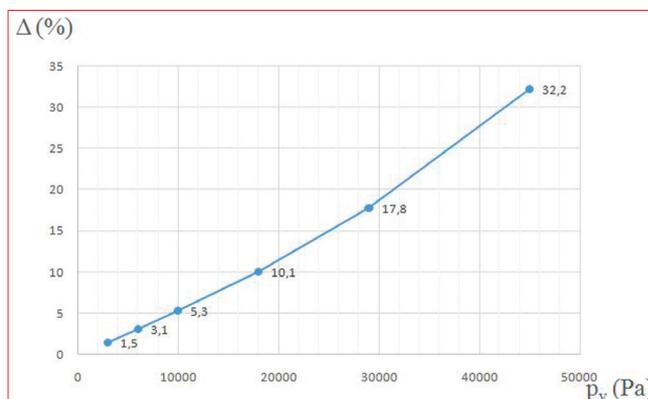


Fig. 2 - Andamento di Δ

funzione della tensione di vapore del biocombustibile.

La crescita della temperatura del bioetanolo, e quindi della sua tensione di vapore, determina un aumento sia del tasso evaporante che della variazione percentuale, la quale risulta esigua ed accettabile fino al valore di circa 18.000 Pa (la differenza è contenuta entro il 10%), mentre si attesta al 32% a circa 45.000 Pa. Pertanto l'utilizzo dell'equazione, relativa al caso di bassi flussi di massa, può essere applicata quando $p_v \leq 18.000$ Pa, in quanto il suo livello di affidabilità è più che soddisfacente. Tale valore rappresenta una soglia superiore, il cui superamento impone l'applicazione dell'espressione 4 al fine di contenere l'errore relativo ed ottenere una più precisa stima del flusso evaporante del biocombustibile, che è un parametro fondamentale per poter effettuare la classificazione dei luoghi di lavoro con possibile formazione di atmosfere potenzialmente esplosive, generate da vapori di bioetanolo.

Entrambe le equazioni (1 e 4) si fondano sull'ipotesi che la tensione di vapore possa essere considerata costante [9]. Ciò è valido fino a quando non varia la temperatura della pozza. Nella realtà la temperatura dello spandimento tenderà a decrescere in modo graduale. Pertanto il tasso di evaporazione, determinato nel presente lavoro, rappresenta una quantità massima, riferita ad una condizione isoterma, che si verifica solamente nelle fasi iniziali del processo evaporativo. La valutazione di m ha una notevole incidenza sulla sicurezza di un impianto industriale, in cui si impiega

bioetanolo o lo si produce, poiché consente di valutare se la zona è pericolosa o non ai sensi della Direttiva Atex 99/92/CE, e, qualora presentasse un grado di pericolosità (cioè si è in presenza di una zona 0 o zona 1 o zona 2), esso influenzerebbe la scelta dei macchinari e delle attrezzature di lavoro, che possono essere utilizzate in quella determinata area in modo da ridurre la possibile insorgenza di inneschi.

Conclusioni

I biocombustibili liquidi, come il bioetanolo, costituiscono una valida risorsa per poter rispettare i dettami, imposti dall'Unione Europea per quanto concerne gli obiettivi della politica energetica, che devono essere centrati dagli Stati Membri entro il 2030. Essendo tale vettore energetico un liquido infiammabile alto bollente, ai fini dello studio della classificazione dei luoghi di lavoro con presenza di atmosfere potenzialmente esplosive, che è un obbligo spettante al datore di lavoro ai sensi del D.Lgs. 81/08, bisogna prestare particolare attenzione alle condizioni di rilascio del fluido (in particolare alla temperatura, la quale influenza il valore della tensione di vapore), poiché un loro attento esame costituisce una condizione fondamentale per la scelta dell'equazione da applicare per valutare il tasso evaporante e il conseguente volume della nube di vapori infiammabili. Come si evince dallo studio condotto, la formula relativa ai bassi flussi di materia non può essere sempre utilizzata con successo, poiché ha un range di affidabilità e quindi di applicabilità ben delimitato. A ciò va aggiunto che i due modelli predittivi confrontati sono basati sull'assunzione della costanza della tensione di vapore, che risulta valida solamente nelle fasi iniziali dell'evaporazione. Nonostante queste necessarie puntualizzazioni le formule speditive comparate hanno un largo uso nella normativa tecnica, emanata dal Comitato Elettrotecnico Italiano per la classificazione dei luoghi di lavoro con possibile presenza di atmosfere potenzialmente esplosive, poiché sono caratterizzate da una rapida applicazione. L'unica strada percorribile, per ridurre il margine di errore nella determinazione della portata massica evaporante, è basata sull'utilizzo di codici

di calcolo sofisticati, che siano in grado di risolvere simultaneamente le equazioni, che governano lo spandimento e l'evaporazione dei liquidi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Lauri *et al.*, *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*, 2015, **2**, 149.
- [2] P.W.M. Brighton, *Journal of Hazardous Materials*, 1990, **23**, 215.
- [3] D. Mackay, I. Van Wesenbeeck, *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**, 10259.
- [4] C.J.H. Van den Bosch, R.A.P.M. Weterings, *Methods for the calculation of physical effects*, Yellow Book 3rd Ed., TNO, The Hague, 2005, 36.
- [5] D. Mackay, R.S. Matsugu, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1973, **51**, 434.
- [6] F. Briscoe, P. Shaw, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980, **6**, 127.
- [7] R.B. Bird *et al.*, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 1960, 32.
- [8] P.I. Kawamura, D. MacKay, *Journal of Hazardous Materials*, 1987, **15**, 365.
- [9] T.A. Cavanaugh *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 1994, **38**, 41.

Comparison between Predictive Models Aimed at the Assessment of Bioethanol Evaporation Flux From Pool

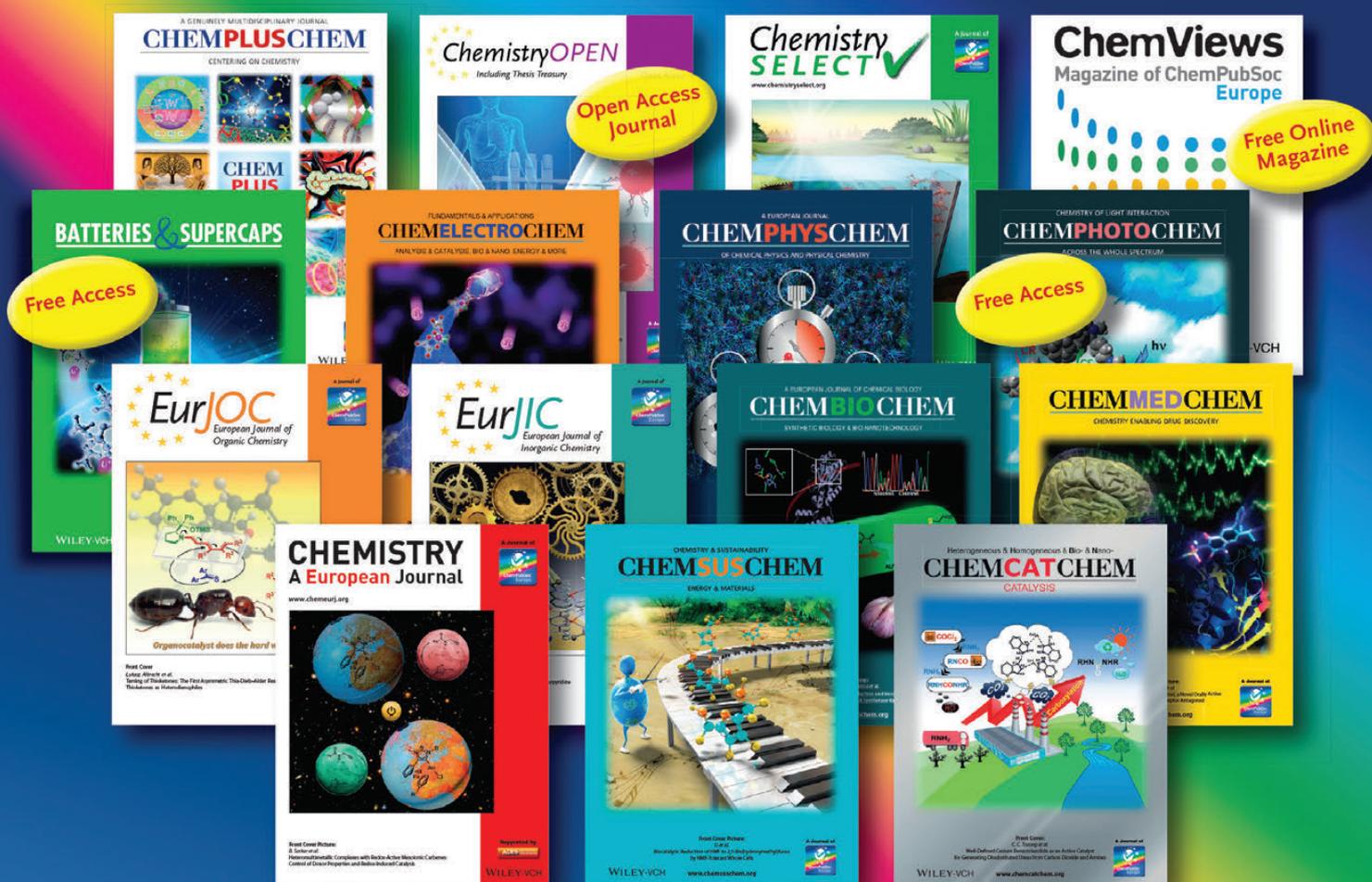
Ethanol, which is produced from biomasses, can be considered as a valid alternative to fossil fuels. When flammable liquids (such as the bioethanol), characterized by a boiling temperature above the ambient temperature, are released, the evaporation is mainly caused by the vapor diffusion. In order to calculate the evaporation rate of non-boiling liquids, exact calculation procedures can't be found in literature. In many cases, equations based on experimental results coming from tests, are used. The paper is focused on a bioethanol release and a comparison is carried out between the model referred to low-mass transports and the model, which is applicable to the high as well as to the low-mass transports.

