



2020

3



Economia circolare: verso un futuro sostenibile
Chimica organica: premi a giovani ricercatori



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





ECONOMIA CIRCOLARE- ECONOMIA SOSTENIBILE. È POSSIBILE UN FUTURO MIGLIORE?

In questo periodo di crisi legato alla pandemia del COVID-19, che ha messo a nudo la debolezza di un modo di vita poco rispettoso dell'ambiente e delle risorse disponibili, è doverosa e necessaria una riflessione profonda ed un'analisi per ripensare a modelli di sviluppo in grado di dare risposte quanto più possibile efficaci anche quando si presentano eventi inattesi, oppure non del tutto imprevedibili, capaci di sovvertire il nostro modo di essere. In questa fase abbiamo toccato con mano che i problemi e le condizioni degli esseri viventi, e non solo dell'umanità, non sono situazioni o drammi di altri, magari lontani e di cui possiamo anche non tener conto, ma ci possono coinvolgere personalmente. Anche nella più semplice quotidianità la mancanza o più difficile reperibilità di oggetti o di cibo, a cui non diamo spesso particolare valore ed eliminiamo come scarto, ci dovrebbe aver fatto riscoprire un consumo più intelligente e la capacità di riciclo, propria di società più attente a ciò di cui possono disporre.

Nell'ultimo secolo l'economia dei Paesi più ricchi è stata invece caratterizzata da un sistema industriale di produzione e consumi di massa, basato su estrazione di materie prime, produzione, consumo e successivo smaltimento di scarti e rifiuti. Nel mercato si è cercato di introdurre manufatti di breve vita commerciale, se non addirittura programmati per una fine rapida, inadatti ad essere riparati e spesso costituiti da materiali complessi di non facile o antieconomica separazione nei costituenti, così da rendere problematico anche un eventuale riciclo di questi ultimi. Questa tipologia di economia, definita lineare, accompagnata spesso da un marketing aggressivo che spingeva verso



l'acquisto di modelli/manufatti sempre nuovi e pluriaccessoriati (delle quali novità l'acquirente spesso non sapeva che farsene o non ne sentiva l'esigenza) non ha più ragione d'essere e va sempre più sostituita da una tipologia di economia, definita circolare (che personalmente mi piace più chiamare economia del riciclo) che possa garantire un modello di sviluppo

economico sostenibile nel medio-lungo periodo. Di per sé questo modello economico non è una novità ma forse ora ha acquisito maggiore spazio nella consapevolezza e nell'etica della società in generale e si sta facendo strada anche presso i consumatori. Certo la transizione verso una società incentrata su nuovi modelli di produzione e consumo, sulla riduzione dei rifiuti attraverso una progettazione e una manifattura di prodotti sempre più sostenibili, sul riutilizzo dei materiali invece di materie prime vergini e sulla valorizzazione di risorse organiche o inorganiche, attualmente sottoutilizzate o conferite direttamente in discarica, dovrà necessariamente prevedere riconfigurazioni sociali e istituzionali, oltreché sviluppo ed implementazione di tecnologie, ove ricercatori accademici e industriali di differente estrazione e competenze dovranno essere impegnati.

Per poter conciliare la crescita di una popolazione mondiale con un impiego oculato delle sempre più scarse risorse naturali, è necessario puntare ad uno sviluppo e a un benessere globale e duraturo, senza prevaricazioni o sfruttamento di chi è più debole o ha meno voce, cercando di coniugare nel modo migliore possibile il rispetto dell'ambiente, la salute e il giusto benessere individuale e delle comunità e la salvaguardia di questo mondo per le future generazioni.

Utopia o cambiamento drastico del nostro modo di pensare? Per non essere utopia, il cambiamento deve prevedere che ciascun individuo dia comunque il suo contributo, con una immagine poetica di M. Cartage-na de Furundarena, 花咲, “*facendo fiorire la versione migliore del proprio io*”.

L'economia circolare, o economia che si autosostie-ne, ha, quindi, come obiettivo il miglioramento della produttività delle materie prime impiegate, l'utilizzo di materiali a fine vita applicativa, come materie prime del medesimo processo, riducendo così lo spreco di risorse non rinnovabili, o, più in generale, il loro uso in altri processi, così da evitare di smaltire in discarica tutto ciò che possiede ancora una qualche utilità per-ché possa essere recuperato in maniera sostenibile e reintrodotta nel sistema economico.

In questo numero della rivista trovano spazio e rilevanza considerazioni approfondite e molto stimolanti di economisti dell'Università di Roma sulla “bioecono-mia circolare”, intersezione tra un'economia circolare ed un'economia basata sulla progressiva sostituzione dei carburanti fossili con biomasse, preferibilmente derivanti da scarti e rifiuti.

Sono poi presenti vari contributi che prendono in considerazione diverse tipologie di risorse naturali e rinnovabili e/o scarti e dimostrano come, con idee in-novative, è possibile valorizzarle in modo sostenibile. Le biomasse vegetali e, in particolare, la biomas-sa lignocellulosica, come descritto nel contributo di IPCB-CNR, può, ad esempio, fungere sia da mate-ria prima che da scarto nelle bioraffinerie per ottene-re numerose sostanze di interesse industriale e può, mediante opportuno frazionamento, essere conside-rata una possibile, valida alternativa alle risorse fos-sili. Tuttavia, il suo impiego e lo scale-up industriale del processo di conversione richiedono una forte collaborazione tra scienza e ingegneria, innovazione di processo e migliore comprensione della fattibilità economica.

Tecnologie sviluppate all'ISTEC-CNR permettono di convertire e valorizzare la fin qui meno considerata componente inorganica, costituita prevalentemente da fosforo e calcio, dello scarto ittico per ottenere materiali innovativi da applicare in campo agricolo e cosmetico.

Il recupero di metalli delle terre rare, tra i costituenti di apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita (RAEE) di significativo interesse dal punto di vista di valorizzazione di scarti, è stato oggetto di uno studio congiunto di centri accademici a Milano e Genova, che hanno sviluppato e confrontato le prestazioni di

carboni e carboni modificati con poliammine nella cattura e nel rilascio selettivo di ioni di tali metalli.

Il processo di concia delle pelli è stato studiato con un lavoro congiunto tra università ed industria in Veneto dove esiste, in questo settore, il principale distretto industriale italiano, in termini di fatturato e forza lavo-ro. È stata dimostrata la potenziale alternativa all'uso di cromo e di altri metalli nel processo di concia con la tecnologia LIFE GOAST, facilmente adattabile alla linea esistente di produzione, visto che non richiede di modificare gli attuali agenti ingrassanti e riconcianti e che, sicuramente, presenta minore impatto ambien-tale. In un'ottica di economia circolare, inoltre, il trat-tamento termico di pirolisi del sottoprodotto polvere di rasatura della pelle ha portato all'ottenimento di un biochar privo di metalli pericolosi e con caratteristiche promettenti per la sua applicazione come ammen-dante per il suolo.

Infine, una ricerca del Politecnico di Milano ha dimo-strato che un prodotto tipico di una bioraffineria come il glicerolo, essenzialmente considerato uno scarto, in combinazione con reazioni chimiche sostenibili ha portato a nuove molecole che sono diventate ingre-dienti di mescole elastomeriche per pneumatici, ca-ratterizzate da una maggiore integrità e da un minore impatto ambientale.

Altri significativi contributi della ricerca italiana ed eu-ropea per una chimica verde e sostenibile nell'ambito di un'economia circolare saranno presentati su que-sta rivista nel corso dell'anno.

Per concludere è opportuno sottolineare alcune con-siderazioni dal recente rapporto sull'economia circo-lare in Italia, con un particolare focus sulla bioecono-mia (<https://circulareconomy.network.it/rapporto-economia-circolare-2020>). Non tutte le attività che appartengono a questo settore hanno lo stesso significato dal punto di vista della sostenibilità. Per essere circolare e sostenibile, la bioeconomia deve essere rigenerativa: bisogna cioè utilizzare le risorse naturali mantenendo nel tempo la fertilità dei suoli e le altre condizioni ecologiche che consentono di rigene-rarle. Inoltre è indispensabile adottare idonee metri-che per misurare e monitorare le prestazioni dell'eco-nomia e della bioeconomia circolare e inserire tali dati nei criteri di accesso ai fondi di finanziamento e agli incentivi. Manca ancora, almeno in Italia, una visione strategica a medio-lungo respiro, che sia efficace ed omogenea su tutto il territorio nazionale, per quanto riguarda la transizione verso l'economia circolare, con l'individuazione di idonei strumenti di tipo tecnico, normativo, economico e formativo/informativo.





Società Chimica Italiana



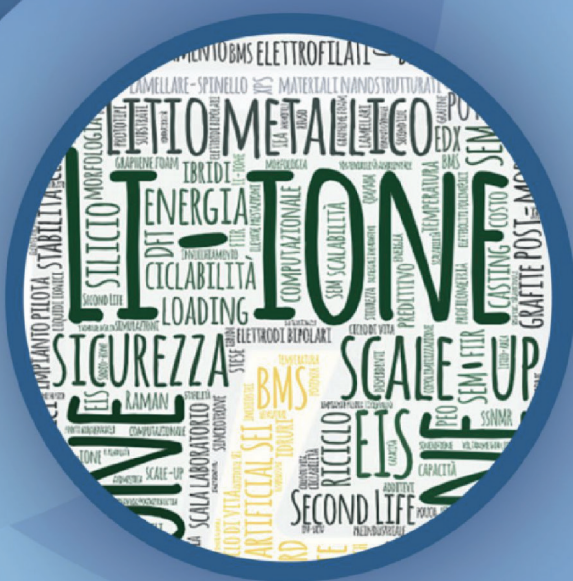
anno IV - N° 2 - MARZO/APRILE 2020

Chimica e Industria online

Organo Ufficiale della

2020

2



Facciamo il punto sulle batterie
Premio Primo Levi 2018 a giovani ricercatori

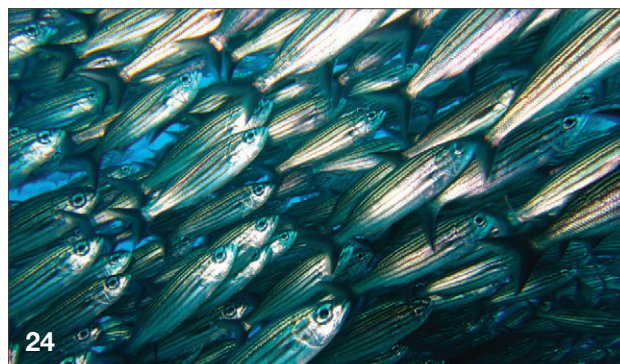
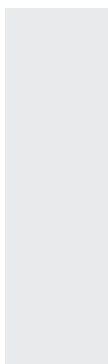
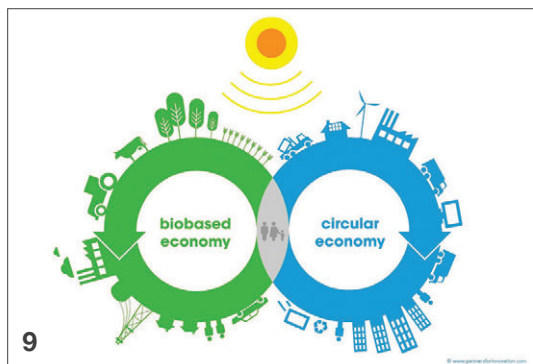
ISSN 2283-544X

BONUS PUBBLICITÀ

50%
investimento
pubblicitario
annuale

Contatta
la nostra
Concessionaria
di Pubblicità

 **agicom srl**
CONCESSIONARIA
DI PUBBLICITÀ
agicom.it



EDITORIALE

3 ECONOMIA CIRCOLARE-ECONOMIA SOSTENIBILE. È POSSIBILE UN FUTURO MIGLIORE?

Oreste Piccolo

CHIMICA & ECONOMIA CIRCOLARE

9 IL CAMBIAMENTO NECESSARIO: VERSO UNA BIOECONOMIA CIRCOLARE

Piergiuseppe Morone, Chiara Iurato,
Eleonora Nocco

16 WASTE SIDE STORIES

Stefania Angelini, Gennaro Scarinzi,
Mario Malinconico

24 IL FUTURO DELL'ECONOMIA CIRCOLARE È IL MARE

Francesca Carella, Alessio Adamiano,
Michele Iafisco

30 RIVALORIZZAZIONE DI METALLI DA RAEE

Cinzia Cristiani, Maurizio Bellotto,
Giovanni Dotelli, Elisabetta Finocchio,
Saverio Latorrata, Gianguido Ramis,
Paola Gallo Stampino,
Elena Maria Iannicelli Zubiani

36 IL PROGETTO LIFE GOAST

Sebastiano Tieuli, Michela Signoretto,
Elena Ghedini, Anna Carlesso, Antonio Costantin,
Claudio Bortolati, Riccardo Pasquale,
Massimiliano Silvestri, Luca Frighetto