Individual Member Rate of € 98,-*

for members of ChemPubSoc Europe societies



*(electronic access to your favorite ChemPubSoc Europe title, without local VAT)



www.onlinelibrary.wiley.com



One App

18 chemical society journals



Search for **ChemPubSoc Europe** in the stores

www.chempubsoc.eu

WILEY-VCH



VALENTINA DOMENICI

SMS LAB, SOFT MATTER SPECTROSCOPY LABORATORY

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE, UNIVERSITÀ DI PISA

VALENTINA.DOMENICI@UNIFI.IT

ORDINE, DISORDINE E... LA COMPLESSITÀ DEL MONDO PARZIALMENTE ORDINATO TRA ASPETTI CHIMICO-FISICI E APPLICAZIONI TECNOLOGICHE

Tra i materiali parzialmente ordinati che rientrano nella cosiddetta “soft matter”, i cristalli liquidi continuano a stimolare la ricerca nel campo dei nuovi materiali. È il caso degli elastomeri liquido-cristallini, noti per la proprietà di modificare la forma, in modo reversibile, quando sottoposti a stimoli esterni.

I cristalli liquidi, scoperti per caso dal botanico austriaco Friedrich Reinitzer nel 1888 studiando alcuni derivati del colesterolo, sono un classico esempio di materiali parzialmente ordinati [1], ovvero sistemi molecolari che possono avere vari tipi di ordine (orientazionale e posizionale) e diversi gradi di ordine (mono- e bi-dimensionale), intermedi tra quelli delle fasi disordinate, come la fase liquida, e quelli delle fasi ordinate, come la fase solida cristallina. Oltre ad aver rappresentato una grande sfida per la comprensione profonda delle proprietà della materia che ci circonda ed aver offerto lo spunto per lo sviluppo di modelli e teorie sulla struttura e sull'organizzazione molecolare nei diversi stati della materia, i cristalli liquidi permeano la nostra vita quotidiana [2]. Dai termometri a scala di colore formati dai cristalli liquidi colesterici, ai diffusissimi schermi a cristalli liquidi (LCD), dai sensori elettro-ottici e altri dispositivi fotonici fino alle più recenti lenti adattative e ai lettori Braille, i cristalli liquidi sono alla base di molte applicazioni tecnologiche. Questi sistemi parzialmente ordinati sono presenti anche in Natura, basti pensare alle membrane cellulari e al DNA in soluzione,

e potrebbero essere stati fondamentali per l'origine della vita sulla Terra [1, 2]. Chi si avvicina a questo ambito di ricerca non può non rimanere affascinato dalle proprietà ottiche dei cristalli liquidi, legate alla loro birifrangenza, su cui si basa una delle principali tecniche di riconoscimento dei cristalli liquidi, la microscopia ottica in luce polarizzata. Le immagini che si ottengono osservando questi materiali al microscopio, così come affascinarono il primo studioso che identificò e classificò questi materiali, il fisico tedesco Otto Lehmann, oggi incuriosiscono grandi e piccoli ai Festival della Scienza e agli Open day, come raccontato recentemente dal fisico Ingo Dierking [3].

Sono proprio le immagini ottenute con questa tecnica che permettono di apprezzare meglio il lavoro pubblicato da poco dal professor Jan Lagerwall dell'Università del Lussemburgo [4-6], che è riuscito a creare delle microsfele di elastomeri liquido-cristallini, con un parametro d'ordine orientazionale negativo, in grado di modificare la forma cambiando la temperatura (Fig. 1).

Ma vediamo da vicino come sono fatte le microsfele e quali sono gli aspetti interessanti dal punto di

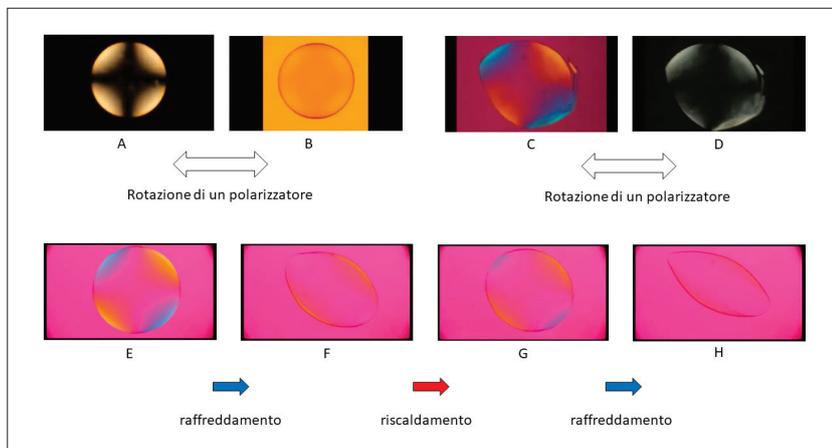
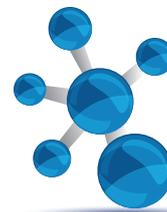


Fig. 1 - Alcune immagini ottenute al microscopio ottico in luce polarizzata di microsferi di elastomeri liquido-cristallini. Le immagini mostrano sia la birifrangenza delle microsferi ruotando uno dei polarizzatori (coppie A-B e C-D) sia il cambiamento di forma di una microsfera passando dallo stato liquido 'disordinato' (forma sferica) allo stato liquido-cristallino 'parzialmente ordinato' (forma allungata) (da E a H). Fonte: <https://www.youtube.com/watch?v=DO9OGHASM3k&feature=youtu.be>

vista chimico-fisico. Il gruppo di Langerwall ha sviluppato negli anni vari metodi basati sulla microfluidica per produrre oggetti di forme particolari nella scala dei micron e, in questo lavoro, ha utilizzato questi metodi per generare delle microsferi, letteralmente dei gusci di elastomeri liquido-cristallini (*liquid crystal elastomer shell*), sintetizzati a partire da precursori a base di acrilati e tioli, variamente sostituiti, reticolati in una fase successiva utilizzando un fotoinziatore. A differenza delle ricerche svolte finora, queste microsferi hanno una particolarità: le unità liquido-cristalline, ovvero i monomeri legati alla catena polimerica principale, sono distribuiti parallelamente alla superficie delle microsferi o, in altre parole, sono perpendicolari al raggio delle microsferi. Questo significa che, per come sono preparate le microsferi, esse possiedono un parametro d'ordine orientazionale negativo. Il parametro d'ordine orientazionale di una fase, indicato con P_2 , dal polinomio di Legendre di secondo grado, indica infatti l'allineamento medio delle molecole rispetto all'asse principale della fase, che è chiamato *direttore*. Come si può vedere in Fig. 2, nel caso che le molecole liquido-cristalline siano allineate perfettamente lungo il direttore, evidenziato in figura con una freccia spessa, il parametro d'ordine assume il suo valore massimo ($P_2=1$), mentre nel caso in cui le molecole si dispongano tutte

perpendicolarmente, assume il suo valore minimo ($P_2=-0,5$). Nel caso di una fase liquida, ovvero di un sistema completamente disordinato, P_2 è nullo, mentre nelle fasi liquido-cristalline, parzialmente ordinate, tipicamente il parametro d'ordine è positivo e assume valori compresi tra 0,5 e 0,8. Le microsferi del gruppo di Langerwall, di cui sono disponibili alcuni video molto istruttivi [4, 5], hanno un'altra peculiarità. Essendo costituite da elastomeri liquido-cristallini funzionano come "attuatori", ovvero possono modificare la loro forma in modo reversibile, passando dalla fase liquido-cristallina, ovvero parzialmente ordinata, a quella liquida, ovvero disordinata (vedi Fig. 2).

Generalmente, gli elastomeri liquido-cristallini vengono anche definiti termo-attuatori, perché il cambiamento di forma avviene cambiando la temperatura. D'altra parte, negli ultimi vent'anni, la ricerca in questo campo ha fatto numerosi passi avanti, per far sì che questa proprietà, tipica dei materiali a memoria di forma (*shape memory materials*), sia utilizzabile per applicazioni tecnologiche più disparate, dai muscoli artificiali ai micro-attuatori per la micro-biorobotica, dagli elettrodi flessibili ai sensori ottici e ai lettori bio-mimetici (Fig.

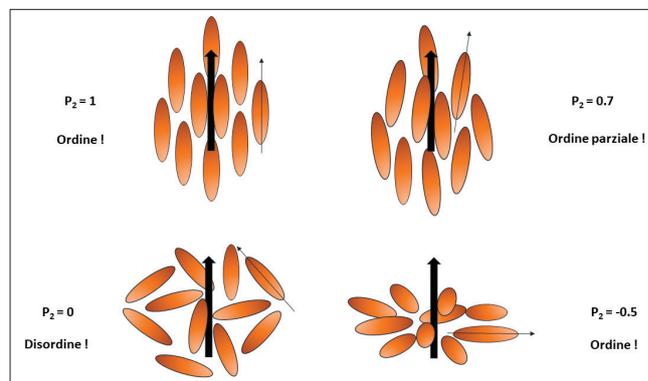


Fig. 2 - Schema della disposizione nello spazio di molecole liquido-cristalline (rappresentate come degli ellissoidi) in una fase ordinata (ideale) con le molecole allineate perfettamente lungo la direzione principale della fase ($P_2=1$) oppure perpendicolarmente ($P_2=-0,5$); in una fase totalmente disordinata, come la fase liquida ($P_2=0$) e in una fase "liquido-cristallina", parzialmente ordinata ($P_2=0,7$)

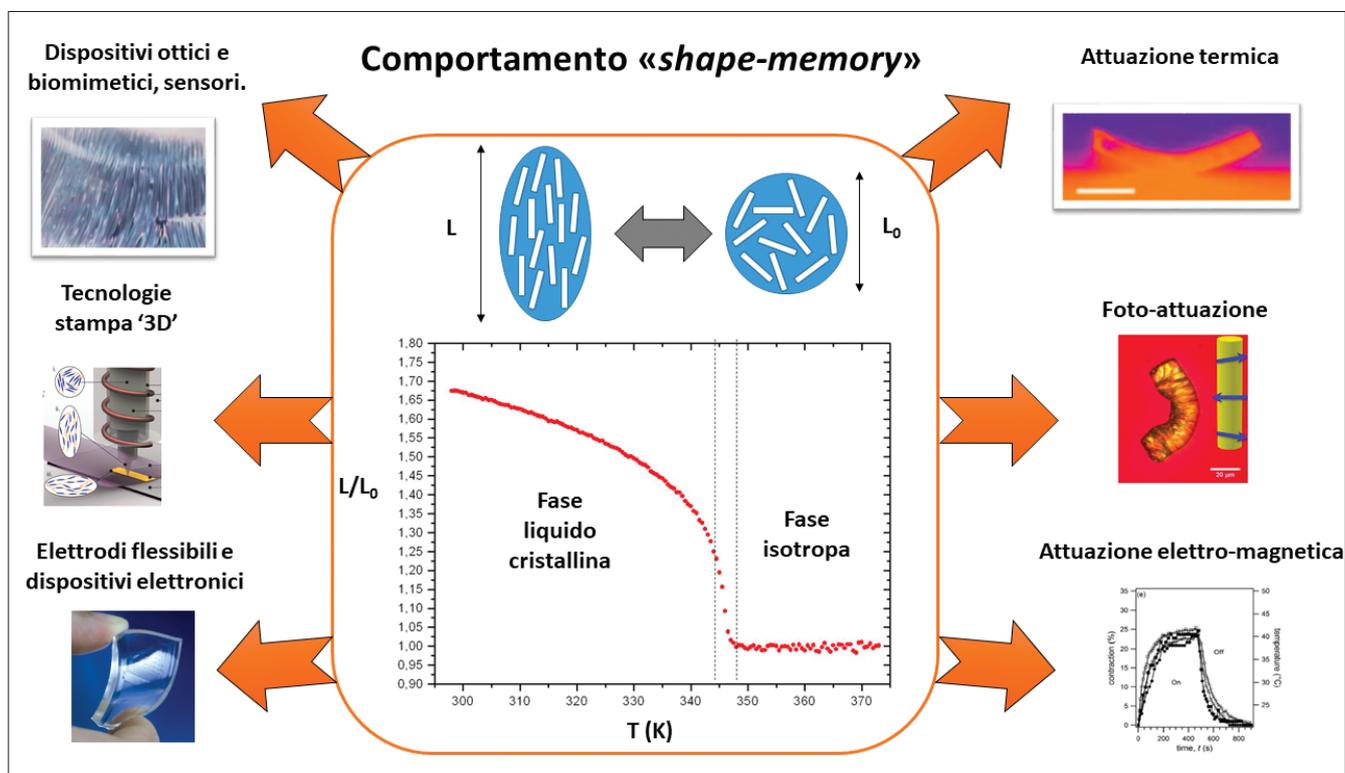


Fig. 3 - Schema delle diverse tipologie di attuazione e delle principali applicazioni derivanti dalla proprietà fondamentale degli elastomeri liquido-cristallini di modificare la forma, in modo reversibile (*shape memory*), passando dalla fase liquida (disordinata) alla fase liquido cristallina (parzialmente ordinata) e viceversa al variare della temperatura

3). Ad esempio, alcuni gruppi di ricerca hanno utilizzato monomeri fotosensibili per produrre elastomeri liquido-cristallini in grado di passare dallo stato disordinato allo stato parzialmente ordinato, e viceversa, se sottoposti a radiazioni di particolari lunghezze d'onda, dall'ultravioletto, al visibile fino all'infrarosso [7]. Altri gruppi hanno pensato di preparare materiali compositi introducendo nella matrice elastomerica micro- e nanoparticelle a base di materiali conduttori o aventi proprietà magnetiche, per ottenere sistemi attuatori sensibili a stimoli elettrici o magnetici [8-10].

La versatilità e le potenzialità degli elastomeri liquido-cristallini è legata alla composizione chimica dei reagenti di partenza, e, in particolare, alle caratteristiche strutturali dei monomeri liquido-cristallini, ma anche alle tecniche di preparazione, che sono fondamentali per ottenere un elevato grado di allineamento delle molecole liquido-cristalline, e quindi un alto parametro d'ordine. Un nuovo approccio di preparazione è stato messo a punto per allineare queste molecole in presenza di campi magnetici esterni [11] e ottenere così sistemi

compositi in grado di modificare la forma in modo reversibile, con diverse geometrie rispetto alla più classica geometria uniaassiale (Fig. 4). Questi attuatori, sviluppati nell'ambito di una collaborazione tra l'Università di Pisa e il Josef Stefan Institute di Lubiana (Slovenia), sono materiali compositi costituiti da una matrice polimerica, generalmente a base di polisilossani, e micro-particelle di elastomeri liquido-cristallini [12-16].

Una delle particolarità di questi materiali, denominati PDLCE, da *Polymer-Dispersed Liquid Crystal Elastomer* (Fig. 4), consiste nella possibilità di produrre materiali di varie dimensioni e forme a partire da una miscela di precursori e utilizzando una preparazione relativamente semplice, aprendo così a nuove applicazioni dei materiali liquido-cristallini, ad esempio nel campo della stampa 3D [11, 12].

Come intuibile da questi pochi esempi di lavori recenti nel settore dei cristalli liquidi, dal punto di vista chimico-fisico, gli elastomeri liquido-cristallini offrono un campo molto stimolante per comprendere meglio le complesse relazioni tra le proprietà macroscopiche dei materiali e quelle molecolari,

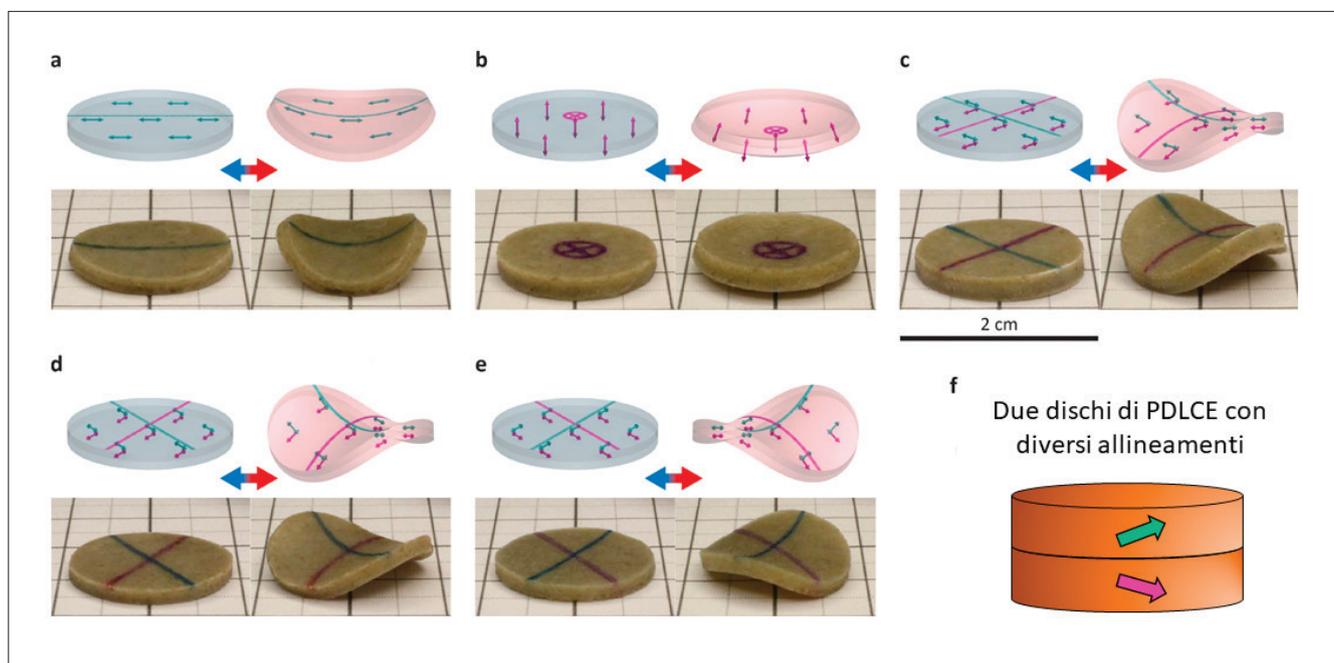
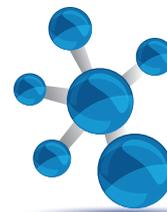


Fig. 4 - Differenti geometrie di attuazione, termica e reversibile, di sistemi costituiti da due dischi di materiale PDLCE con diversi allineamenti delle molecole liquido cristalline: a. "bending", b. deformazione centro-simmetrica, c. deformazione a sella, d. torsione destra ed e. torsione sinistra [11]

alla base di molte applicazioni tecnologiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Marchetti, V. Domenici, *La chimica nella scuola*, 2010, **3**, 131, <https://www.soc.chim.it/sites/default/files/cns/pdf/2010-3.pdf>
- [2] A. Marchetti, V. Domenici, *La chimica nella scuola*, 2011, **1**, **3**, <http://www.culturachimica.it/wp-content/uploads/universita/l-cristalli-liquidi.pdf>
- [3] V. Domenici, I. Dierking, *Liquid Crystals Today*, 2018, **27**, 2, DOI [10.1080/1358314X.2018.1438039](https://doi.org/10.1080/1358314X.2018.1438039)
- [4] <https://youtu.be/DO9OGHASM3k>
- [5] <http://www.janlagerwall.eu/>
- [6] V.S.R. Jampani, R.H. Volpe *et al.*, *Science Advances*, 2019, **5**, eaaw2476, DOI [10.1126/sciadv.aaw2476](https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2476), <https://advances.sciencemag.org/content/5/4/eaaw2476>
- [7] D.Y. Kim, K.U. Jeong, *Liquid Crystals Today*, 2019, **28**, 34, DOI [10.1080/1358314X.2019.1653588](https://doi.org/10.1080/1358314X.2019.1653588)
- [8] Z. Wang, Q. He *et al.*, *Soft Matter*, 2019, **15**, 2811, DOI [10.1039/C9SM00322C](https://doi.org/10.1039/C9SM00322C)
- [9] Y. Shang, J. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 3413, DOI [10.1039/C9TC00107G](https://doi.org/10.1039/C9TC00107G)
- [10] V. Cresta, G. Romano *et al.*, *Polymers*, 2018, **10**, 773; DOI [10.3390/polym10070773](https://doi.org/10.3390/polym10070773)
- [11] A. Resetic, J. Milavec *et al.*, *Nature Communications*, 2016, **7**, 13140, DOI [10.1038/ncomms13140](https://doi.org/10.1038/ncomms13140)
- [12] B. Verbeck, *Nature Physics*, 2016, **12**, 992, <https://www.nature.com/articles/nphys3959>
- [13] V. Domenici, *Liquid Crystals Today*, 2017, **26**, 2, DOI [10.1080/1358314X.2017.1279445](https://doi.org/10.1080/1358314X.2017.1279445).
- [14] <https://www.unipi.it/index.php/tutte-le-news/item/1534-cristalli-liquidi-per-costruire-muscoli-artificiali>
- [15] <http://smslab.dcci.unipi.it/>
- [16] <https://www.unipi.it/index.php/english-news/item/3496-four-new-research-projects-in-collaboration-with-mit-in-boston>