44 DERIVATI DEL GLICEROLO PER COMPOSITI ELASTOMERICI CON BASSO IMPATTO AMBIENTALE

Maurizio Galimberti, Vincenzina Barbera

CHIMICA & ORGANICA

48 SINTESI E APPLICAZIONI DI NUOVE MOLECOLE CONTENENTI CALCOGENI

Damiano Tanini, Antonella Capperucci

52 ALLA RISCOPERTA DEL POTENZIALE SINTETICO DEI CHETONI NELLO STATO ECCITATO. CONCETTI, REAZIONI E APPLICAZIONI

Luca Dell'Amico

56 ASIMMETRIA PER SFUGGIRE ALL'EQUILIBRIO

Giulio Ragazzon

59 CHEMIOTERAPIA A BERSAGLIO MOLECOLARE

Alberto Dal Corso

CHIMICA & NOI

62 CHIMICA CONCIARIA ED ECONOMIA CIRCOLARE?

Adriano Intiso, Raffaele Cucciniello

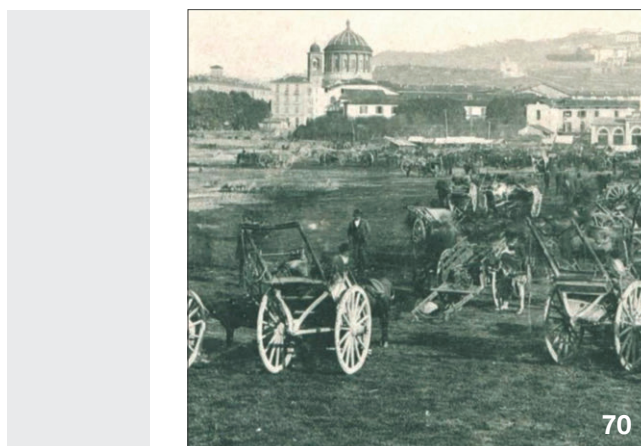
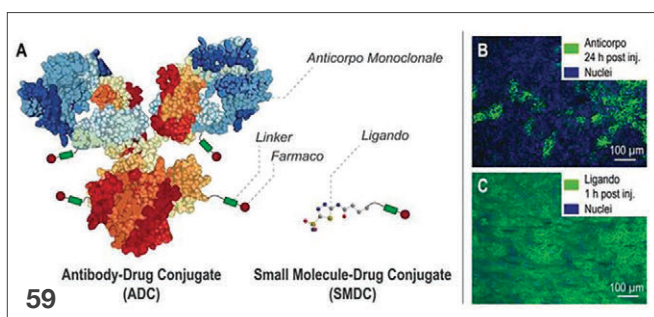
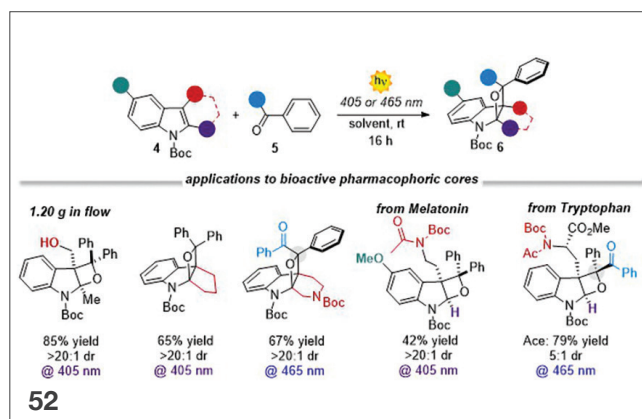
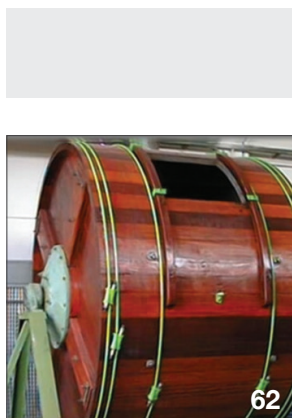
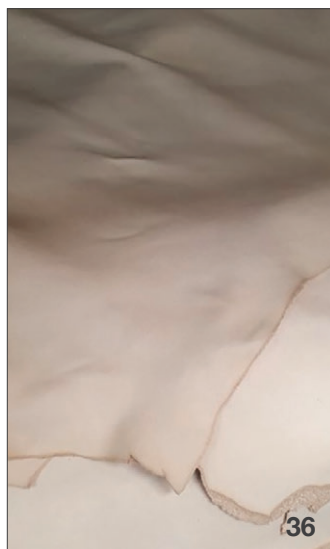
DALLA LETTERATURA

68 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

70 UNA QUESTIONE DI LIMITI

Claudio Della Volpe



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

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

COMITATO DI REDAZIONE

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

COMITATO SCIENTIFICO

Luigi Campanella, Sergio Carrà, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo, Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Fulvio Magni, Anna Maria Fadda, Salvatore Failla, Francesco Paolo Fanizzi, Gaetano Guerra, Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani, Claudio Minero, Italo Pasquon, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella, Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera, Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)

Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256

agicom@agicom.it

Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl

Roma

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

ISSN 2283-544X

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



SAVE web edition

Due giorni di eventi e incontri online con webinar, convegni, interviste ai key player, white paper, approfondimenti, normative articoli, video, corsi su:

- ✓ Automazione industriale e 4.0
- ✓ Sistemi di controllo e supervisione
- ✓ Cybersecurity per l'Industria
- ✓ Strumentazione e IOT

Il programma prevede:

- ✓ Una sessione plenaria mattutina con esperti del settore
- ✓ Una tavola rotonda con i principali attori del mercato
- ✓ Workshop pomeridiani, per l'occasione webinar
- ✓ Decine di contributi online selezionati da esperti di alto profilo
- ✓ Videointerviste e dirette con i principali esperti del settore
- ✓ Interazione avanzata fra visitatori, espositori e relatori

Ogni visitatore potrà:

- ✓ Partecipare ai convegni, tavole rotonde, webinar
- ✓ Interagire con i relatori, gli esperti di settore e gli sponsor
- ✓ Accedere a una selezione di contenuti premium
- ✓ Ricevere dopo l'evento una Guida sull'innovazione nel settore

Sponsored by



Supported by



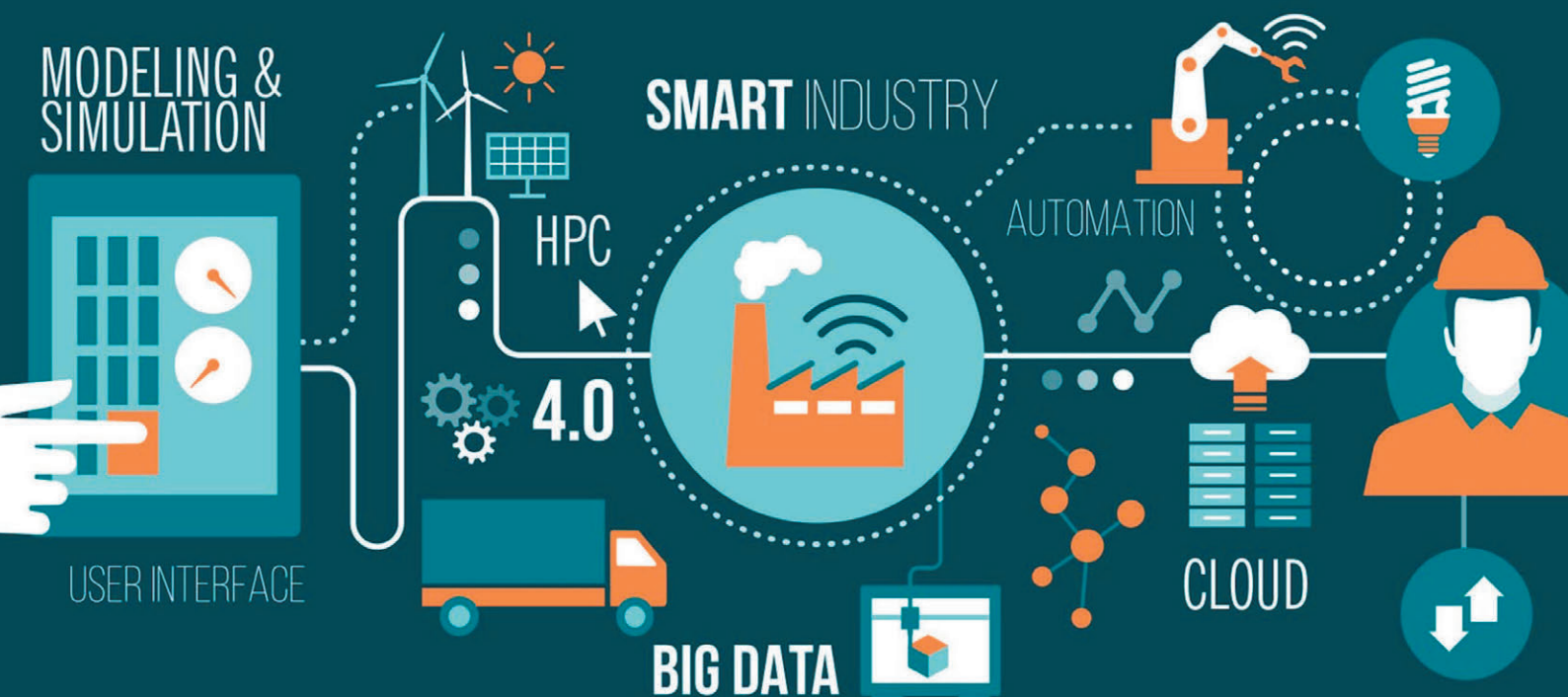
Organizzato da



Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali





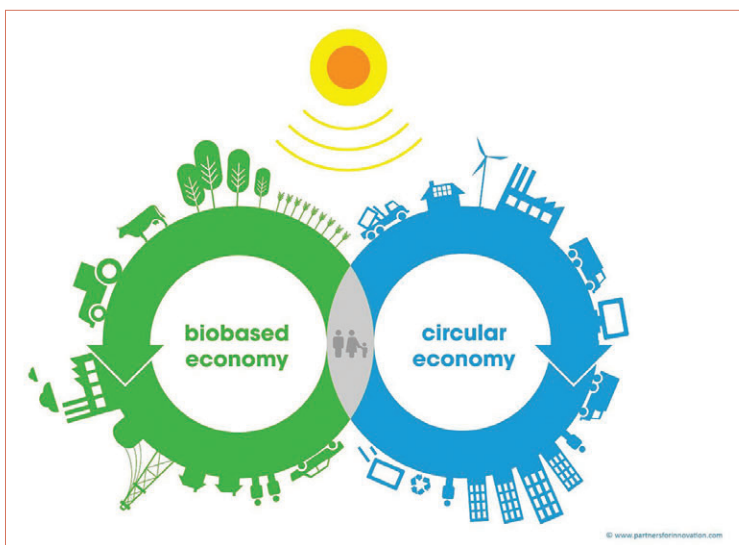
IL CAMBIAMENTO NECESSARIO: VERSO UNA BIOECONOMIA CIRCOLARE

La transizione da un'economia lineare ad una circolare è imprescindibile per garantire un modello di sviluppo economico sostenibile nel medio-lungo periodo. In tal senso, il passaggio verso una società incentrata su nuovi modelli di produzione e consumo, sulla riduzione dei rifiuti, sul riutilizzo e sulla valorizzazione delle risorse dovrà necessariamente includere grandi riconfigurazioni sociali e istituzionali, affiancate allo sviluppo di tecnologie radicalmente nuove.

Introduzione

Nell'ultimo secolo l'economia dei Paesi più ricchi è stata caratterizzata da un sistema industriale di produzione e consumi di massa, le cui dinamiche sono improntate ad un modello lineare basato sull'estrazione di materie prime, la produzione, il consumo e il successivo smaltimento di scarti e rifiuti.

In tale sistema lineare, le attività economiche producono e vendono grandi quantità di beni destinati a divenire rapidamente obsoleti. La tendenza che si è affermata nelle strategie aziendali e negli attuali modelli di consumo è quella di immettere nel sistema sempre nuovi prodotti, piuttosto che procedere alla manutenzione e riparazione dei beni già in uso. A ciò si aggiungono pratiche di "obsolescenza programmata", il cui obiettivo è allargare ulteriormente la produzione per favorire il consolidamento dei consumi di massa.



Tali strategie, seppur espansive in termini di reddito prodotto, hanno un forte impatto su produzione e accumulo di rifiuti, nonché sull'inquinamento marino, terrestre e atmosferico. In un tale quadro, la sostenibilità del sistema economico passa attraverso la sostituzione del tradizionale modello lineare di produzione

e consumo, altamente inefficiente, con un modello alternativo e ciclico. La sfida principale consiste, dunque, nel massimizzare il valore dei prodotti e dei materiali, contribuendo, in questo modo, a ridurre l'uso delle risorse naturali, generando un impatto sociale e ambientale positivo.

In una logica circolare, i prodotti, i materiali e i componenti devono anzitutto essere recuperati, attraverso la loro manutenzione, al fine di promuoverne il riutilizzo e il reimpiego; nell'impossibilità di un loro reimpiego, debbono essere rigenerati, affinché le parti funzionanti e riutilizzabili di un



Fig. 1 - Economia circolare [1]

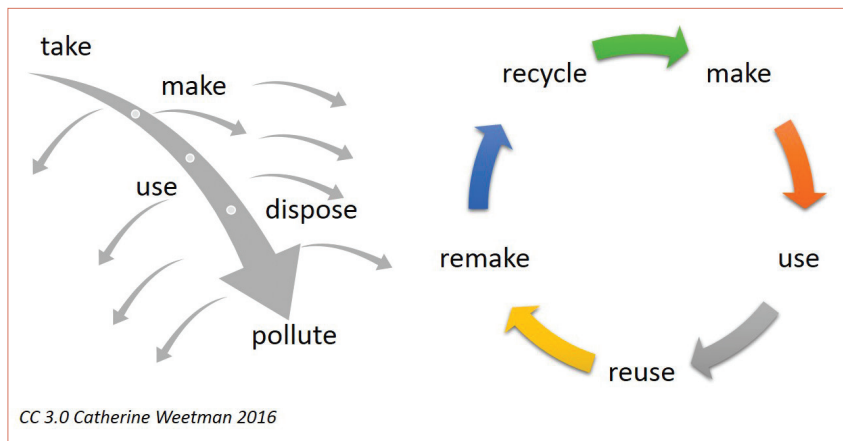


Fig. 2 - Bioeconomia circolare [2]

prodotto possano essere adoperate in un nuovo bene; la combustione per energia e lo smaltimento in discarica, infine, rappresentano, in un'ottica circolare, delle opzioni marginali se non del tutto impraticabili (Fig. 1, [1]).

La definizione di un nuovo modello di produzione e consumo sostenibile passa anche attraverso la progressiva sostituzione dei carburanti fossili con biomasse (preferibilmente derivanti da scarti e rifiuti) quale elemento chiave di una bioeconomia circolare (Fig. 2, [2]). Il passaggio da una società basata sui combustibili fossili a una società efficiente sotto il profilo dell'impiego delle risorse naturali rappresenta una grande opportunità per conciliare, in una prospettiva di sostenibilità di lungo periodo, la crescita con la protezione dell'ambiente attraverso l'uso prudente delle risorse rinnovabili a scopi industriali [3].