Order, Disorder... the Complex World of Liquid Crystalline Materials

Recent researches in the field of liquid crystals offered the opportunity to get better insights on the relationship between the orientational order and shape memory properties of liquid crystalline elastomer-based new materials.



ELEONORA POLO

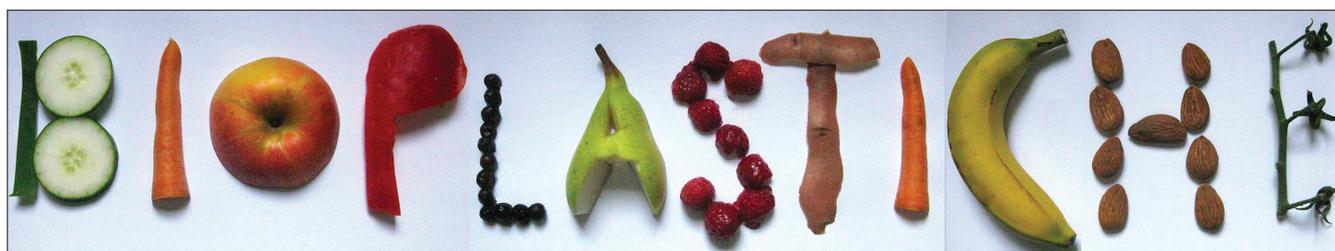
CNR - ISTITUTO PER LA SINTESI ORGANICA E LA FOTOREATTIVITÀ (ISOF)

BOLOGNA

ELEONORA.POLO@ISOF.CNR.IT

BIOPLASTICHE, UN RITORNO AL FUTURO

Bioplastiche, biopolimeri e plastiche verdi sono materiali emergenti di grande attualità perché potrebbero aiutarci nella delicata transizione verso materie plastiche a minore impatto ambientale rispetto a quelle impiegate attualmente. Ma conosciamo davvero questi materiali?



Sono passati quasi sessant'anni dalla famosa battuta del film *Il laureato* (Mike Nichols, 1967): «Voglio dirti solo una parola, ragazzo. Solo una parola. Plastica, Ben. Il futuro è nella plastica», eppure è ancora attuale e purtroppo lo sono anche i danni causati dall'abbandono nell'ambiente della plastica. Non è più rimandabile rivedere il design e le applicazioni degli oggetti di plastica, un materiale prezioso che non va demonizzato, perché svolge un ruolo importante nella società e nell'economia, purché sia usato e gestito in modo intelligente e responsabile.

Il 3 luglio 2019 è entrata in vigore la direttiva 2019/904 [1] del Parlamento Europeo sulla riduzione dell'impatto sull'ambiente di alcuni prodotti monouso di plastica. È un passo avanti importante, ma non dobbiamo illuderci che, come per magia, spariranno in breve tempo tutti i rifiuti di plastica in giro per il pianeta. La direttiva è uno strumento valido per sostenere un modello di economia circolare che privilegi manufatti e dispositivi riutilizzabili, sostenibili e non tossici, limitando l'impiego dei prodotti monouso, perché usiamo ancora per applicazioni di breve durata proprio i materiali plastici che impiegano più tempo a de-

gradarsi. La necessità di trovare alternative meno problematiche per la salute del pianeta dovrebbe stimolare l'innovazione tecnologica e l'adozione di comportamenti più responsabili da parte di tutti i cittadini.

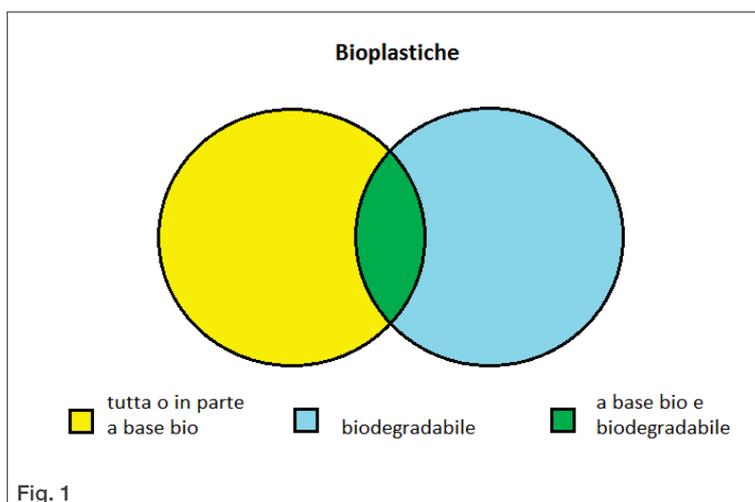
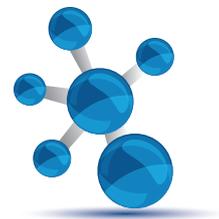
Le bioplastiche possono aiutarci in questa transizione, ma non devono diventare un alibi per non cambiare le nostre abitudini e le modalità di imballaggio e produzione. Si possono considerare una sorta di *airbag* che ci tutela in caso di incidente, ma non dobbiamo cercare lo scontro per provarne l'efficacia.

Benché esse rappresentino appena il 2% della produzione mondiale di polimeri, sono un settore industriale in grande espansione e si prevede che arriveranno a coprire il 20% del mercato nel giro di pochi anni. L'Italia, con 252 aziende, 2.550 addetti, 88.500 tonnellate di manufatti prodotti e un fatturato annuo di 685 milioni di euro (V. rapporto annuale di Assobioplastiche [2]), è uno dei leader europei del settore.

Non c'è niente di nuovo sotto il sole

Ripercorrendo la storia delle materie plastiche [3] emerge un dato interessante: tutti i polimeri arti-

La dott. Eleonora Polo è docente del corso di Didattica della Chimica presso il Dip. di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università di Ferrara.



ficiali sintetizzati nell'Ottocento provenivano da fonti rinnovabili, erano biodegradabili e avevano protetto dall'estinzione specie vegetali e animali, sempre più sfruttate per ottenere materiali pregiati ormai insufficienti a soddisfare i bisogni di una popolazione mondiale in crescita e con un maggiore potere d'acquisto. Dal punto di vista sociale hanno permesso l'accesso di ampie fasce della popolazione a beni un tempo riservati a pochi privilegiati. Questo equilibrio si è incrinato nel 1907 con l'invenzione della bachelite, il primo polimero sintetico che non ha un corrispettivo in natura, non è riciclabile né biodegradabile. Allora e nei decenni successivi, nessuno ha saputo - o voluto - pensare al fine vita di questi materiali fantastici che, nella maggior parte dei casi, ci sopravviveranno.

Sappiamo davvero cosa sono le bioplastiche?

Nel linguaggio comune sono quasi sempre associate a shopper, sacchetti per la pesata e sacchi per la raccolta della frazione organica, ma c'è molto di più. Inoltre, i termini bioplastica, biopolimeri, polimeri a base bio e plastiche verdi sono spesso considerati sinonimi, ma non è così. Oltretutto, per questa famiglia così eterogenea di polimeri non esiste ancora una definizione universale. In Europa la più diffusa è quella formulata da European Bioplastic: "Un materiale può essere definito bioplastica se possiede *almeno* una di queste caratteristiche: deriva, *anche solo in parte*, da risorse rinnovabili o è biodegradabile" (Fig. 1). L'ambiguità

di questa definizione sta nel fatto che non garantisce proprio la caratteristica che desideriamo di più, la biodegradabilità, cioè la capacità di un materiale di trasformarsi completamente in composti chimici semplici (anidride carbonica, acqua, composti inorganici e biomassa) per azione enzimatica di microrganismi come batteri, funghi o alghe.

C'è bioplastica e bioplastica

Sulla base di questa definizione si possono individuare tre classi di polimeri.

Tipo A: polimeri a base biologica derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili

Oltre ai polimeri naturali (*biopolimeri*), che sono sempre biodegradabili, si possono ottenere bioplastiche attraverso:

- i) *ristrutturazione chimica, termica e meccanica di polimeri naturali* come l'amido (da mais, frumento, patate, tapioca, riso) per trasformarli in materiali lavorabili caratterizzati da una maggiore resistenza all'acqua e migliori proprietà meccaniche, ma senza alterarne la struttura chimica. Sono le bioplastiche più diffuse (il 75% del mercato) ed economiche;
- ii) *polimerizzazione tradizionale di monomeri ottenuti per fermentazione di biomolecole* (zuccheri, amidi). L'esempio più noto è l'acido polilattico (PLA, Fig. 2a), un poliestere termoplastico ottenuto polimerizzando l'acido lattico prodotto per fermentazione batterica di amidi. È stata la seconda bioplastica (2002) commercializzata su larga scala. Questo materiale presenta eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, che lo rendono un ottimo candidato per la sostituzione di vari polimeri termoplastici da fonte petrolchimica. È anche usato in molti impianti medici perché si degrada nell'organismo in 6-24 mesi producendo acido lattico;
- iii) *sintesi all'interno di microrganismi geneticamente modificati partendo da zuccheri o lipidi*. I più noti sono i polidrossialcanoati (PHA, Fig. 2b), poliesteri biodegradabili di qualità elevata ottenuti per fermentazione con batteri. In particolari

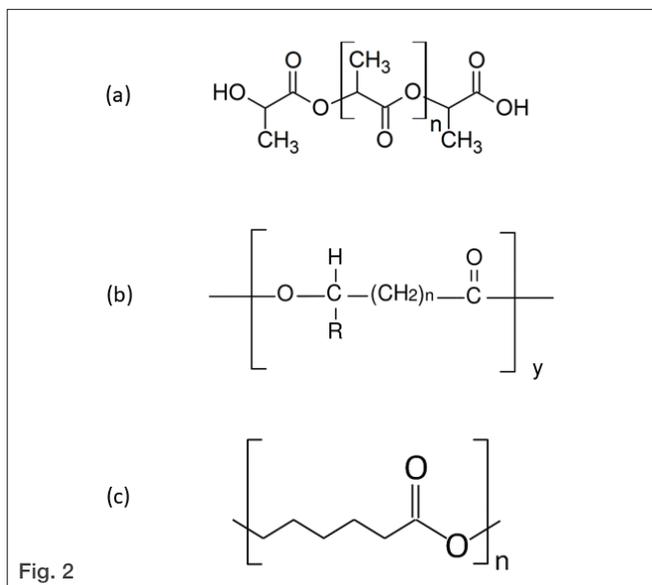


Fig. 2

condizioni di coltura (assenza di nutrienti come azoto, fosforo e zolfo) i microorganismi stessi diventano *reattori* di polimerizzazione che accumulano i PHA sotto forma di granuli che possono arrivare a costituire fino al 90% del peso secco della massa batterica. La composizione e le proprietà dei polimeri ottenuti dipendono dai batteri impiegati e della matrice di coltura.

Tipo B: polimeri derivati da fonti rinnovabili, ma non biodegradabili

Sono le cosiddette *plastiche verdi*, la versione più ecologica di polimeri come polietilene, polipropilene e polietilentereftalato (PET). In questo caso i monomeri, anziché essere ricavati dal petrolio, derivano dal bioetanolo prodotto per fermentazione di alcune specie vegetali. Il polimero finale è identico a quello di origine fossile, quindi spesso non è biodegradabile. Tuttavia, il ciclo di produzione genera meno gas a effetto serra e presenta un'impronta di carbonio più bassa.

Tipo C: polimeri biodegradabili derivati da fonti non rinnovabili

Sono alcune famiglie di poliesteri o di poliammidi (es. policaprolattone, Fig. 2c) che sono biodegradabili grazie alla chimica dei loro legami, analoga

a quella di vari biopolimeri.

In conclusione, la capacità di biodegradarsi di un polimero *dipende dalla sua chimica e non dalla sua provenienza*, quindi è irrilevante il fatto che derivi da fonti rinnovabili (biomassa) o non rinnovabili (fossili).

Biodegradabile è anche compostabile?

Un polimero biodegradabile è simile a una costruzione di Lego che può essere smontata nei suoi mattoncini elementari. La biodegradazione è un processo a stadi che inizia con la degradazione meccanica, un processo in cui la struttura del materiale si deteriora in modo irreversibile. Ad essa si associa l'attacco chimico-fisico provocato dall'ambiente circostante (calore, luce ultravioletta, agenti chimici del terreno) che produce frammentazione o depolimerizzazione finché non si arriva a molecole che possono essere metabolizzate dai microrganismi (Fig. 3). È dunque un processo molto complesso e sensibile a qualsiasi variazione ambientale. Non è quindi una proprietà assoluta, perché ogni habitat presenta popolazioni microbiche e condizioni differenti. È per questo motivo che le previsioni sui tempi di degradazione dei materiali polimerici sono così incerte, a meno che non si eseguano le valutazioni in un ambiente perfettamente controllato come quello utilizzato per definire i disciplinari dell'Unione Europea.

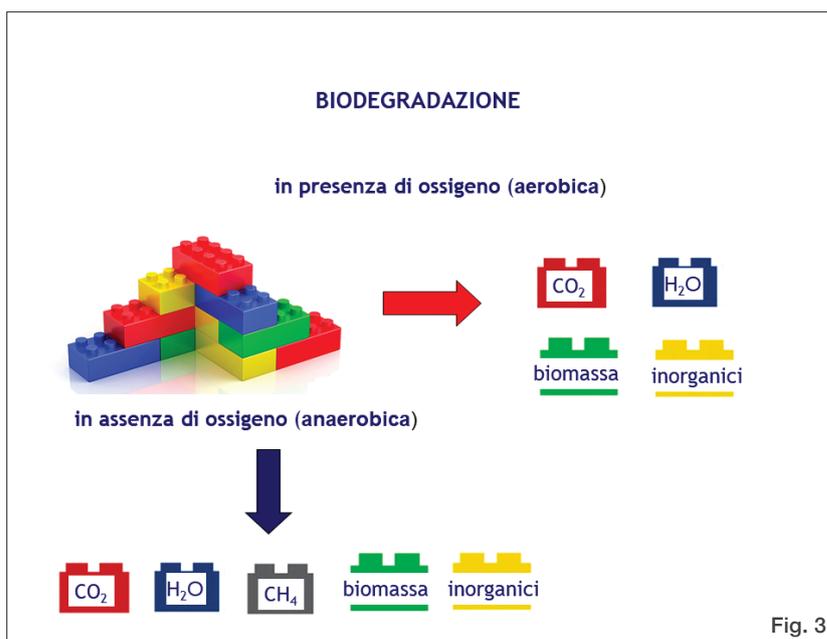
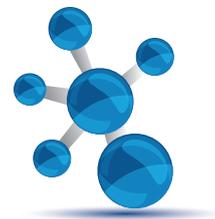


Fig. 3



Ha fatto il giro dei media la foto di uno shopper biodegradabile recuperato ancora intatto dopo essere rimasto tre anni sottoterra. Le scritte sono diventate illeggibili, ma la sportina ha mantenuto la sua integrità tanto da poter essere ancora utilizzata. Fa parte di un esperimento condotto dai biologi inglesi Thompson e Napper, che hanno studiato la biodegradabilità nel tempo di tutti i tipi di shopper in commercio in vari ambienti terrestri e acquatici [4].

Dal punto di vista della biodegradabilità possiamo dunque suddividere i polimeri, bioplastiche comprese, in tre grandi famiglie:

- a) biopolimeri, che, essendo interamente a base biologica, sono naturalmente biodegradabili e di solito rimangono tali anche dopo essere stati modificati;
- b) polimeri sintetici dallo scheletro portante costituito da soli atomi di carbonio (polietilene, polipropilene, PVC, polistirene,...), una struttura chimicamente molto stabile e difficile da biodegradare soprattutto se i carboni sono legati solo ad atomi di idrogeno;
- c) polimeri nella cui catena principale sono presenti anche atomi come azoto, ossigeno,... (poliammidi, poliuretani, poliesteri,...) che costituiscono, per così dire, un *punto debole* della struttura che favorisce l'attacco chimico e la degradazione.

Inoltre, a parità di polimero, i tempi e le modalità di degradazione risentono della formulazione (additivi, peso molecolare, grado di polimerizzazione, difetti nella catena polimerica, coloranti, stabilizzanti,...). Ogni singolo oggetto, poi, ha una *forma particolare* e una *storia specifica* che ne determinano lo stato di conservazione e la resistenza. Infatti la prima degradazione avviene preferenzialmente sulle superfici esposte e deteriorate, come spigoli e incrinature, ed è facilitata da un rapporto elevato fra superficie e volume (un film è più facile da aggredire di un blocco compatto).

La *compostabilità* è un requisito molto più restrittivo (norma UNI-EN 13432/2000) perché l'obiettivo finale è produrre compost da impiegare come fertilizzante nel settore agricolo. Si determina con un processo accelerato di deterioramento biologico realizzato in appositi impianti (temperatura costante di 60 °C, umidità controllata e presenza

di microrganismi). Il fenomeno della biodegradazione è ottimizzato per ottenere alte velocità di conversione e controllo della qualità del compost finale. La certificazione di compostabilità prevede che siano rispettate *contemporaneamente tutte le seguenti condizioni*:

- biodegradazione almeno del 90% dopo 6 mesi;
- disintegrazione di almeno il 90% della massa in frammenti inferiori a 2 mm (assenza di contaminazione visiva) dopo 3 mesi a contatto con materiali organici;
- bassi livelli di metalli pesanti;
- qualità del compost finale che non danneggi la crescita delle piante e rispetti valori precisi di alcuni parametri (pH, contenuto salino, livelli di azoto, fosforo, magnesio, potassio e solidi volatili).

Quindi *un materiale compostabile è sempre biodegradabile, ma non è vero il contrario*. Va anche ricordato che la compostabilità è garantita nei termini di legge solo in un impianto di compostaggio industriale che rispetti le condizioni del disciplinare, mentre le compostiere domestiche richiedono tempi più lunghi e, in caso di abbandono nell'ambiente, soprattutto se acquatico, l'esito della degradazione è ancora più incerto nei tempi e nei modi.

Perché le bioplastiche sono ancora una percentuale esigua rispetto alle plastiche tradizionali?

Nell'Unione Europea il loro uso dipende ancora molto dalle politiche nazionali, in particolare dal supporto legislativo e dall'introduzione di incentivi fiscali, insieme alla necessità di ridurre le discariche e grazie all'aumento dell'interesse dei consumatori per le plastiche sostenibili.

Tuttavia, devono essere ancora risolti alcuni problemi.

Costo elevato

Il costo delle bioplastiche risente di tutte le fluttuazioni nel prezzo e nel rifornimento delle derivate alimentari. Inoltre diventa meno competitivo ogni volta che si abbassa il costo del petrolio. Sul prezzo finale incide anche l'investimento economico richiesto dalla costruzione degli impianti di produzione e di lavorazione, perché quelli esistenti per i polimeri tradizionali sono difficilmente adatti o modificabili a questo scopo.