In questo articolo esamineremo quali sono le dinamiche che possono innescare ed accelerare il processo di transizione da un'economia lineare ad una circolare. Il lavoro affronta il tema in maniera non tecnica, facendo riferimento alla letteratura sulle *transizioni sostenibili* ed alla prospettiva multilivello (MLP - *Multi-Level Perspective*) che, a partire dai primi anni del XXI secolo, ha progressivamente guadagnato consenso tra gli studiosi di tali dinamiche. I cambiamenti di cui discuteremo in questo lavoro prendono le mosse da alcuni macro trend che stanno progressivamente modificando gli assetti mondiali, lo scacchiere geopolitico e le scale di priorità dei Governi nazionali.

I nodi sul tappeto

La transizione verso una bioeconomia circolare rappresenta una sfida improrogabile in un contesto di forte crescita della popolazione mondiale. Sulla base dei dati demografici si prevede, infatti, che la popolazione mondiale dagli attuali 7,7 miliardi, aumenterà di quasi un miliardo di persone nel prossimo decennio e raggiungerà i 9,6 miliardi entro il 2050 [4]. A questo si aggiunge una rapida crescita economica dei Paesi in via di sviluppo, i quali ospitano la grande maggioranza della popolazione mondiale. Nei prossimi 10 anni, tra l'altro, il numero di persone considerate come appartenenti alla classe media globale - cioè con un reddito compreso tra i 6.000 e i 30.000 dollari annui [5] - dovrebbe quasi triplicare, raggiungendo i 4,9 miliardi entro il 2030. Il contributo più significativo provverrà dalla Cina e dall'India, che, insieme, ospitano un terzo delle megalopoli del mondo, e i cui livelli di reddito sono destinati a registrare ulteriori significativi aumenti.

I cambiamenti demografici, dunque, si saldano alle dinamiche di crescita economica ed esercitano congiuntamente una crescente pressione sull'ambiente naturale, determinando un incremento nella domanda globale di cibo, di beni manufatti e di fonti energetiche, con impatti significativi sulla produzione di rifiuti e sull'inquinamento atmosferico.

Appare dunque del tutto evidente come l'impatto antropogenico sull'ambiente sia un tema centrale di indagine [6, 7]. Con l'aumento del reddito e

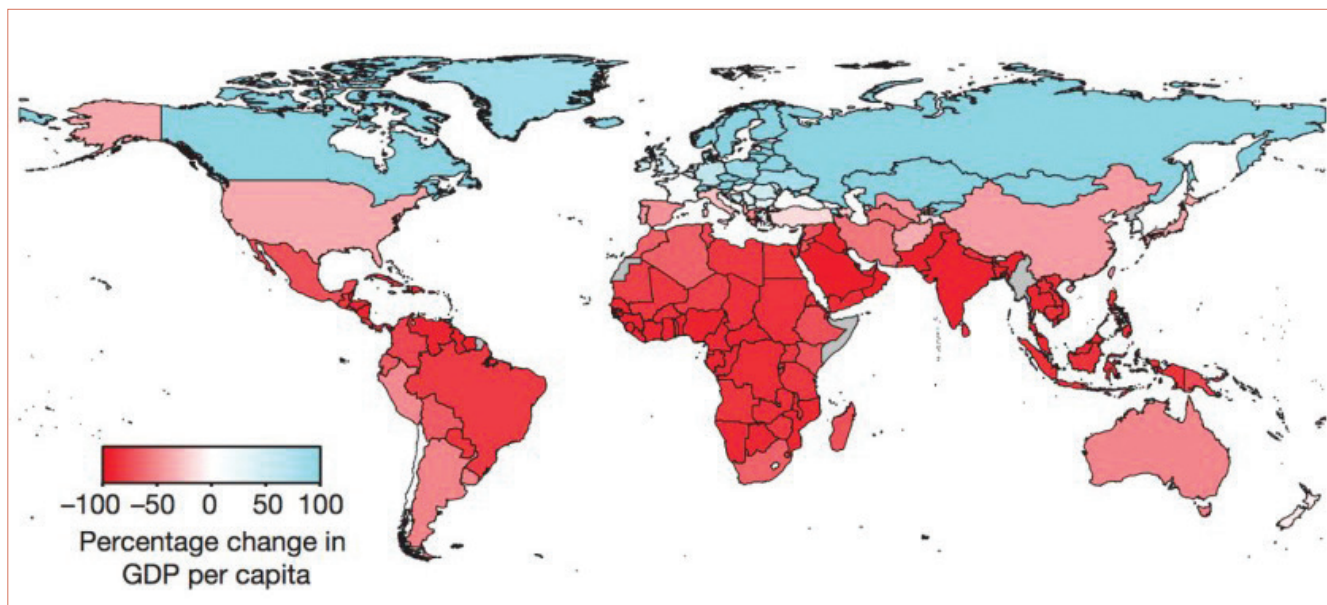


Fig. 3 - Impatti economici dei cambiamenti climatici futuri entro il 2100 [9]

della popolazione mondiale (ed in assenza di profondi cambiamenti tecnologici) la quantità di emissioni di CO₂ (legate al ciclo lungo del carbonio) è destinata inesorabilmente ad aumentare. Ciò produce effetti in termini di riscaldamento globale e, più in generale, di cambiamento climatico. Come osservato nella *Relazione sullo Stato della Green Economy* del 2019 [8], la temperatura mondiale è aumentata di circa 1 °C dall'inizio del secolo scorso. Tale fenomeno contribuisce al verificarsi, con sempre maggiore frequenza, di eventi estremi - tempeste più forti, ondate di calore più acute, periodi di siccità più intensi e prolungati, innalzamento del livello del mare e scioglimento dei ghiacciai - mettendo a dura prova la resilienza sistemica di molti Paesi nel mondo.

L'impatto climatico sull'economia, inoltre, contribuirà ad acuire la disuguaglianza tra Paesi ricchi e Paesi poveri (o in via di sviluppo), con significative ripercussioni sui flussi migratori. Le Nazioni economicamente più arretrate sono maggiormente colpite dagli effetti dell'aumento della temperatura perché sono concentrate lungo le medie e basse latitudini; le loro economie sono maggiormente dipendenti dal settore primario, il quale è più esposto alle variazioni del clima; hanno minori risorse finanziarie, economiche e istituzionali per far fronte ai cambiamenti climatici (Fig. 3, [9]).

Come già accennato, un ulteriore ambito in cui il combinato disposto di crescita economica e demografica può avere effetti esplosivi attiene alla gestione dei rifiuti. Con la crescita della popolazione mondiale, che è diventata sempre più urbana e affluente, la produzione di rifiuti è decuplicata nell'ultimo secolo, e potrebbe ancora raddoppiare entro il 2025 [10]. I rifiuti vengono prodotti più velocemente di altri inquinanti ambientali, compresi i gas serra. Nonostante gli sforzi intrapresi dalla maggior parte dei Paesi dell'OCSE per garantire la riduzione dei rifiuti e la dematerializzazione, si prevede che il volume dei rifiuti aumenterà ancora fino al 2050. Tale incremento è da imputare soprattutto alla crescita della popolazione urbana - un residente in città genera in media il doppio dei rifiuti rispetto alla sua controparte rurale di eguale ricchezza - e al cambiamento nella composizione dei consumi - con l'aumento del reddito familiare, infatti, si registra un aumento degli imballaggi, dei prodotti elettronici, dei giocattoli e degli elettrodomestici [11].

Il quadro teorico di riferimento

Alla luce di quanto discusso nel paragrafo precedente, la transizione da una società fortemente basata sul consumo di massa, sulla produzione incontrollata di rifiuti e sullo sfruttamento dei

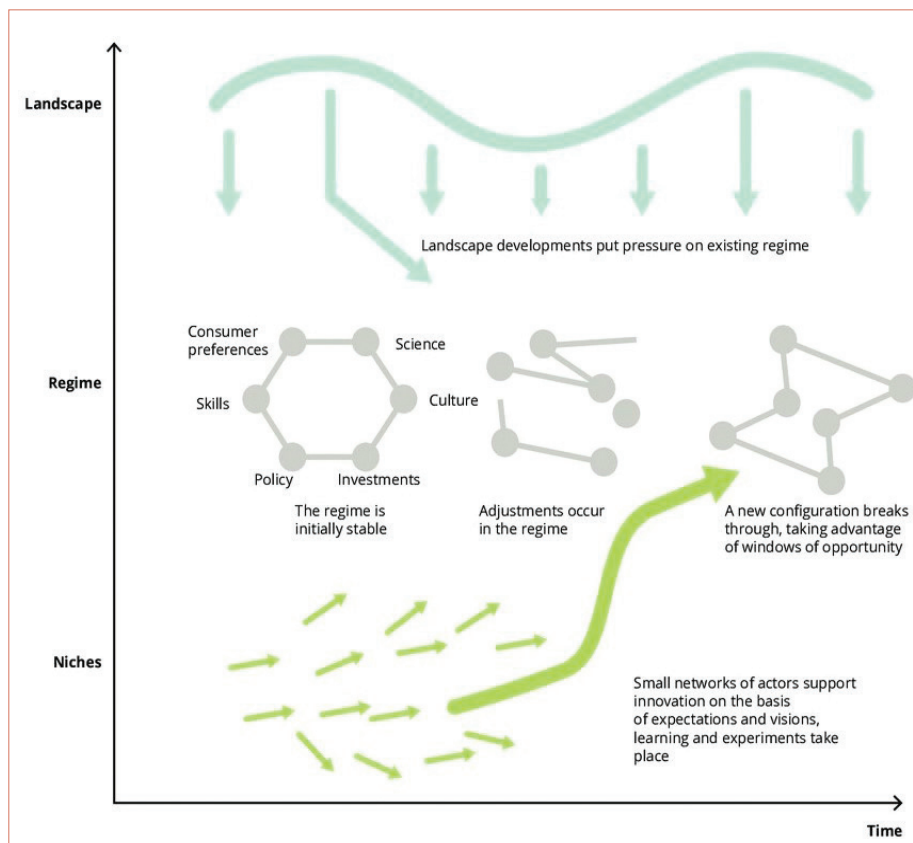


Fig. 4 - La prospettiva multilivello sulle transizioni socio-tecniche [13]

combustibili fossili ad una società incentrata su nuovi comportamenti di produzione e consumo, sulla riduzione dei rifiuti, sul riutilizzo e sulla valorizzazione delle risorse, è un'impresa non solo auspicabile, ma senz'altro necessaria a garantire la tenuta sistemica e la sostenibilità di medio-lungo periodo [3, 12].

La transizione deve necessariamente includere grandi riconfigurazioni sociali e istituzionali, affiancate allo sviluppo di tecnologie radicalmente nuove. È ampiamente riconosciuto in letteratura che i processi di transizione richiedano una valutazione approfondita del sistema e un'attenta comprensione delle complesse interconnessioni tra i diversi elementi dello stesso. Negli ultimi anni, un crescente numero di studiosi ha affrontato la questione, sia in termini teorici che in chiave empirica, promuovendo un quadro interpretativo fondato sulla cosiddetta prospettiva multilivello.

La cosiddetta *Multi-Level Perspective*, MLP permette di tener conto della natura complessa delle

transizioni socio-tecniche e delle loro forze motrici. L'approccio consiste in un modello che può essere visto come una struttura nidificata formata da tre livelli collegati (Fig. 4, [13]). Questi livelli sono denominati rispettivamente: nicchia innovativa (micro), regime tecnologico (meso) e contesto di *landscape* (macro).

La nicchia innovativa rappresenta il micro-livello e definisce uno spazio protetto per lo sviluppo e l'utilizzo di nuove tecnologie. Attraverso la sperimentazione, gli attori di nicchia imparano a conoscere la nuova tecnologia, promuovendone l'ulteriore sviluppo e aumentandone allo stesso tempo il tasso di applicazione [14]. In questa prospettiva, le nicchie, che inizialmente conservano le caratteristiche di una configurazione instabile,

divengono i luoghi di produzione dell'innovazione radicale [15]. Il micro-livello, dunque, rappresenta il luogo in cui si sviluppano e si alimentano le nuove tecnologie verdi. Partendo dal presupposto che una nicchia di innovazione matura è un elemento fondamentale per una transizione socio-tecnica, alcuni autori [16] hanno sviluppato una metodologia per indagarne empiricamente lo stato di maturità, identificando, in particolare, tre meccanismi chiave:

- 1) la convergenza delle aspettative;
- 2) la presenza nella nicchia di attori 'influenti';
- 3) un adeguato capitale di conoscenze.

La convergenza delle aspettative è fondamentale per determinare una visione condivisa tra gli attori coinvolti nella transizione; la presenza di attori influenti è necessaria al fine di dare operatività a tale visione mediante l'impiego delle necessarie risorse; infine, l'accumulazione di conoscenza è dirimente nel percorso di maturazione tecnologica della nicchia.



Il regime socio-tecnico rappresenta l'unità di analisi a livello meso. Esso può essere definito come una configurazione stabile di istituzioni, tecniche e artefatti, così come di regole, pratiche di condotta e reti interpersonali che saldano il paradigma tecnologico dominante alle sovrastrutture sociali, istituzionali ed infrastrutturali su cui si innesta [17]. Il meso-livello rappresenta, quindi, la configurazione socio-tecnica dominante associata alla traiettoria insostenibile entro la quale il sistema è bloccato.

Infine, il contesto di *landscape* consiste in un insieme di profonde tendenze strutturali e altre variabili locali che vanno oltre l'influenza diretta degli attori del regime. Il macro-livello è quindi il luogo in cui si determinano le condizioni per plasmare e alimentare la visione di un nuovo regime socio-tecnico. Tenendo conto dell'eterogeneità degli elementi che compongono il contesto socio-tecnico, alcuni autori [12] hanno analizzato il macro-livello attraverso un'analisi sistematica delle fonti di pressione che vengono generate nei confronti degli attori del regime. Preliminarmente gli autori hanno distinto tra fonti di pressione involontarie e fonti di pressione intenzionali. Nella prima categoria rientrano le pressioni esercitate da attività del tutto imprevedibili che agiscono sul sistema come *shock* esogeni, ossia da eventi che influenzano il regime incidentalmente e non generate a questo scopo (ad esempio terremoti e guerre). Al contrario, la pressione intenzionale è deliberatamente esercitata dai soggetti interessati al fine di destabilizzare il regime socio-tecnico. Successivamente, gli autori si sono concentrati sulle fonti intenzionali, distinguendo tra pressioni esercitate da attori globali e pressioni esercitate da attori locali, identificando nel canale economico e nel canale politico i tramiti attraverso i quali gli attori globali e quelli locali esercitano la loro pressione.