Prestazioni dei materiali

Le bioplastiche sono comunemente associate all'idea di materiali poco resistenti, ma questo vale per le tipologie di manufatti più economici (shopper) in cui spesso si risparmia sulla quantità di materiale. Sono già in vendita da tempo bioplastiche che offrono prestazioni paragonabili a quelle di alcuni polimeri tradizionali, anche se sono costose e dalla produzione più limitata.

Consumo di terreno agricolo

Come per i biocarburanti, non sembra etico utilizzare terra coltivabile per produrre vegetali da trasformare in plastica, soprattutto se il terreno viene ricavato deforestando porzioni estese di territorio. Queste coltivazioni impoveriscono il suolo, minacciano la biodiversità, influiscono negativamente sui cambiamenti climatici e contribuiscono all'aumento dei prezzi delle derrate alimentari nei Paesi più poveri. Tuttavia, la quota più ampia (67%) di terreno coltivabile è in realtà occupata dai pascoli, contro l'1% destinato ai biocarburanti e lo 0,02% alle bioplastiche. Un'alternativa interessante, di cui sono già presenti esempi di successo anche nel nostro Paese, è il recupero degli scarti dell'industria alimentare e casearia, in cui la parte non edibile è convertita in materiali di qualità.

Incertezza su riciclo e fine vita

Le bioplastiche in molti casi potrebbero essere riciclate, ma non sono compatibili con gli impianti e i sistemi di smistamento attualmente in funzione. Inoltre, la grande varietà di formulazioni rende il riciclo complesso e poco remunerativo. Occorrerebbero infrastrutture per la raccolta e il trattamento ben distribuite sul territorio, ma questo sarà possibile solo quando il volume di produzione e il mercato delle bioplastiche riciclate potrà garantire margini sufficienti di guadagno.

Questo sacchetto dove lo metto?

Per i consumatori è diventato sempre più complicato separare in modo corretto gli imballaggi: in Italia solo la metà dei manufatti biodegradabili arriva agli impianti di compostaggio; il 20% è buttato per errore nella plastica e il 30% finisce in discarica o nei termovalorizzatori (dati Corepla 2017). Anche i chimici spesso buttano le bottiglie di PLA

nella plastica! Le etichette attuali sono troppo piccole, difficili da interpretare per un utente non informato e collocate in punti poco visibili e variabili da manufatto a manufatto.

Conclusioni

Alcuni problemi si risolveranno nel tempo con l'aumento della diffusione delle bioplastiche e migliorando l'efficienza dei processi di lavorazione. Ma in questa fase iniziale sono indispensabili supporti legislativi, incentivi fiscali e sostegno finanziario. Per aiutare i consumatori nel conferimento occorrono etichette più chiare, campagne capillari di informazione e la creazione di infrastrutture per la raccolta e il trattamento.

In ogni caso è necessario rivedere le nostre modalità di consumo [5], riducendo gli imballaggi e limitando al massimo la plastica usata e gettata di ogni tipo, perché anche le bioplastiche vanno usate con intelligenza e nei contesti appropriati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904&from=EN
- [2] www.assobioplastiche.org/ricerca.html
- [3] E. Polo, C'era una volta un polimero. Storie di grandi molecole che hanno plasmato il mondo, Apogeo Education, Maggioli Editore, Sant'Arcangelo di Romagna, 2013.
- [4] I.E. Napper, R.C. Thompson, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **539**, 4775.
- [5] European Commission, A circular economy for plastics, 2019, www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/03/2019_RI_Report_A-circular-economy-for-plastics.pdf

Bioplastics, Back to the Future

Bioplastics, biopolymers and green plastics are emerging materials of great interest because they could help us in the delicate transition towards plastics with a lower environmental impact than those currently used. Do we really know these materials?



Società Chimica Italiana

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

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

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

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

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

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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



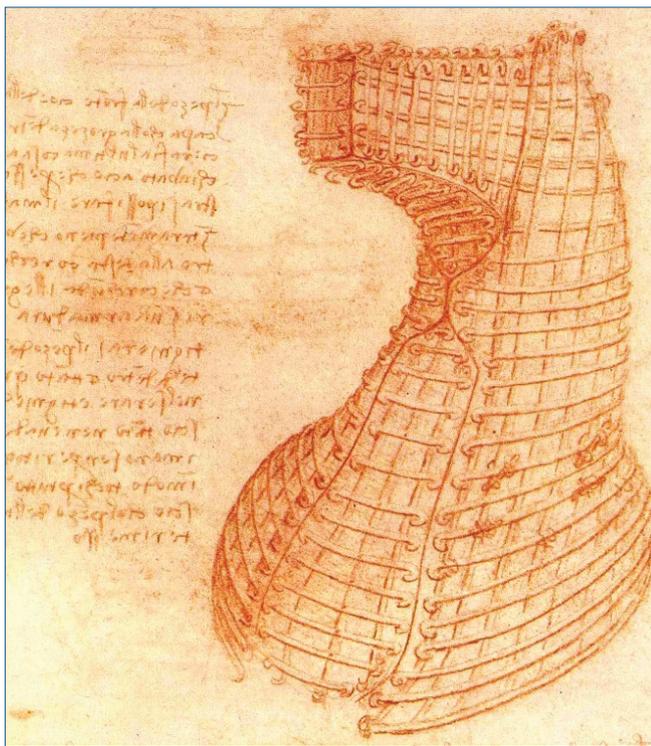
MARCO TADDIA

GRUPPO NAZIONALE DI FONDAMENTI E STORIA DELLA CHIMICA

MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

IL CHIMICO RETI, ESPERTO VINCIANO DI FAMA INTERNAZIONALE

In occasione delle celebrazioni indette per il 500° anniversario della morte di Leonardo da Vinci (1452-1519), pare opportuno integrare i fervori artistici e culturali creati da mostre ed eventi, con alcune notizie riguardanti un chimico che contribuì notevolmente ad approfondire gli aspetti tecnologici del genio vinciano. È un vanto per la nostra rivista perché, nel lontano 1952, Ladislao Reti (1901-1973) scrisse anche per La Chimica e l'Industria.



Disegno di Leonardo (Codice di Madrid II)

Chissà se il ventitreenne Ladislao Reti, originario di Fiume (Croazia), mentre discuteva all'Università di Bologna la sua tesi di laurea in Chimica [1] dal titolo "Le relazioni fra le sostanze aromatiche vegetali e la loro origine", aveva

già in testa il germe della passione per la storia della scienza? Non ci è dato saperlo ma dal suo biografo Bern Dibner (1897-1988), ingegnere elettrico nonché storico della scienza e della tecnologia, apprendiamo che Reti cominciò ad occuparsene prima per hobby, poi sempre più intensamente, nel corso di una carriera che lo vide impegnato come chimico industriale, ricercatore e anche imprenditore [2, 3]. Infatti, dopo la laurea italiana che si aggiungeva ad altro titolo similare conseguito a Vienna, Reti si trasferì in Argentina, dove partecipò alla fondazione della *compañía química* Atanor, che lasciò dopo qualche tempo per andare in Brasile a fondarne un'altra. Risale al periodo argentino la corrispondenza intrattenuta nel corso del 1956 con Giulio Natta (<http://www.giulionatta.it/pdf/corrispondenza/Argentina.pdf>), a dimostrazione di un rapporto professionale e di amicizia che si estendeva ai rispettivi familiari. Cessata la carriera di chimico-imprenditore, durante la quale non aveva trascurato la ricerca scientifica, come provano i numerosi lavori di chimica organica da lui pubblicati, poté dedicarsi interamente agli studi storici, prima in veste di *research associate* alla Elmer Bert Library of Vinciana, poi come docente alla University of California (Los Angeles) e, infine, come professore emerito alla stessa UCLA.





I suoi studi si concentrarono sin dall'inizio sulle fonti della scienza e della tecnologia rinascimentale, maturando competenze che lo collocarono tra i maggiori esperti del settore. Si occupò successivamente di documenti che altri avevano trascurato, come il Codex di Janello Torriani (Cremona, 1500 circa - Toledo, 13 giugno 1585), inventore naturalizzato spagnolo. Fu proprio nel corso di queste ricerche che Reti, convinto da tempo che presso la Biblioteca Nazionale di Madrid potessero trovarsi scritti inediti di Leonardo, cominciò a cercarli, inizialmente senza risultato. Andò meglio, per puro caso, a uno studioso americano, impegnato nella ricerca di ballate spagnole, il quale trovò in quegli anni alcuni manoscritti di incerta attribuzione ma riferibili al Vinciano. La fama di Reti era tale che fu incaricato di verificarne l'autenticità, poi di curarne l'editing e la pubblicazione per conto del Governo Spagnolo. Impiegò circa sei anni ma poi l'inedita collezione di disegni ed appunti leonardeschi (nota come Codici di Madrid I-II) fu restituita al mondo. Il primo resoconto della scoperta a firma Reti uscì nel 1967 [4], mentre nel 1974 vide la luce la raccolta di saggi *The Unknown Leonardo* [5], da lui curata e poi tradotta anche in italiano. Ci sarebbe ben altro da dire su Reti, insignito tra l'altro della prestigiosa *Leonardo da Vinci Medal* (1972). Rimedieremo prossimamente trattando dei suoi studi sulla "chimica" di Leonardo [6, 7].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Annuario della Regia Università di Bologna per l'A.A. 1924-25, Tipografia Neri, Bologna, 1925, p. 240.
- [2] B. Dibner, *Technology and Culture*, 1974, **15**(3), 440.
- [3] B. Dibner, *Isis*, 1974, **65**(3), 376.
- [4] L. Reti, *Technology and Culture*, 1967, **8**(4), 437.
- [5] L. Reti (Ed.), *The Unknown Leonardo*, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [6] L. Reti, *La Chimica e l'Industria*, 1952, **34**(11), 655.
- [7] L. Reti, *La Chimica e l'Industria*, 1952, **34**(12), 721.

ISTRUZIONI PER GLI AUTORI

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

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

TESTI

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagine, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.

[4] *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.

[5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
 MONICA.CIVERA@UNIMI.IT

Sistemi catalitici più ecosostenibili per le reazioni di Suzuki

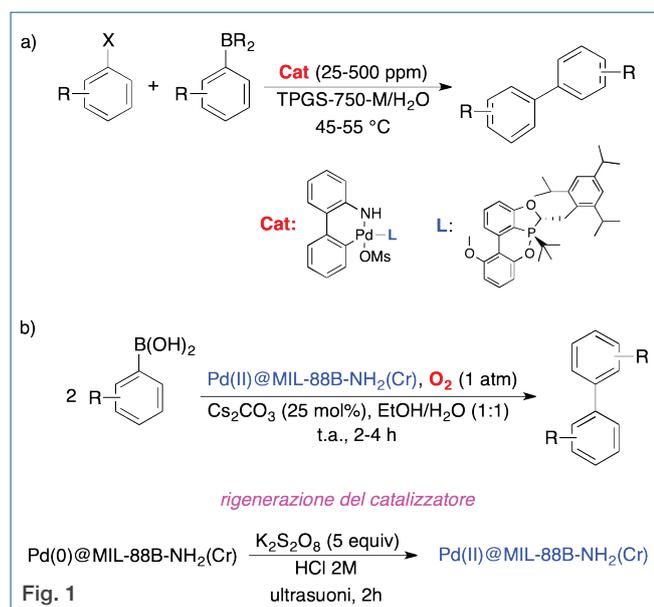
La reazione di Suzuki, con la quale è possibile formare legami carbonio-carbonio utilizzando alogenuri organici con acidi o esteri boronici, è indubbiamente tra le reazioni di *cross coupling* palladio catalizzate più utilizzate per la sintesi di derivati biarilici, grazie anche all'elevata efficienza e selettività ottenute in queste reazioni. Ad oggi l'obiettivo primario è quello di rendere questi processi sempre più ecosostenibili, al fine di eliminare o comunque minimizzare l'uso e la produzione di sostanze tossiche e nocive per l'uomo e per l'ambiente. Nel caso specifico delle reazioni di Suzuki, questo lo si può realizzare, ad esempio, attraverso lo sviluppo di procedure efficienti che prevedono un *loading* catalitico molto basso o mediante l'impiego di catalizzatori eterogenei facilmente recuperabili e riciclabili, ed evitando l'uso di solventi tossici.

A questo proposito il gruppo di Lipshutz [B.H. Lipshutz, *Chem. Sci.*, 2019, DOI [10.1039/c9sc02528f](https://doi.org/10.1039/c9sc02528f)] ha sviluppato un palladaciclo opportunamente funzionalizzato che è in grado di promuovere la reazione di Suzuki tra alogenuri arilici e derivati boronici (etero)arilici in un sistema acquoso (Fig. 1a). Questa procedura è molto interessante dato che utilizza un carico catalitico estremamente

basso, fino a 2,5 mmol% di palladio, con il quale sono stati preparati anche diversi intermedi chiave per la sintesi di prodotti di interesse farmaceutico con rese superiori al 90%. Il contenuto di palladio presente nei prodotti finali di *coupling* è risultato in gran parte dei casi inferiore a 6 ppm, che è un valore ben al di sotto della soglia raccomandata dalla FDA americana per prodotti farmaceutici.

L'impiego di catalizzatori eterogenei è un approccio altrettanto valido nell'ottica di una catalisi più sostenibile, come dimostrato da uno studio nel quale un catalizzatore ibrido, costituito da nanoparticelle di palladio supportate su grafene funzionalizzato con residui acidi, è in grado di promuovere reazioni di Suzuki in acqua [M. Blanco, *Green Chem.*, 2019, DOI [10.1039/c9gc01436e](https://doi.org/10.1039/c9gc01436e)]. Il catalizzatore risulta particolarmente stabile grazie alle forti interazioni che si vengono a creare tra il metallo e i numerosi gruppi carbossilici presenti sul grafene ed il suo recupero e riutilizzo sono risultati ottimali, mostrando stessa efficienza e selettività anche dopo cinque cicli catalitici.

Concludo segnalando un metodo molto efficiente per la reazione di omocoupling di acidi arilboronici a temperatura ambiente che prevede l'impiego di un catalizzatore eterogeneo formato da complessi di Pd(II) supportati su un *metal organic framework* [B. Martín-Matute, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 3933]. In questo caso la procedura prevede l'impiego di un ossidante (O_2) e di solventi ($H_2O/EtOH$) non tossici, nonché l'uso della base in quantità catalitica (Fig. 1b). Inoltre, nonostante dopo due cicli catalitici la specie attiva di Pd(II) tenda a formare particelle di Pd(0) inattive, per semplice sonicazione di quest'ultime con una soluzione acida di persolfato è possibile rigenerare completamente l'attività catalitica della specie Pd(II)@MOF.



Impariamo dai dati: i metodi deep learning nella chimica

Considerata la complessità dei problemi come la retrosintesi, l'ottimizzazione delle reazioni e la progettazione di farmaci, la chimica rappresenta un settore di grande sviluppo per i metodi *deep learning* [A.C. Mater, *J. Chem. Inf. Model.*, 2019,



59, 2545]. Questi approcci si basano su tre componenti principali: i dati (e la loro rappresentazione), il modello (che impara ad interpretare i dati) e la predizione (legata al tipo di applicazione). Non solo il numero dei dati ma anche il tipo di rappresentazione, ovvero il tipo di codifica usata per la struttura chimica, influenza il modello. Nel campo della chemoinformatica sono disponibili diverse tipologie di rappresentazioni molecolari; quello più utilizzato per i *deep learning* è il *molecular graph*, una rappresentazione 2D in cui gli atomi sono vertici collegati da spigoli che ne rappresentano i legami. L'informazione strutturale è poi tradotta in una matrice, l'input utilizzato dal modello. Un altro fattore che influenza il modello e dipende dai dati è la 'memorizzazione' o *overfitting* in cui l'algoritmo ha imparato 'troppo' e riproduce solo i risultati dei dati su cui è stato costruito e non la relazione che esiste tra loro. Per evitare questo problema, si dividono i dati in tre sottoclassi: *training*, *validation*, e *test sets*. Il *training set* (formato da circa il 60% dei dati) serve per aggiustare i parametri della rete neurale, il *validation set* (circa 10%-20%) per valutarne la performance su esempi non noti alla rete e quindi per selezionare il modello migliore, e il *test set* come verifica finale del modello scelto.

Per quanto riguarda il modello, i *deep learning* trasformano i dati (input) in una predizione, clas-

sificazione o in una specifica azione (output). Si basano sulla integrazione di *learner*, *evaluation* e *optimization*. Il *learner* consiste in un set di parametri che definisce come ogni input si trasformi in output, è calcolato con un ciclo di ottimizzazione o di '*training cycle*' in cui la *prediction* (output del modello) è quantitativamente comparata al valore reale tramite una *cost function* e la *optimization*, che modifica i parametri del *learner* per ridurre lo scarto tra la predizione attesa e quella calcolata (Fig. 2).

Le applicazioni di approcci *machine learning* alla chimica riguardano diversi settori, quelli più classici in cui servono ad accelerare i modelli computazionali, gestire grandi quantità di dati, costruire relazioni struttura-attività/proprietà, e quelli più pionieristici in cui viene replicato il processo decisionale umano, come la progettazione di materiali, farmaci, la pianificazione di una retrosintesi. In questo senso, fino a quando questi metodi non saranno rigorosamente testati, non si saprà se siano utili o meno ai chimici.

Per agevolare questo processo, nel campo della retrosintesi, si stanno sviluppando software più *user-friendly*, come ASKCOS (<http://askcos.mit.edu/>), *Machine Learning for Pharmaceutical Discovery and Synthesis Consortium*, per ottenere più facilmente un *feedback* dei chimici sulla sintesi pianificata.

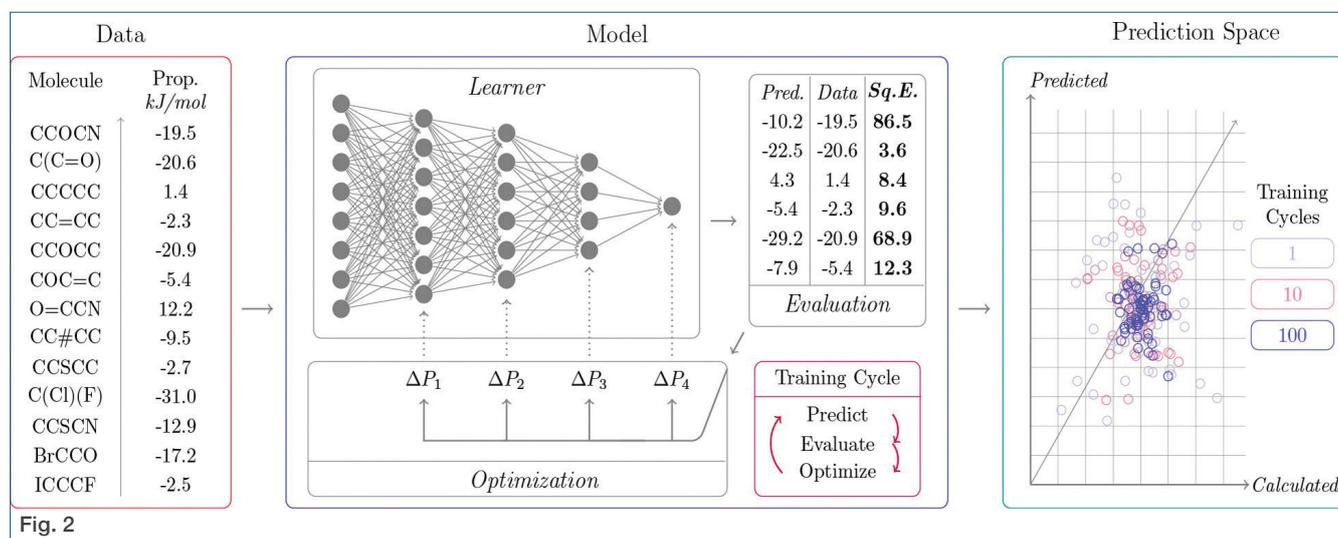


Fig. 2



CLAUDIO DELLA VOLPE
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT

LA SCI E LE RIVISTE PREDATORIE

Questo articolo nasce dall'analisi di ciò che succede nel campo della vita quotidiana della maggior parte di noi. Come sanno molti di coloro che leggono questo articolo, gestisco da quasi 25 anni la lista di posta della SCI, SCI-list, che nei fatti costituisce uno dei principali mezzi di comunicazione della nostra associazione.