La transizione avviene quando il regime socio-tecnico esistente viene sostituito da una tecnologia di nicchia sufficientemente matura [18]. Affinché ciò avvenga si deve determinare un allineamento di pressioni dall'alto e dal basso (cioè dal livello macro e dal livello micro) tale da aprire una *finestra di opportunità* per il cambiamento, nell'ambito della quale si deve inserire una nuova tecnologia in grado di passare da un livello di nicchia a nuovo regime socio-tecnico dominante.

La transizione verso una bioeconomia circolare: un caso di studio

Muovendosi nell'ambito del perimetro teorico descritto nel precedente paragrafo, alcuni autori [19] hanno condotto uno studio preliminare per valutare, in maniera comparativa, il livello di maturità della nicchia della bioplastica in Italia e in Germania e i rispettivi meccanismi di pressione esercitati a livello istituzionale mediante opportune scelte di *policy* a sostegno dell'industria delle bioplastiche poste in essere dai rispettivi governi. I due casi studio messi a confronto risultano particolarmente salienti considerato l'elevato livello di consumo di materie plastiche convenzionali e l'elevata capacità di produzione di bioplastiche in entrambi i contesti nazionali.

Le politiche poste in essere da Italia e Germania si inseriscono nel quadro unitario di regolamentazione europea in materia di bioeconomia. Ciononostante, le misure adottate dai rispettivi governi nazionali si differenziano significativamente per approccio: da un lato, i tedeschi hanno realizzato ingenti investimenti pubblici in ricerca e sviluppo, al fine di promuovere la bioeconomia tedesca attraverso una politica prevalentemente volta a stimolare l'offerta; dall'altro, l'intervento di *policy* del legislatore italiano ha mirato a incentivare la domanda, in virtù della già adeguata offerta del settore privato.

Le differenti politiche adottate hanno influenzato diversamente l'emergere della nicchia delle bioplastiche nei due Paesi in esame. Entrambi i Paesi hanno registrato un'incoraggiante dinamica di convergenza delle aspettative da parte dei principali *stakeholder* coinvolti nella nicchia innovativa. Tuttavia, sono emerse criticità riconducibili al mutevole e instabile quadro istituzionale e regolamentare. Da un'analisi condotta mediante interviste ai principali attori del settore considerato, è emerso come solo un terzo degli intervistati, per lo più situato in Germania, consideri la mancanza di domanda di bioplastiche e la mancanza degli investimenti nel settore come ostacoli allo sviluppo del mercato; in nessuno dei due Paesi, la mancanza di conoscenze tecniche e manodopera qualificata è percepita come una minaccia allo sviluppo del settore.

Un'interessante differenza è emersa in rapporto alla percezione che gli esperti del settore hanno circa la sostenibilità ambientale del processo di produzione delle bioplastiche. Mentre in Italia vi è una sostanziale convergenza di vedute riguardo la sostenibilità del settore, in Germania la sostenibilità ambientale delle soluzioni a base biologica è messa in discussione, soprattutto dalle ONG ambientaliste.

Per quanto attiene alle reti, sia formali che informali, di conoscenza delle due nicchie, nel caso italiano, è emersa una struttura relativamente dispersa, con connessioni concentrate tra le aziende coinvolte nella produzione di bioplastiche, e scarsi collegamenti esterni con altri soggetti presenti, a vario livello, nella nicchia innovativa (es. istituti di ricerca e ONG). L'intensa condivisione di conoscenze tra le imprese italiane è dovuta principalmente alle dimensioni ridotte delle imprese che operano nel settore delle bioplastiche, unitamente a un mercato frenetico promosso dalla politica a sostegno della domanda del *policy maker* italiano.

In Germania, la partecipazione delle istituzioni pubbliche, degli istituti di ricerca e delle ONG nella rete di conoscenza è molto più elevata. La maggiore eterogeneità della tipologia degli attori nella nicchia tedesca è correlata anche al vigoroso intervento politico messo in atto dal governo tedesco in termini di spesa pubblica in R&S, che ha coinvolto così gli attori pubblici nella nicchia delle bioplastiche [20].

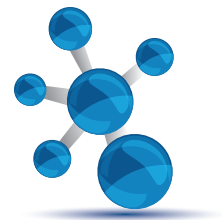
Lungi dall'essere conclusivo, questo studio preliminare ha rivelato un ambiente fertile per i processi di sviluppo di nicchia, che tuttavia necessitano ancora di un ulteriore supporto esterno per raggiungere la maturità. In questo contesto, Italia e Germania possono imparare dalle reciproche esperienze: la nicchia italiana deve evolvere verso una maggiore inclusività rispetto ai diversi attori istituzionali, centri di ricerca e ONG; la nicchia tedesca deve stimolare ulteriormente la condivisione formale delle conoscenze. In entrambi i Paesi sono comunque necessari ulteriori sforzi per attrarre maggiori risorse in termini di sviluppo tecnologico, mobilitazione delle risorse finanziarie e altri servizi a sostegno delle bioplastiche.

Un modello sostenibile e resiliente



Alcune considerazioni conclusive

In conclusione, e a margine di quanto sin qui esposto, la transizione verso una bioeconomia circolare sembra essere un obiettivo fondamentale per promuovere un nuovo modello di sviluppo che possa conciliare il benessere di una popolazione mondiale ancora in crescita, con un impiego sostenibile delle (sempre più) scarse risorse naturali. Non sembrano esserci scorciatoie, il cambio di passo è necessario ed urgente. La crescente vulnerabilità del sistema globale in cui viviamo ci impone dei cambiamenti profondi ed in tempi rapidi. La drammatica crisi legata alla pandemia del COVID-19 mette a nudo tutte le debolezze di un sistema ripiegato su se stesso e con una visione centrata sul breve periodo. Bisogna pensare a modelli di sviluppo resilienti, in grado di dare risposte anche a *shock* esogeni imprevedibili e violenti. Ripartire da un modello circolare, che valorizzi l'impiego delle risorse biologiche a livello locale, e che trasformi in nuove risorse (le cosiddette materie prime seconde) tutto ciò che il modello corrente troppo facilmente etichetta come scarti e rifiuti, sembra essere, agli occhi di chi scrive, la strada maestra da percorrere. Non si tratta di rinunciare allo sviluppo ed al benessere, ma piuttosto di puntare ad uno sviluppo e un benessere inclusivo e duraturo. Nell'Europa (e nell'Italia) post-COVID-19 la spinta verso una bioeconomia circolare dovrà avvenire con maggior vigore. Non ci potrà essere una ripresa duratura e di lungo periodo se non



si punterà con ancora più forza e convincimento verso un modello intrinsecamente sostenibile ed in grado di coniugare ambiente, salute e riduzione delle disuguaglianze - tre ambiti in cui ci siamo scoperti sorprendentemente vulnerabili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rli, Circular Economy: from Wish to Practice, Council for the Environment and Infrastructure, The Hague, 2015, <https://en.rli.nl/publications/2015/advice/circular-economy-from-wish-to-practice> (ultima consultazione 20 aprile 2020).
- [2] M. Carus, L. Dammer, The "Circular Bioeconomy" - Concepts, Opportunities and Limitations, Nova Institute, Hürth, 2018, <http://bio-based.eu/nova-papers/#novapaper9> (Ultima consultazione 20 aprile 2020).
- [3] P. Morone, *Biofuel, Bioprod. Bioref.*, 2016, **10**, 369
- [4] WFP, IFAD, The State of Food Insecurity in the World 2015. Meeting the 2015 International Hunger Targets: Taking Stock of Uneven Progress, FAO, Roma, 2015, <http://www.fao.org/3/a-i4646e.pdf> (Ultima consultazione 17 aprile 2020).
- [5] D. Wilson, R. Dragusanu, The Expanding Middle: the Exploding World Middle Class and Falling Global Inequality, Goldman Sachs, New York, 2008, <http://www.ryanallis.com/wp-content/uploads/2008/07/expandingmiddle.pdf> (Ultima consultazione 17 aprile 2020).
- [6] P.R. Ehrlich, The Population Bomb, Ballantine, New York, 1968.
- [7] J.P. Holdren, P.R. Ehrlich, *Am Sci.*, 1974, **62**(3), 282.
- [8] A.B. Modesti, A. Barbabella *et al.*, Relazione Sullo Stato Della Green Economy 2019, Fondazione per lo sviluppo sostenibile, Roma, 2019, http://www.statigenerali.org/cms/wp-content/uploads/2019/11/Relazione_sullo_stato_della_green_economy_2019.pdf (Ultima consultazione 17 aprile 2020).
- [9] M. Burke, S.M. Hsiang *et al.*, *Nature*, 2015, **527**(7577), 235.
- [10] D. Hoornweg, P. Bhada-Tata, C. Kennedy, *Nature*, 2013, **502**(7473), 615.
- [11] D. Hoornweg, P. Bhada-Tata, What a Waste: a Global Review of Solid Waste Management, World Bank, Washington DC, 2012, <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388> (Ultima consultazione 17 aprile 2020).
- [12] P. Morone, A. Lopolito *et al.*, *Environ. Innov. Soc. Tr.*, 2016, **20**, 62.
- [13] EEA, Sustainability Transitions: Now For the Long Term, European Environmental Agency, Luxembourg, 2016, <https://www.eea.europa.eu/publications/sustainability-transitions-now-for-the> (Ultima consultazione 17 aprile 2020).
- [14] R. Kemp, J. Schot *et al.*, *Anal. Strateg.*, 1998, **10**, 175.
- [15] F. Berkhout, I. Scoones *et al.*, Negotiating Environmental Change: New perspectives from social science, Edward Elgar, Cheltenham, Northampton, 2003.
- [16] A. Lopolito, P. Morone *et al.*, *Futures*, 2011, **43**(1), 27.
- [17] A. Rip, R. Kemp, Technological Change, in S. Rayner, E.L. Malone (Eds.), Battelle Press, Columbus, 1998, 327.
- [18] F.W. Geels, J. Schot, *Research Policy*, 2007, **36**(3), 399.
- [19] E. Imbert, L. Ladu *et al.*, *J. Environ. Manage.*, 2019, **230**, 255.
- [20] L. Staffas, M. Gustavsson *et al.*, *Sustainability*, 2013, **5**(6), 2751.

The Change Needed: the Transition to a Circular Bio-Economy

The transition from a linear to a circular economy is paramount to guarantee a sustainable model of economic development in the medium and long run. In this sense, the transition to a society focused on new production and consumption models, on the reduction of waste, and on the reuse and valorisation of resources must necessarily include large social and institutional reconfigurations, alongside the development of radically new technologies.



WASTE SIDE STORIES

La transizione verso un modello economico circolare rappresenta una missione che la realtà politica intende perseguire per ridurre l'impatto antropico sull'ambiente. In questo contesto rientra lo sfruttamento più lungimirante dei rifiuti, tra cui gli scarti lignocellulosici, fonti inestimabili di materiali di interesse chimico-industriale.

L'aumento della popolazione, il passaggio dal mondo rurale a quello urbano-industriale e la diffusione di stili di vita moderni, improntati sul consumo, hanno provocato l'incremento delle attività produttive con conseguente aumento della richiesta di materie prime e produzione di rifiuti. Il progresso industriale è stato, pertanto, accompagnato da regresso se si riflette sull'attuale gestione dei rifiuti in discarica e le preoccupanti problematiche ambientali e sociali annesse. L'esigenza di avviare una nuova politica industriale finalizzata a salvaguardare l'uomo e l'ambiente è un tema attuale e il mezzo previsto per raggiungere questo fine consiste nella conversione del modello economico lineare in cir-

colare. In Fig. 1 sono rappresentati gli schemi che descrivono i modelli di economia esistenti. L'economia lineare si basa su una successione di eventi che prevedono l'estrazione della materia prima, l'attività produttiva, la distribuzione, il consumo e, a fine vita, lo smaltimento del rifiuto che si è generato e che, non essendo più considerato utilizzabile, viene conferito in discarica. Tale modello si fonda principalmente sull'uso di risorse fossili non rinnovabili, come il petrolio, il gas naturale e il carbone, la cui disponibilità è prevista fino al 2112, costituendo l'unica fonte fossile residua dopo il 2042 [1].

L'economia circolare, invece, secondo la definizione della Ellen MacArthur Foundation è un termine generico per definire un'economia pensata per potersi rigenerare da sola [2]. L'economia circolare si basa sul Piano di azione 3R, ovvero ridurre, riusare e riciclare, contenente una serie di azioni volte a migliorare la produttività delle risorse, a sostituire i materiali a fine vita alle materie prime non rinnovabili e a reintegrarli nei processi produttivi in uno schema circolare chiuso. Nell'ottica della politica industriale questo modello può essere applicato a monte, se si tratta di gestire le risorse in modo più efficiente, riducendo gli sprechi e mantenendo il più possibile il valore dei prodotti, e a valle, se si evita di smaltire in discarica tutto ciò che possiede ancora una qualche utilità per recuperarlo e reintrodurlo nel sistema economico.

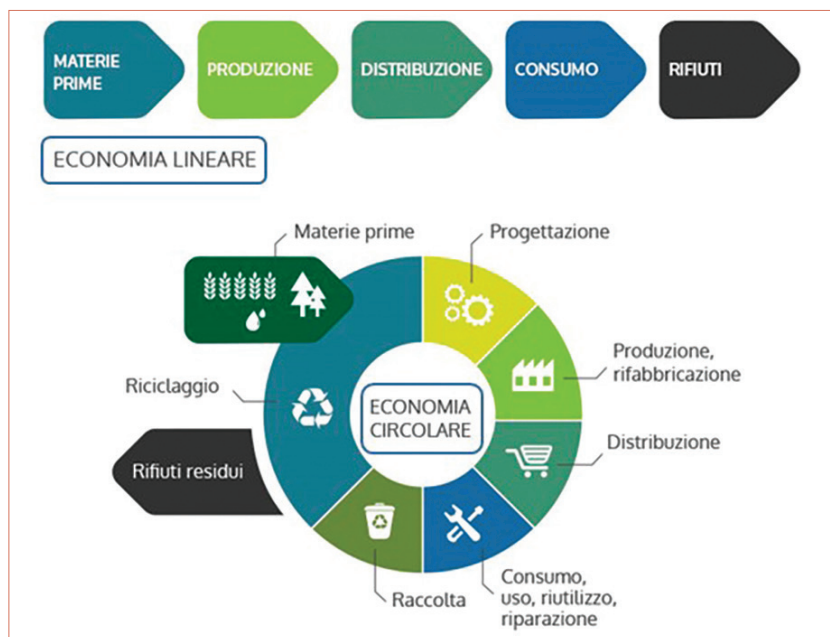


Fig. 1 - Schemi di economia lineare e circolare

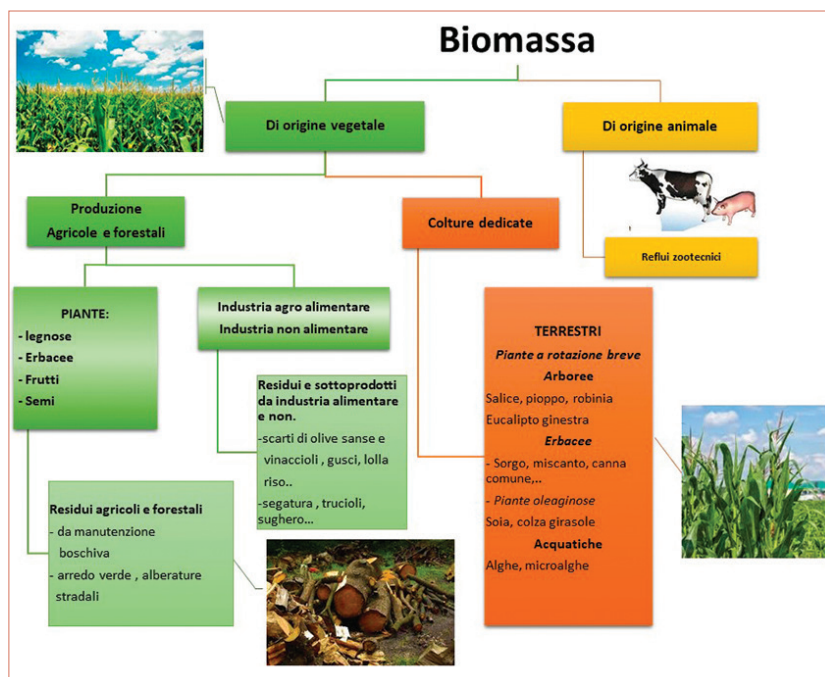


Fig. 2 - Classificazione delle biomasse

L'Europa, in questo contesto, ha presentato un pacchetto di misure sull'economia circolare il 2 dicembre 2015 [3]. Il pacchetto prevede un Piano d'azione con proposte che partono dalla produzione fino alla gestione dei rifiuti. Le misure adottate sono volte a incentivare la riconversione di rifiuti in risorse per ridurre le emissioni di gas serra, a promuovere il risparmio di energia nei settori alimentare, delle costruzioni e demolizioni e a favorire gli impianti a biomasse. Cosa sono le biomasse? Si definisce biomassa qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale, che può essere destinata alla produzione di ammendanti o energia [4]. Rientrano, quindi, tra le biomasse i prodotti e i residui delle lavorazioni agricole compresi quelli della silvicoltura, gli scarti agro-alimentari, i residui della lavorazione del legno e della carta, la frazione organica dei rifiuti urbani (Fig. 2).

Le biomasse vegetali rappresentano una parte importante dei prodotti rappresentati in Fig. 2. Si possono suddividere in biomas-

se vergini e da rifiuto. Quelle vergini includono tutti i prodotti vegetali che non hanno subito trattamenti chimico-fisici, mentre quelle da rifiuto comprendono i sottoprodotti dell'agricoltura, come gusci/bucce di noci o frutti, scarti della produzione agricola di riso, canna da zucchero e frumento, i rifiuti dell'industria del legno e cartaria come segatura e lignine, gli scarti domestici, della manutenzione degli spazi verdi e, infine, gli scarti dalle coltivazioni energetiche dedicate, tipicamente di sorgo, cardo, miscanto, canna comune e/o jatropha.

La componente comune della maggior parte delle biomasse vegetali, sia vergini che da rifiuto, è la lignocellulosa. La biomassa lignocellulosica, per l'abbondanza con cui è presente sulla Terra e la composizione chimica di no-

tevole interesse, rientra tra le più promettenti risorse rinnovabili naturali, a basso costo, da poter impiegare in sostituzione delle risorse fossili in esaurimento. In Fig. 3 è riportato uno schema che illustra la localizzazione cellulare della biomassa lignocellulosica nella conformazione strutturale delle cellule vegetali. Le cellule vegetali sono esteriormente circondate da una parete cellulare, distinta in primaria e secondaria. La parete primaria assolve le funzioni meccaniche e strutturali, di regolazione delle pressioni

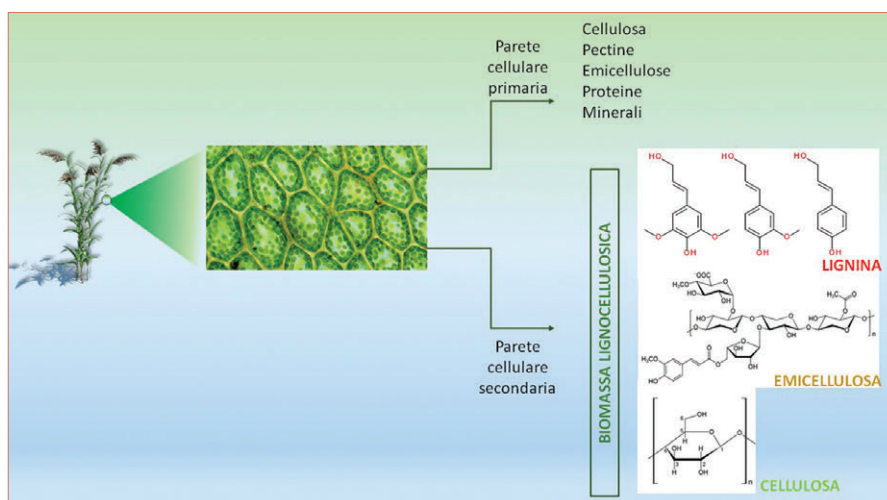


Fig. 3 - La biomassa lignocellulosica nelle cellule vegetali

osmotiche interne, di comunicazione chimica con il materiale extracellulare e di riserva zuccherina. Date le sue caratteristiche funzionali è ricca di polisaccaridi tra cui cellulosa, emicellulosa e pectine, proteine strutturali ed enzimatiche.

La parete secondaria si genera nella fase di differenziamento cellulare in quegli organismi vegetali superiori che sviluppano crescita verticale. Le funzioni che la parete secondaria assolve sono strettamente correlate alla sua composizione chimica, principalmente a base di biomassa lignocellulosica.

Entrando nella struttura intima della biomassa lignocellulosica, le principali componenti polimeriche sono cellulosa, emicellulosa e lignina.

La cellulosa è un omopolisaccaride del glucosio costituito da unità D-glucopiranosiche unite tramite legami β -1,4-glicosidici. La cellulosa è organizzata in catene lineari parallele le une alle altre e collegate attraverso legami a idrogeno. Questa organizzazione è prevalentemente cristallina e, in quanto tale, rappresenta l'elemento di rinforzo della biomassa. Interconnessa alla cellulosa vi è l'emicellulosa che consta di una struttura ramificata costituita da eteropolisaccaridi a base di pentosi, esosi ed acidi uronici, quali xilosio, arabinosio, glucosio, mannosio, galattosio, acido glucuronico. La composizione varia notevolmente in base all'origine botanica del materiale; nel caso dei prodotti legnosi è a base xilanica nei legni duri e mannanica nei legni dolci. L'emicellulosa costituisce una riserva energetica della parete e favorisce la crescita cellulare, regolandone il tasso di estensione.

Stabilità termica, rigidità e gestione dei flussi idraulici sono proprietà e funzioni espletate tipicamente dalla lignina, che è legata in maniera covalente con l'emicellulosa. La lignina è una macromolecola complessa la cui struttura è data dalla ripetizione di tre monolignoli, definiti come alcool

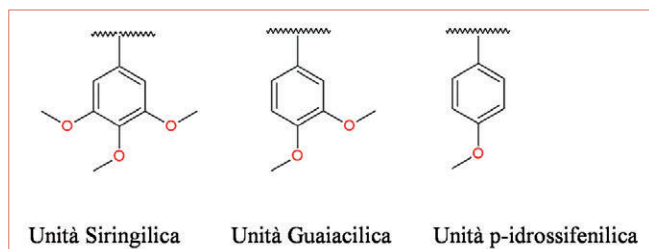


Fig. 4 - Unità costitutive della lignina

Fonte	Cellulosa	Lignina	Emicellulosa	Ceneri
Miscanto	37-45	17-21	19-25	1-3
Pino	25-42	18-26	21-30	0,3-2
Pioppo	31-55	18-25	24-40	1-4

Tab. 1 - Composizione lignocellulosica di alcune piante (espressa in % p/p)

coniferilico, sinapilico e *p*-cumarilico che danno origine rispettivamente a unità guaiaciliche, siringiliche e *p*-idrossifeniliche (Fig. 4). Tali unità sono interconnesse da legami etere, estere e da condensazioni tra anelli aromatici.

Data l'eterogeneità strutturale della lignina e dell'emicellulosa esistono sostanziali differenze tra biomasse lignocellulosiche tanto da non poter parlarne come di un prodotto univoco. Inoltre, le biomasse lignocellulosiche variano anche in base all'origine vegetale della specie, alla zona geografica dove sono prodotte, alle condizioni climatiche e ai tempi di raccolta e stoccaggio.

In Tab. 1 sono riportati i valori percentuali di cellulosa, lignina, emicellulosa e ceneri presenti in tre specie vegetali: il miscanto, il pino e il pioppo, che rappresentano, rispettivamente, un'erba perenne, un legno dolce e un legno duro [5]. Dai dati presentati si evince come la quantità delle tre componenti strutturali sia fortemente influenzata dalla provenienza vegetale.

Nel sud dell'Europa è comune riscontrare quantità significative di scarti solidi a base lignocellulosica da lavorazioni agroindustriali, come stralci di potatura di ulivi, viti ed alberi da frutto, noccioli di olive, residui di coltivazione e trasformazione dei pomodori e degli agrumi. Grandi quantità di biomasse lignocellulosiche da rifiuto sono prodotte anche nel resto del mondo. In Sudamerica, in particolare in Brasile, sono prodotte circa 298 milioni di tonnellate di scarti dalla lavorazione del riso, canna da zucchero, soia e grano [6]. In questo Paese, le strutture più innovative dedicate alla valorizzazione delle biomasse di scarto o da colture dedicate sono le bioraffinerie, che consistono in impianti industriali in cui si ricava energia, biocarburanti, bioprodotto e/o foraggio a partire da materie prime rinnovabili. La bioraffineria integra processi chimici e biologici



per la conversione della biomassa e la produzione di prodotti ad alto valore aggiunto per l'industria o di *building blocks* destinati a ulteriori trasformazioni chimico-fisiche o biologiche.

Le bioraffinerie possono essere classificate in impianti di I, II e III generazione, sulla base

della materia prima rinnovabile che impiegano nel processo produttivo. Le prime e più diffuse sono quelle di I generazione che ricorrono a biomasse a base amidacea come il mais. Questi impianti utilizzano materie prime appartenenti alla filiera alimentare; ciò è stato ritenuto eticamente scorretto tanto da sollevare numerose proteste dal mondo del *food*. Sulla base di queste rimostanze, sono state proposte e sviluppate le bioraffinerie di II generazione, basate sulla valorizzazione di biomasse lignocellulosiche da rifiuto come paglia, scarti agro-forestali e della silvicoltura. Le bioraffinerie di III generazione prevedono, invece, l'utilizzo delle microalghe.

Il primo impianto di bioraffineria lignocellulosica nato in Italia è stato quello di Crescentino (VC) in Piemonte, inaugurato nel 2013 da una collaborazione tra Biochemtex, la società di ingegneria del gruppo chimico Mossi & Ghisolfi, e Novozymes, azienda danese leader nelle biotecnologie. Attualmente questa struttura è di proprietà di Eni Versalis che l'ha rilevata dopo il fallimento del gruppo Mossi & Ghisolfi avvenuto nel 2017.

Nella bioraffineria di Crescentino il processo produttivo si basa sulla tecnologia Proesa® (Fig. 5) che consta di quattro fasi principali: pretrattamento tramite *steam explosion*, volto a destrutturare la biomassa lignocellulosica, idrolisi enzimatica combinata simultaneamente o meno a fermentazione alcolica per la saccharificazione della cellulosa e la produzione del bioetanolo, distillazione e recupero degli scarti per alimentare energeticamente l'impianto.

In generale, la biomassa lignocellulosica è caratterizzata da una complessa e fitta rete in cui le componenti polimeriche sono strettamente interconnesse tra loro. Pertanto, lo sfruttamento economico della biomassa, con conseguenti recupero e valorizzazione, sono correlati ai trattamenti di frazionamento ed estrazione delle singole componenti ligniniche e polisaccaridiche. In questo contesto, uno stadio importante del processo illustrato è il pretrattamento

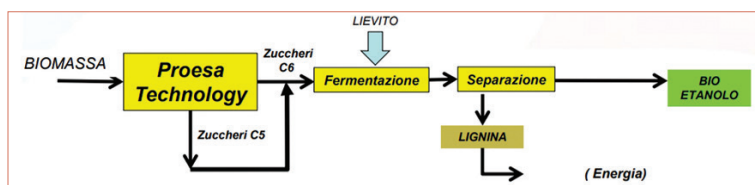


Fig. 5 - Schema del processo Proesa®

tramite *steam explosion*, che permette di destrutturare il materiale, rompere l'intima interconnessione tra le sue componenti e superare la recalcitranza delle lignocellulose verso la conversione in prodotti di più alto valore aggiunto.