SCI-list serve ad informare i soci delle iniziative all'interno della SCI; rivela anche come cambia però il nostro lavoro. SCI-list invia in media due messaggi al giorno, ma ovviamente il numero può variare fra zero ed alcune unità.

Negli ultimi quattro mesi ho avuto modo di verificare che poco meno del 10% dei messaggi riguarda la richiesta di collaborazione nel pubblicare numeri speciali di alcune riviste: tutte riconducibili ad un solo editore internazionale, un editore svizzero che non nomino, che è diventato famoso qualche anno fa quando un bibliotecario americano di CalTech, Jeffrey Beall, ha pubblicato su internet e mantenuta attiva per un po' una lista di attività editoriali definite predatory, predatorie. Ossia finalizzate non solo a fare profitti ma a farli nel modo peggiore, cioè alterando il normale meccanismo di peer review, che costituisce la garanzia essenziale di qualità delle pubblicazioni scientifiche, non impedisce gli errori, ma li evidenzia e prima o poi consente di eliminarli.

La lista di Beall non c'è più perché Beall ha ricevuto molte pressioni anche personali, ma ci sono altre liste, una a pagamento (eccessivo anche, 10.000 \$/anno) gestita da Clarivate Analytics, ma ci sono anche iniziative pubbliche come quella del governo norvegese che trovate su <https://dbh.nsd.uib.no/publiseringskanaler/Forside>, dove sono elencate decine di migliaia di riviste ciascuna con una valutazione pubblica.

Tornando al nostro caso, chi veniva definito un editore predone, è colui che alterava il meccani-

simo di peer review, facilitando la pubblicazione a pagamento dei lavori scientifici. Si tratta di alcuni degli editori cosiddetti Open Access (OA). Noi tutti sappiamo come funziona l'open access; è un tentativo di cambiare le regole monopolistiche del mercato editoriale globale nel quale editori come Elsevier, Wiley, Thomson Reuters, Springer o Clarivate Analytics fanno da despoti, imponendo agli autori la cessione dei diritti contro la pubblicazione che viene poi venduta molto cara. Essi gestiscono anche tutto il processo di peer review, cioè di valutazione dei pari a cui tutti partecipiamo anonimamente e gratuitamente; di solito questo lavoro



Jeffrey Beall



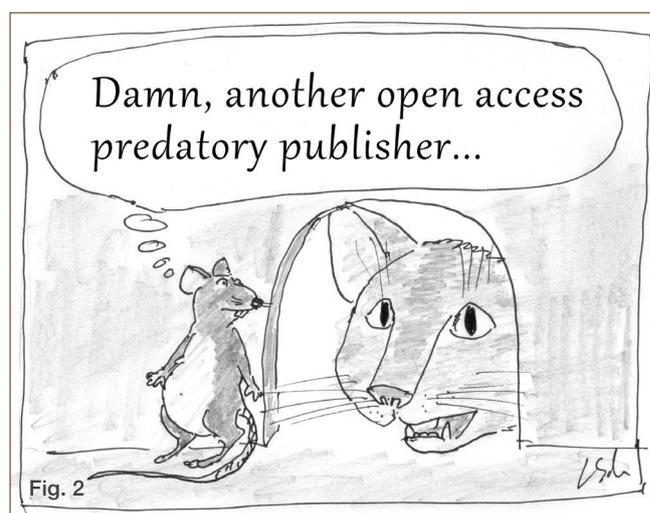


è fatto bene e certamente ha un costo scegliere le persone. Però è anche da dire che in pratica fai il lavoro con soldi pubblici, lo scrivi e per pubblicarlo cedi i diritti al publisher privato a cui fai anche da reviewer gratis per altri lavori: siamo al servizio dei grandi publisher di fatto a costo zero e gli Stati devono anche pagare per abbonare le proprie biblioteche alle riviste scritte di fatto dai loro stessi ricercatori. È un'assurdità del mercato e della merce! L'open access, attraverso il pagamento anticipato di una somma da parte degli autori e/o delle loro università, rende disponibili i testi a tutti gratis. L'idea è buona, serve a scardinare l'assurdo meccanismo descritto prima ed è stata attuata con una certa organizzazione a livello mondiale con riviste come *Plos One* che esistono da decenni usando il metodo; esiste una associazione degli editori OA che è impegnata a mantenere il meccanismo del peer review nei limiti necessari a farlo funzionare (<https://doaj.org/>).

L'altra possibile reazione al dominio despotico dei grandi editori è Sci-Hub, gestito dalla ricercatrice kazaka Alexandra Elbakyan (**la Robin-hood della ricerca**) oppure la pagina russa Genesis che raccoglie milioni di files di libri scientifici in modo pubblico. Nell'articolo dedicato a Sci-Hub, riportavo anche una stima dei costi e soprattutto dei profitti delle grandi aziende editoriali: dal 40 al 60%, <https://bibliosan20.wordpress.com/tag/predatory-publishers/>.

Questa, in breve, la situazione. Tuttavia l'OA, la parte "buona" del mercato, è stata "traviata", diciamo così, dall'inserimento di editori, in partenza in Paesi del terzo mondo ma oggi ben presenti dappertutto, che riducono o annullano il peer review o usano mezzi più "sottili", psicologici diciamo, che facilitano la pubblicazione e dunque mercificano completamente l'opera scientifica. Non solo profitti dunque, ma anche danno al nostro lavoro e alla sua immagine.

Analizziamo cosa fa una rivista di questo tipo che formalmente al momento non è predatoria; prendo un caso reale che non nomino per non fare la fine di Beall. Noto di passaggio che dal prossimo anno la lista del governo norvegese metterà in quarantena tutte le riviste di un certo publisher (potete veri-



ficare che sulla pagina norvegese le riviste di quel certo publisher che non nomino hanno tutte un valore previsto di zero a partire dal prossimo anno).

La rivista in questione fa peer review ed ha anche un IF (al momento, ma tanto l'IF è a pagamento anche quello) e pubblica ogni anno 12 numeri; in realtà dal 2019 ne pubblica 24, uno ogni 15 giorni. In tutto, da quando esiste, ha pubblicato 300 numeri, ma accanto a questi ha anche pubblicato un numero stratosferico di *special issues*, numeri speciali, oltre 1200. Gli special issues, dunque, costituiscono il grosso dei numeri e sono pubblicati affidando a singoli ricercatori l'onere di fare da editor scientifico. Questo meccanismo cambia completamente il ruolo dei reviewers perché mentre di solito l'editor della rivista è uno solo, di riconosciuta competenza e fiducia e i reviewers sono scelti dall'editor, in questo caso la scelta viene demandata ai singoli editor che crescono esponenzialmente di numero, con un'affidabilità e competenza molto più complessa da verificare. Di solito la possibilità di fare da editor viene offerta per e-mail chiedendo a singoli ricercatori su basi che non sono del tutto chiare.

Io stesso ricevo *quotidianamente* la richiesta di fare da editor di numeri speciali di riviste di questo tipo, spesso in settori lontani dal mio. Frequentemente, poi, a questo si affiancano offerte speciali: riduzioni di prezzo da pagare per la pubblicazione in modo da spingere le persone, cioè *noi* stessi, a pubblicare più facilmente.

Tutto si tiene; un mondo che ormai ha accettato il *publish or perish* si becca anche questi metodi da bancone della frutta e verdura.

È un mezzo sottile. Come si fa a valutare di quanto peggiora il peer review in questo modo? Di quanto peggiora la cosa se a fare da editor non è un ricercatore affermato ma uno che si sta facendo le ossa, bravo come volete, ma di fatto ancora ai livelli bassi della carriera? C'è un evidente conflitto di interessi.

Su questa base il nostro Paese ha reagito in modo peculiare, diventando in breve tempo uno dei Paesi con il maggior numero di citazioni; anche se poi si è scoperto che queste citazioni sono in gran parte dei casi autocitazioni.

Lo hanno scoperto alcuni ricercatori italiani che hanno pubblicato un lavoro al riguardo.

Secondo un rapporto stilato nel 2016 da SciVal Analytics per il governo britannico, le pubblicazioni italiane, non solo hanno superato quelle statunitensi in termini di impatto citazionale pesato (*field-weighted citation impact*), ma hanno raggiunto il secondo posto nel G8, appena dietro al Regno Unito [**"Citation gaming induced by bibliometric evaluation: a country-level comparative analysis"**, A. Baccini, G. De Nicolao, E. Petrovich, *Plos One*, sett. 2019, <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0221212>].

La situazione è certo complessa; si veda anche **un articolo di Nature sul tema**, ma la realtà è che la scienza è diventata merce. E io mi ribello!

Insieme a qualcun altro ho chiesto alla SCI di prendere posizione sul tema in modo pratico: la nostra lista di posta deve mandare l'avviso di innumerevoli e sempre più numerosi numeri speciali del tal o talaltro editore? O deve invece smettere di fare pubblicità a questo tipo di metodi? Nel frattempo avremo un fermo "tecnico". La SCI sente il problema e sta prendendo una decisione e forse quando leggerete questa mia l'avrà già attuata. Anch'io deciderò di conseguenza, ossia se continuare a fare il responsabile della SCI-list. Potrebbe anche questo essere un modo elegante per trarmi d'impaccio da un lavoro che io stesso ho inventato ma che mi sta sempre più stretto.

Ma voi che ne pensate?

VETRINA SCI

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



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

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

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



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In

oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

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