Un aspetto del processo descritto in Fig. 5 degno di interesse è la presenza di un *side stream* costituito da un materiale di scarto definito lignina che è sottoposto a combustione per ricavare energia. Molti studi si sono focalizzati sulla valorizzazione alternativa di tale sottoprodotto. Alcuni di questi sono stati svolti in collaborazione tra il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Pozzuoli e il Centro Ricerche sulle Biomasse (CRB) dell'Università di Perugia con l'intento di individuare processi a basso impatto economico e ambientale per la riconversione di uno scarto in un nuovo materiale [7, 8]. In particolare è stato analizzato il recupero della lignina dal processo Proesa® che, in seguito ad opportuna caratterizzazione, è stata utilizzata come filler nella preparazione di compositi a matrice di poli(3-idrossibutirrato) (PHB). Quest'ultimo è un polimero di origine microbica dalle proprietà simili a quelle di alcuni polimeri sintetici, come il polipropilene, ma poco sfruttato per l'elevato costo. Da tale investigazione sono stati ricavati film di compositi a matrice polimerica naturale da poter applicare nei settori del *packaging* e dell'agricoltura in sostituzione degli attuali sintetici.

In Fig. 6 sono mostrate le evidenze della caratterizzazione svolta sullo scarto del processo di produzione del bioetanolo di II generazione ottenuto in un impianto pilota presente al CRB di Perugia. In particolare sono riportati una micrografia ottenuta tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e gli spettri al ¹³C CP-MAS NMR dello scarto definito LC, confrontato con una lignina estratta tramite processo commerciale alcalino (AL) [7].

Dall'immagine SEM dello scarto LC, si riscontra una morfologia eterogenea con sferoidi e fibre di proba-

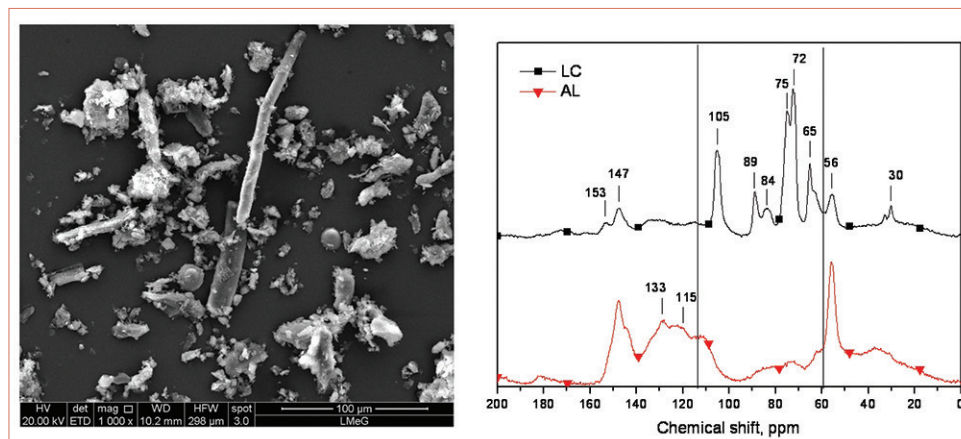


Fig. 6 - A sx, micrografia SEM; a dx, ^{13}C CP-MAS NMR dello scarto lignocellulosico (LC) e della lignina alcalina (AL)

bile natura ligninica e polisaccaridica, rispettivamente. Invece, la spettroscopia ^{13}C CP-MAS NMR fornisce un'indicazione precisa della presenza di segnali di risonanza tipici dell'anello glucopiranosico della cellulosa, contraddistinti dall'area riquadrata nel grafico, compresa tra 160 e 110 ppm, e che mancano nello spettro della lignina alcalina. Si deduce, quindi, che il processo Proesa[®] produce un *side stream*, misto di lignina e frazione polisaccaridica, a dispetto di un processo commerciale, come quello alcalino, che fornisce una lignina maggiormente pura.

Data questa evidenza, lo scarto lignocellulosico è stato frazionato in olocellulosa (cellulosa ed emicellulosa) e lignina. Le singole frazioni polimeriche sono state utilizzate come filler nel PHB. Dalla caratterizzazione delle miscele è emerso che l'olocellulosa agisce da nucleante verso la matrice favorendo il fenomeno di cristallizzazione da fuso; la lignina, invece, produce un aumento del modulo elastico, misurato mediante prove tensili, e della viscosità complessa del polimero, analizzata mediante test reologici [8]. Risultati, questi, che hanno posto in evidenza le potenzialità delle componenti lignocellulosiche come agenti nucleanti, rinforzanti e modificanti reologici in un polimero microbico.

Al fine di ottimizzare l'efficienza del frazionamento delle biomasse lignocellulosiche sono stati proposti diversi metodi. Tra questi, di particolare rilevanza i processi *organosolv*, che si basano sul trattamento della

biomassa con solventi o acidi organici, per ottenere un maggior rendimento in cellulosa, e recuperare, a fine processo, un *side stream* ligninico più puro e più facilmente valorizzabile [9]. Tuttavia, questi trattamenti prevedono l'utilizzo di autoclavi ad alta pressione e di solventi nocivi per l'uomo e l'ambiente il cui recupero non è agevole. Al fine di migliorare la tecnologia *organosolv*, è stata investi-

gata una tecnica di estrazione, a valle del pretrattamento di *steam explosion*, basata sull'utilizzo di solventi organici *green* assistita da un trattamento termico non convenzionale basato sulle microonde (SE-MAE) come riportato in Fig. 7.

Nel caso specifico una biomassa lignocellulosica di *Phragmites australis*, canna lacustre, è stata sottoposta ad un trattamento di *steam explosion* in un impianto pilota a 222 °C per 7,3 min. Il liquor contenente emicellulosa e prodotti saccaridici di degradazione è stato separato dalla frazione insolubile contenente a sua volta lignina e cellulosa. La frazione insolubile, previo lavaggio in acqua a 50 °C, è stata sottoposta a estrazione con γ -valerolattone (GVL) in un rapporto solido/liquido pari a 1/10 peso/

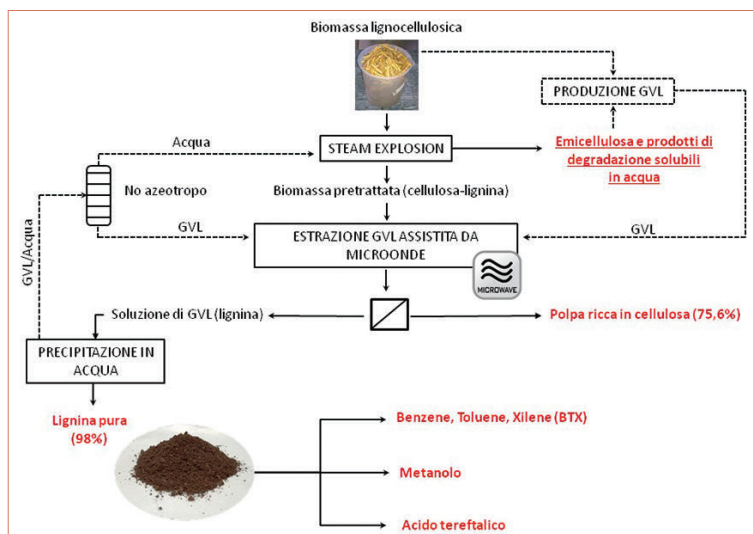


Fig. 7 - Schema SE-MAE



volume in un forno a microonde a 200 °C per 30 min. La frazione solida contenente cellulosa è stata separata dal liquor e utilizzata nella fase di idrolisi enzimatica per il processo di produzione del bioetanolo. La soluzione di GVL è stata trattata con acqua per far precipitare e recuperare la lignina [10].

Il processo descritto gode di diversi vantaggi elencati di seguito:

- recupero di circa il 78% di lignina con purezza pari al 98%;
- utilizzo del GVL, solvente green, riciclabile e da fonti rinnovabili;
- assenza di additivi chimici;
- utilizzo delle microonde con riduzione del consumo energetico e possibilità di operare in ambienti chiusi più controllabili;
- riduzione dei tempi di reazione;
- riciclo del GVL.

La lignina recuperata è più processabile dello scarto lignocellulosico proveniente dal processo Proesa® e può essere destinata ad assolvere la funzione di filler in matrici polimeriche o di *building block* per la produzione di benzene, toluene, xilene, acido tereftalico, metanolo e altre molecole di interesse chimico-industriale [11].

Inoltre, la soluzione ligninica in GVL può essere utilizzata come mezzo di reazione per sottoporre la lignina a modifiche chimiche in un singolo stadio senza perdite né consumo di mezzi estrattivi.

Al pari della lignina, l'emicellulosa proveniente dal processo proposto rappresenta una miniera di molecole di interesse industriale recuperabili per estrazioni chimiche [12]. Nel 2004 il Dipartimento di Energia degli Stati Uniti (DOE) ha identificato quindici sostanze chimiche, definite *building blocks*, recuperabili dalla conversione della frazione polisaccaridica della biomassa lignocellulosica e utili per l'ottenimento di biomolecole di interesse chimico-industriale [13]. Tra queste si annoverano l'acido succinico, l'acido malico, l'acido fumarico, l'acido 2,5-furandicarbossilico (2,5-FDCA), l'acido 3-idrossipropionico (3-HP), l'acido aspartico, l'acido itaconico, l'acido levulinico,

il glicerolo, il sorbitolo, lo xilitolo, l'arabinitolo, l'acido glutammico e l'acido glucarico. In Fig. 8 sono riportate alcune sostanze che possono essere ottenute dagli zuccheri a C5 e C6 ricavati dal trattamento della biomassa lignocellulosica.

A titolo di esempio dalla disidratazione del fruttosio è possibile ricavare 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF), che, in seguito a reazione di ossidazione, conduce alla formazione di 2,5-FDCA. Questo prodotto, è una delle quindici sostanze identificate dal DOE come *building block* perché può sostituire l'acido tereftalico nella sintesi dei poliesteri aromatici fossili come il polietilentereftalato, fornendone un'alternativa rinnovabile, il polietilenfuranoato (PEF) [14].

Anche gli acidi organici come l'acido succinico, malico, aspartico, levulinico e fumarico rientrano tra i *building blocks* secondo il DOE grazie alle numerose possibilità di impiego come agenti anti-microbici, tensioattivi, additivi alimentari e precursori di polimeri [15]. Il gruppo Novamont, leader nello sviluppo e nella produzione di bioplastiche e *biochemicals*, produce bio-butandiolo (1,4 BDO) da acido succinico nell'impianto Mater-Biotech a Bottrighe (RO). Il 1,4 BDO è generalmente prodotto da fonti fossili e costituisce un solvente, ma anche un intermedio chimico nella produzione di fibre poliestere e poliuretaniche per plastiche utilizzate nei settori tessile, elettronico, auto, imballaggi. Novamont, invece, da una collaborazione con una società americana leader nella bioingegneria, Genomatica, ha sviluppato un processo biotecnologico per la produzione di bio-1,4 BDO [16]. Microrganismi ingegnerizzati della

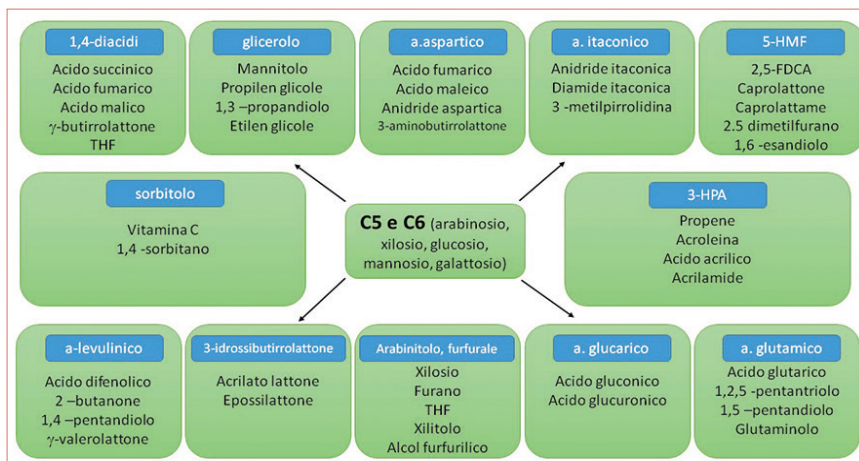


Fig. 8 - Molecole ricavabili dalla frazione zuccherina della biomassa lignocellulosica

specie *E. coli* fermentano il glucosio da biomassa amidacea o lignocellulosica in succinato, che è poi trasformato in acido succinico per protonazione. L'acido succinico è, quindi, sottoposto a idrogenazione per ottenere bio-1,4 BDO. L'intero impianto è concepito per riutilizzare i sottoprodotti che si generano dalla lavorazione, come le cellule microbiche che, dopo essere state disattivate, sono utilizzate per la produzione di biogas in modo da soddisfare il fabbisogno energetico dell'impianto stesso.

L'acido polilattico (PLA) è un noto polimero biodegradabile e compostabile ricavato dalla polimerizzazione di un composto chimico, l'acido lattico, che può essere ricavato dal sorbitolo o dallo xilitolo, altri *building blocks* ottenuti dalla saccarificazione di amido, cellulosa o emicellulosa. Il PLA è utilizzato nel settore biomedicale e, sotto forma di fibre o schiume, come riempitivo strutturale in settori meno nobili come l'abbigliamento tecnico e degli imballaggi. Di recente, il PLA è stato utilizzato da Unilever come rivestimento interno impermeabile di vaschette di gelato realizzate in cartone PFEC. Il PLA rende la vaschetta biodegradabile e compostabile e questo si traduce nella possibilità di smaltirla nella frazione organica dei rifiuti o nella carta nel pieno rispetto dell'ambiente e dell'economia circolare.

Conclusioni

Le biomasse vegetali sono risorse naturali e rinnovabili dalle quali si possono ricavare molecole e composti chimici in ottemperanza ai principi dell'economia circolare e della chimica verde. In particolare, la biomassa lignocellulosica funge sia da materia prima che da bioscarto nelle bioraffinerie, consentendo la messa a punto del Piano d'azione basato sulle 3R. Tuttavia, la sostituzione delle biomasse amidacee con biomasse lignocellulosiche e lo *scale up* industriale del processo di conversione in sostanze ad alto valore aggiunto richiede una forte collaborazione tra scienza e ingegneria congiuntamente ad una migliore comprensione della fattibilità economica dell'intera *supply chain*.

Con questo contributo si dimostra che un utilizzo sapiente delle lignocellulose può renderle valide alternative alle risorse fossili, il cui tempo sulla Terra sta scadendo a causa dell'abuso da parte dell'uomo.

Ringraziamenti

Si ringrazia il Centro Ricerche sulle Biomasse dell'Università di Perugia per la collaborazione tecnico-scientifica nell'attività di ricerca i cui risultati sono discussi nel presente contributo.

Bibliografia

- [1] R. Liguori, V. Faraco, *Bioresour. Technol.*, 2016, **215**, 13.
- [2] <https://www.economiacircolare.com/cose-leconomia-circolare/>
- [3] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/it/IP_15_6203
- [4] M. Fantini, *Biorefineries, Lecture Notes in Energy*, Springer Cham, 2017, **57**, 21.
- [5] N. Sorek, T.H. Yeats *et al.*, *BioScience*, 2014, **64**(3), 192.
- [6] Z. Guo, N. Yan *et al.*, *Curr. Opin. Chem. Engin.*, 2019, **26**, 148.
- [7] S. Angelini, P. Cerruti *et al.*, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2014, **71**, 163.
- [8] S. Angelini, P. Cerruti *et al.*, *Europ. Pol. J.*, 2016, **76**, 63.
- [9] F. Avelino, K.T. Silva *et al.*, *Bioresour. Technol. Rep.*, 2019, **7**, 100219.
- [10] S. Angelini, D. Ingles *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2017, **151**, 152.
- [11] H. Luo, M.M. Abu-Omar, *Encycl. Sustainable Technol.*, 2017, **3**, 573.
- [12] T. Werpy, G. Petersen, *U.S. Department of Energy*, 2004, 1.
- [13] <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>
- [14] Y. Taguchi, A. Oishi *et al.*, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 50.
- [15] M. Sauer, D. Porro *et al.*, *Trends Biotechnol.*, 2008, **26**, 100.
- [16] https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2012_3_104_ca.pdf

Waste Side Stories

Transition towards a circular economic model represents a mission that political spheres intend to pursue to reduce the anthropic impact on the environment. This context includes the forward-looking exploitation of wastes, in particular lignocellulosic by-products, priceless source of materials having a chemical-industrial interest.



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT



IL FUTURO DELL'ECONOMIA CIRCOLARE È IL MARE

L'industria ittica produce grandi quantità di scarto. Applicare i principi di economia circolare e del cradle-to-cradle (dalla culla alla culla) a questo settore apre grandi possibilità in termini di sviluppo di nuove catene trasversali di valori con ricadute positive in diversi campi, dall'agricoltura alla cosmetica.



La popolazione globale, in continuo aumento, consuma sempre più pesce e non ha alcuna intenzione di smettere. Uno degli ultimi documenti più completi e autorevoli che permette di capire quanto pesce produciamo è quello del 2018 stilato dall'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'alimentazione e l'agricoltura (FAO) intitolato "The State of World Fisheries and Aquaculture (SOFIA)" [1]. Il rapporto descrive la produzione mondiale di pesce (inclusi molluschi, crostacei, etc.) dal 1950 al 2016 e ne stima l'andamento nel prossimo futuro (Fig. 1) [2]. Negli ultimi anni, l'aumento della produzione di pesce è stato principalmente legato alla crescita del settore dell'acquacoltura, in contrapposizione al rallentamento delle quantità di pescato proveniente dalla pesca in mare, ormai stabile da più di trent'anni.

Nel 2030 la quantità di pesce prodotto raggiungerà circa i 200 milioni di tonnellate, con una crescita del 18% rispetto al livello attuale, comportando la produzione di quantità ingenti di "scarto". Infatti, solo il 41% in peso dei prodotti ittici viene destinato al consumo alimentare umano, mentre il rimanente 59% è costituito da sottoprodotti che vengono per lo più rigettati in mare o smaltiti come rifiuti. Il costo di tale smaltimento può raggiungere i 400 € per tonnellata, rappresentando un problema sia per l'economia delle aziende del settore che per l'ambiente. Rapportato alla produzione mondiale di pesce prevista entro il 2030, il costo dello smaltimento per le aziende potrebbe raggiungere i 48 miliardi di euro. Gli attuali metodi di riutilizzo e valorizzazione degli scarti della lavorazione dei prodotti ittici prevedono principalmente la trasformazione della par-

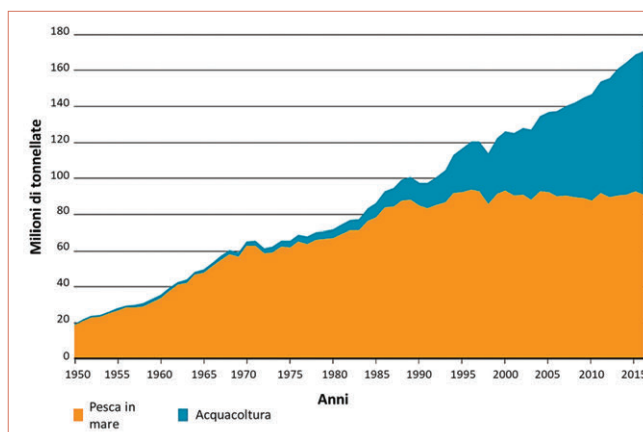
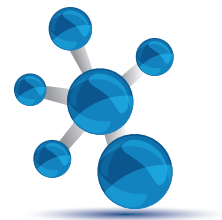


Fig. 1 - Produzione mondiale di pesce da attività di pesca in mare e da acquacoltura dal 1950 al 2016 [2]



te organica in ingredienti per i settori dell'alimentazione degli animali domestici (pet-food) e della mangimistica per gli allevamenti. Da alcuni scarti selezionati è invece possibile produrre ingredienti per la farmaceutica e la nutraceutica. Ad esempio, dal carapace dei crostacei viene estratta la chitina che, dopo parziale idrolisi, viene trasformata in chitosano, un polimero impiegato anche nell'industria alimentare, nella cosmetica ed in altri settori [3]. Tuttavia, alcuni di questi prodotti non sono al momento sufficientemente remunerativi da incentivare le aziende del settore ittico verso il recupero su larga scala degli scarti e, in molti casi, i processi di estrazione e produzione sono lunghi, complessi ed energeticamente dispendiosi. È dunque necessario ideare nuovi processi semplici in grado di riutilizzare tutte le componenti degli scarti, compresa quella inorganica, per generare prodotti ad alto valore aggiunto con nuove prospettive di mercato, di modo da aumentare il valore dell'intera filiera e diminuirne allo stesso tempo l'impatto ambientale.

All'Istituto di Scienza e Tecnologie dei Materiali Ceramici (ISTEC) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Faenza sono in corso ricerche volte al recupero dei sottoprodotti inorganici della filiera ittica e alla loro conversione in materiali ad elevato valore tecnologico per applicazioni in agricoltura e in cosmetica. Questi studi nascono da un progetto del 2018 finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali e del Turismo (MIPAAFTI) chiamato "RECOVER" avente come scopo la riduzione delle eccedenze dell'industria alimentare tramite la valorizzazione della componente inorganica degli scarti ittici secondo un approccio di economia circolare.

Secondo la definizione della Ellen MacArthur Foundation [4], una delle fondazioni private più grandi al mondo attive nella promozione dell'economia circolare, con il termine economia circolare si intende un sistema economico in grado di riutilizzare sia i materiali di produzione che i sottoprodotti in cicli produttivi continui, riducendo al massimo gli sprechi. Applicare i principi dell'economia circolare significa rompere lo schema imposto dall'economia lineare (produzione-consumo-rifiuto) e superare il concetto stesso di riciclo, attraverso la riprogettazione dei prodotti e dei processi produttivi. Sulla

base di questi principi, la tecnologia che abbiamo sviluppato all'ISTEC-CNR permette di convertire scarti ittici, come lische di pesce e gusci di molluschi, costituiti rispettivamente da fosfato e carbonato di calcio, in materiali innovativi per applicazioni in campo agricolo e cosmetico.

Nuovi materiali per l'agricoltura di precisione

Nel 2011 la FAO ha introdotto il concetto di intensificazione sostenibile della produzione agricola (Sustainable Crop Production Intensification, SCPI [5]) con l'obiettivo di "aumentare la produzione agricola per unità di area, prendendo in considerazione tutti i fattori sociali, politici, economici e ambientali rilevanti". In quest'ottica, a destare molta preoccupazione è la diminuzione della disponibilità globale di fosforo, uno dei nutrienti primari delle piante, impiegato come ingrediente principale in quasi tutti i fertilizzanti. L'esteso ricorso all'estrazione di rocce fosfatiche da cui vengono prodotti i fertilizzanti, unito all'uso su larga scala dei fosfati a scopi agricoli e all'aumento della domanda di cibo da parte della popolazione mondiale, ha portato all'esaurimento di molte delle riserve naturali minerarie di fosforo presenti sul pianeta [6]. Il Global Phosphorus Research Initiative [7], che nasce dalla collaborazione di sei istituti di ricerca internazionali indipendenti, e l'International Fertilizer Association (IFA) sostengono che il picco nella produzione globale di fosforo potrebbe verificarsi entro 20-50 anni. Altri studi, invece, lo ipotizzano entro il 2033 (Fig. 2) [8]. In un tale contesto, l'uso di residui alimentari come materia prima a basso costo rappresenta una fonte

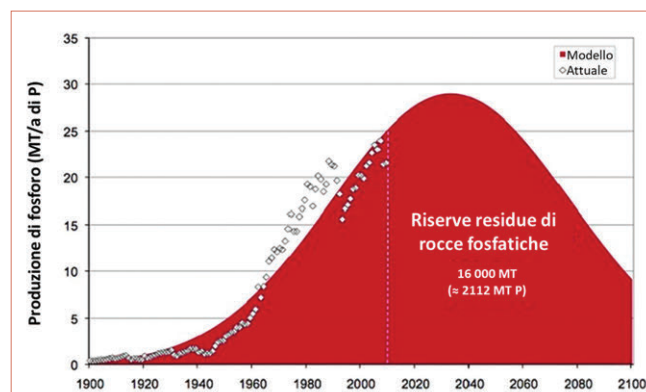


Fig. 2 - Proiezione dell'andamento della produzione di fosforo mondiale da fonti minerarie [8]

alternativa di fosforo attraente per la produzione di prodotti agricoli di valore.

All'ISTEC-CNR abbiamo sviluppato un processo per la produzione di fertilizzanti innovativi a base di fosfato di calcio estratto dalle lische di pesce scartate dall'industria ittica in grado di aumentare l'efficienza di utilizzo dei nutrienti da parte delle piante e di proteggerle dalla salinizzazione dei suoli. Il processo prevede la produzione di fosfato di calcio compreso tra i 200 e i 400 kg per tonnellata di scarto. I fertilizzanti, per i quali è stata depositata una domanda di brevetto internazionale (PCT/KR2019/006906, 07/06/2019), sono stati sviluppati in collaborazione con l'Università di Geyongsang (Corea del Sud) e sono ottenuti dalla coniugazione del fosfato di calcio con sostanze umiche naturali derivanti dalla degradazione batterica della materia organica nel suolo. La loro efficienza è stata testata in serra su piante di mais, dove hanno fatto registrare un aumento della produttività, in termini di tonnellate di biomassa per ettaro, del 40% rispetto ad uno standard commerciale di riferimento (il "perfosfato triplo", $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, titolo 46-48% in peso di P_2O_5). Inoltre, hanno dimostrato un'ottima capacità di proteggere le piante dallo stress idrico, facendo registrare un incremento della produttività fino al 300% in peso di biomassa vegetale rispetto al riferimento commerciale in suoli ad elevato contenuto salino (Fig. 3) [9].

Ulteriori test hanno dimostrato che i fertilizzanti sviluppati all'ISTEC-CNR consentono il rilascio controllato di fosforo e calcio, permettendo di ridurre la quantità e la frequenza di trattamento rispettivamente del 50% e del 70% in meno rispetto alle pratiche agricole più diffuse [10]. I fertilizzanti a rilascio



Fig. 3 - Test in serra su piante di mais cresciute in vaso in suolo salino. A sinistra, piante cresciute in presenza di "perfosfato triplo". A destra, piante cresciute in presenza del fertilizzante a base di fosfato di calcio sviluppato all'ISTEC-CNR

controllato sono parte di un approccio sostenibile all'agricoltura chiamato "agricoltura di precisione". Questo approccio, oltre che migliorare le rese di produzione, riduce l'eccessivo rilascio di nutrienti nell'ambiente, come, ad esempio, quello del fosforo che causa l'eutrofizzazione delle acque [11]. Inoltre, l'uso di fertilizzanti più efficienti ha un doppio impatto nella lotta ai cambiamenti climatici: (i) impedisce la deforestazione e consente una maggiore produttività primaria, (ii) aumenta il potenziale di sequestro del carbonio e limita l'impoverimento dei suoli agricoli.

Oltre ai fertilizzanti, l'economia circolare applicata al settore ittico offre nuove possibilità per produrre materiali inorganici per la foto-protezione dei vegetali. Le radiazioni UV possono generare danni diretti (ad es. stress da calore) o possono indebolire la pianta e renderla meno resistente all'azione dei patogeni. Un'eccessiva radiazione solare, inoltre, può portare alla comparsa di "bruciature" sulle parti commerciali delle piante, come ad esempio i frutti, impedendone così la vendita e determinando una perdita economica per le aziende agricole (Fig. 4). A causa dei cambiamenti climatici, nel prossimo futuro le ondate di calore saranno sempre più frequenti, per cui è importante trovare tempestivamente delle soluzioni a questo problema.

Analogamente ai carbonati di calcio di origine mineraria già impiegati in alcuni prodotti per la fo-



Fig. 4 - Mela (varietà Bella di Boskoop) con scottature solari (J. Stein/CC-BY-SA-3.0-DE)



to-protezione delle piante, all'ISTEC-CNR stiamo sviluppando dei carbonati di calcio di origine naturale recuperati dai gusci dei molluschi in grado di ridurre lo stress da calore ed evitare la comparsa di macchie/bruciature su frutta e verdura. Diversamente dai materiali estratti da cava, i carbonati di calcio di origine biogenica hanno il vantaggio di essere molto meno soggetti a contaminazioni da parte di metalli pesanti come cadmio, arsenico e piombo, che, una volta rilasciati nell'ambiente, possono accumularsi nel suolo e nei vegetali e, infine, arrivare all'uomo attraverso il cibo, mettendone a rischio la salute.

Le produzioni dei fertilizzanti innovativi e dei materiali foto-protettivi per le piante sono state validate su scala di laboratorio e prevedono processi "green" a basso impatto ambientale (senza l'uso di solventi organici) ed energetico (a bassa temperatura), quindi completamente scalabili a livello industriale. Queste caratteristiche sono fondamentali per rendere il processo produttivo potenzialmente adattabile anche dai Paesi in via di sviluppo, e, soprattutto, da quelli fortemente dipendenti dalla pesca artigianale. Convertire i sottoprodotti di origine marina in materiali commerciabili ad alto valore aggiunto potrà contribuire, in generale, allo sviluppo dell'economia circolare di tali Paesi, ma soprattutto al potenziamento economico delle comunità di pescatori il cui equilibrio economico e sociale è minacciato dalla pesca industriale e dai cambiamenti climatici. La nostra idea di utilizzare questo approccio nei Paesi in via di sviluppo si è aggiudicata la vittoria della "Green & Sustainable Chemistry Challenge" del 2018, organizzata dalla Elsevier Foundation, ed è stata premiata dall'Organizzazione delle Nazioni Unite per lo Sviluppo Industriale (UNIDO) durante l'EXCO 2019 di Roma come uno dei progetti di innovazione più promettenti per il settore agri-business.

Ingredienti cosmetici naturali e sostenibili

Uno dei settori in cui il concetto di economia circolare trova una delle sue applicazioni più interessanti è quello della cosmesi, dove la domanda di prodotti naturali rispettosi sia della salute dei consumatori che dell'ambiente è in continuo aumento. Molte aziende del settore cosmetico sono alla continua ricerca di ingredienti naturali innovativi con cui so-

stituire quelli sintetici presenti nei loro prodotti, per i quali non esistono attualmente alternative naturali valide. Uno dei rami della cosmetica dove la domanda di prodotti naturali e "green" è in forte crescita è quello della protezione solare.

Attualmente le creme solari vengono classificate secondo il Sun Protection Factor (SPF), un parametro calcolato sulla base della capacità della crema di schermare i raggi UVB, che sono la causa degli eritemi solari. Questa capacità è dovuta alla presenza dei filtri UV, i principi attivi delle creme solari, in grado di proteggere dalla radiazione solare. I filtri UV sono divisibili in due macro-categorie: i filtri chimici od organici sono molecole organiche che assorbono la radiazione ultravioletta (ad es. avobenzene, octyl metoxycinnamate, etc.), mentre i filtri fisici o minerali sono particelle solide inorganiche di ossido di zinco e biossido di titanio che vengono disperse all'interno delle formulazioni e sono a loro volta in grado di schermare i raggi UV. Entrambe le categorie di materiali nascondono grandi problematiche di foto-stabilità e tossicità che pongono l'attenzione sull'effetto delle creme solari sia sulla salute dell'uomo che su quella dell'ambiente [12].

Dal punto di vista ambientale, infatti, l'utilizzo di protettivi solari da parte dei consumatori comporta il rilascio dei filtri UV nelle acque marine, con conseguenti effetti tossici diretti o indiretti su una grande varietà di organismi marini come le microalghe, i coralli e alcuni tipi di pesci [13]. Ad esempio, si stima che in un giorno d'estate in una spiaggia turistica vengano rilasciati nelle acque marine circa 4 kg di biossido di titanio derivanti dalle creme solari [14].

La maggioranza dei filtri UV utilizzati nei prodotti cosmetici sono stati identificati anche dalla Food and Drug Administration (FDA) come potenzialmente pericolosi per la salute dell'uomo e dell'ambiente [15]. A breve, il loro utilizzo nei prodotti solari in commercio negli Stati Uniti e in Europa sarà fortemente limitato. Basti pensare che in alcuni Stati, tali limitazioni sono già in atto, come ad esempio nelle Hawaii o nelle isole di Palau in Micronesia, dove a partire da quest'anno (2020, ndr) l'utilizzo di creme solari è stato bandito su tutto il territorio nazionale per salvaguardare le barriere coralline già fortemente compresse dall'innalzamento della temperatura del mare (Fig. 5) [12].



Fig. 5 - Sbiancamento di alcune colonie di coralli nelle Hawaii (The Ocean Agency - Coral reef image bank)

Tipicamente, il valore di SPF di una crema solare dipende direttamente dalla quantità di filtri UV, per cui alti valori di protezioni possono essere raggiunti solo con elevate concentrazioni di queste sostanze. Molto probabilmente, nei prossimi anni sia l'FDA che l'European Chemical Agency (ECHA) abbasseranno i limiti di concentrazione dei filtri UV consentiti nei prodotti cosmetici, rendendo complicata la produzione di creme solari ad alto valore di SPF. Nel tentativo di anticipare tale problema, l'utilizzo dei *booster* di SPF, ovvero di materiali che pur non avendo capacità di schermare direttamente la radiazione UV sono in grado di aumentare il potere di assorbimento da parte dei filtri UV, rappresenta un approccio interessante nello sviluppo di prodotti solari [16]. Tali materiali non rientrano nelle liste di filtri UV approvati, ma possono comunque essere utilizzati per aumentare l'SPF delle creme solari. Tuttavia, la grande maggioranza dei *booster* di SPF è composta di molecole organiche di natura sintetica non esenti dalle problematiche di foto-stabilità

già menzionate per i filtri UV organici, e che non rispondono alla crescente richiesta di solari "green" e naturali da parte dei consumatori.

Per proporre una soluzione funzionale a queste criticità, abbiamo ideato un materiale derivante dall'estrazione della componente minerale delle lisce di pesce, in grado di agire da *booster* di SPF. Il materiale, il processo produttivo ed il suo utilizzo in prodotti solari sono protetti da una domanda di brevetto internazionale (PCT/EP2020/058694, 27/03/2020). L'ingrediente è ottenuto con rese simili a quelle del fertilizzante discusso in precedenza ed è composto da microparticelle di fosfato di calcio analoghe per composizione chimica alla componente minerale dei denti o delle ossa dei vertebrati, aventi pertanto intrinseche proprietà di biocompatibilità, biorisorbibilità e biodegradabilità [17]. L'utilizzo di questo ingrediente nelle formulazioni cosmetiche solari non può rappresentare un pericolo né per la salute dell'uomo, né per l'ecosistema marino. Per misurare la capacità delle microparticelle di fosfato di calcio di agire per gli scopi prefissati, sono stati effettuati dei test di efficacia *in vitro* secondo la linea guida ISO 24443 su una formulazione solare con e senza additivo preparata dalla Kalichem Srl (Rezzato, BS). I test hanno dimostrato che aggiungendo il 4% in peso di *booster* è possibile aumentare il valore di SPF della formulazione del 30%, passando così da una crema con protezione solare media (SPF 23) ad un prodotto con protezione solare alta (SPF 30) (Fig. 6) senza il bisogno di aumentare la concentrazione dei filtri UV.

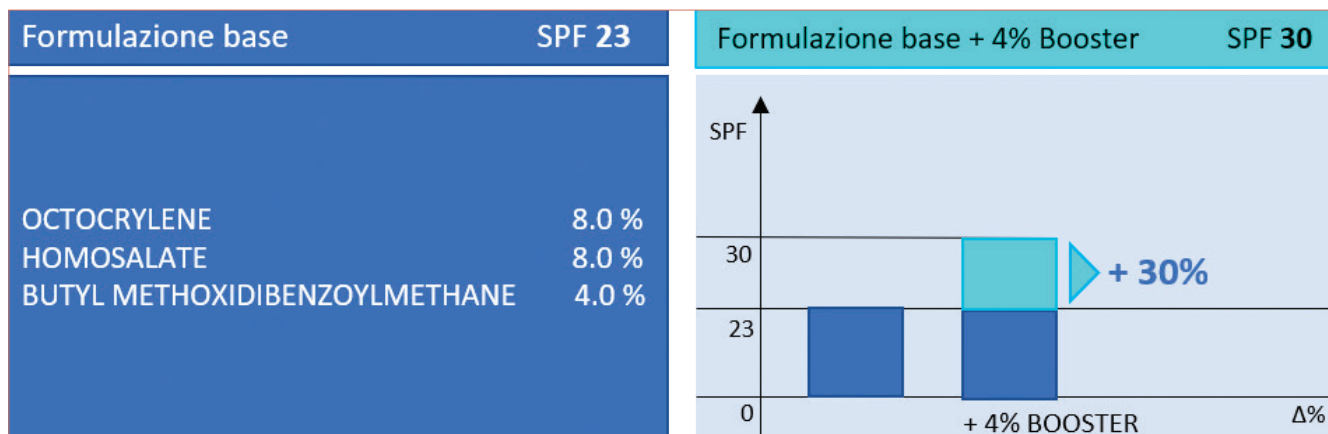
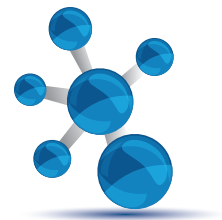


Fig. 6 - SPF valutati in accordo alla linea guida ISO 24443 di una formulazione base senza e con aggiunta del 4% di booster di fosfato di calcio sviluppato all'ISTEC-CNR



La ricchezza del mare

I nostri risultati hanno dimostrato che è possibile convertire la componente meno valorizzata dello scarto ittico, ovvero quella inorganica, in nuovi materiali naturali altamente performanti per applicazioni in campo agricolo e in campo cosmetico. Le nuove ricerche che stiamo conducendo puntano all'ulteriore valorizzazione di questi scarti per estendere la loro applicazione in altri settori, quali quello chimico, biotecnologico e farmaceutico. Da questi studi, all'I-STEC-CNR è in corso la creazione di un progetto d'impresa sotto forma di spin-off avente come *co-re-business* il recupero dei sottoprodotti dell'industria alimentare, con particolare attenzione a quelli provenienti dalla filiera ittica, e la loro conversione in materiali innovativi e performanti per la produzione di cosmetici naturali e per l'agricoltura di precisione. In conclusione, lo sviluppo e la produzione di materiali di qualità a partire da scarti rappresentano una delle sfide più rilevanti per l'economia circolare. L'importanza strategica di tali attività sia a livello nazionale che europeo è evidenziata dalla dotazione di investimenti per lo sviluppo della bioeconomia del prossimo Programma Quadro Europeo per la Ricerca e l'Innovazione 2021-2027 (Horizon Europe-FP9), pari a 10 miliardi di euro contro i 3,85 miliardi stanziati dal 2014-2020.

Per rompere definitivamente gli schemi produttivi imposti dall'economia lineare, è fondamentale utilizzare un approccio *cradle-to-cradle* (C2C), cioè applicare un modello produttivo che punti alla massimizzazione degli aspetti positivi e alla riduzione degli effetti negativi dei materiali, fino alla progettazione di prodotti naturali pensati per essere recuperati e riutilizzati continuamente, fino ad eliminare il concetto stesso di rifiuto. In questa prospettiva, la trasformazione dei sottoprodotti dell'industria alimentare, e in particolare dell'industria ittica, in materiali funzionali e innovativi, rappresenta una chiave di volta verso l'integrazione di modelli produttivi basati sul C2C nell'attuale sistema economico. Per questo, se guardiamo al futuro dell'economia circolare, all'orizzonte possiamo scorgere il mare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.fao.org/3/I9540EN/i9540en.pdf>
[2] Food and Agriculture Organization of the

United Nations (FAO), *The State of World Fisheries and Aquaculture*, 2018.

- [3] A.G. Inanli, E.T.A. Tümerkan *et al.*, *Trends in Food Science & Technology*, 2020, **97**, 404.
[4] <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>
[5] <http://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/spi/en/>
[6] K. Meyer, P. Newman, *The Phosphorus Quota*, Springer, Singapore, 2020, 207.
[7] <http://phosphorusfutures.net/global-research/>
[8] D. Cordell, J.-O. Drangert *et al.*, *Global Environmental Change*, 2009, **19**(2), 292.
[9] H.Y. Yoon, J.G. Lee *et al.*, *ACS Omega*, 2020, **5**(12), 6598.
[10] L. Marchiol, M. Iafisco *et al.*, *Advances in Agronomy*, 2020, in press.
[11] E.M. Bennett, S.R. Carpenter *et al.*, *Bioscience*, 2001, **51**(3), 227.
[12] B.L. Adler, V.A. DeLeo, *Current Dermatology Reports*, 2020, **9**(1), 1.
[13] C. Lozano, J. Givens *et al.*, *Bioaccumulation and Toxicological Effects of UV-Filters on Marine Species*, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2020, 1.
[14] D. Sánchez-Quiles, A. Tovar-Sánchez, *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16), 9037.
[15] S. Narla, H.W. Lim, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2020, **19**(1), 66.
[16] C.M. Galanakis, P. Tsatalas *et al.*, *Industrial Crops and Products*, 2018, **111**, 30.
[17] L. Degli Esposti, F. Carella, M. Iafisco, *Inorganic nanoparticles for theranostic use, in Electrofluidodynamic Technologies (EFDTs) for Biomaterials and Medical Devices*, Woodhead Publishing, Elsevier, Amsterdam, 2018, **17**, 351.

The Future of Circular Economy is the Sea

The fishing industry produces large quantities of waste. The application of circular economy and cradle-to-cradle principles to this sector opens the way to the development of new and transversal value chains with benefits for different fields, from agriculture to cosmetics.



Cinzia Cristiani^a, Maurizio Bellotto^a, Giovanni Dotelli^a,
Elisabetta Finocchio^b, Saverio Latorrata^a, Gianguido Ramis^{b,c},
Paola Gallo Stampino^a, Elena Maria Iannicelli Zubiani^a

^aDipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano

^bDipartimento di Ingegneria Civile, Chimica ed Ambientale, Università di Genova

^cINSTM Unit, Università di Genova

cinzia.cristiani@polimi.it

RIVALORIZZAZIONE DI METALLI DA RAEE*

In questo lavoro viene proposto uno studio relativo all'uso di carboni e carboni modificati con una poliammina commerciale come adsorbente nel processo di recupero di terre rare in componenti di apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita (RAEE). L'efficienza di cattura e rilascio da parte dell'adsorbente rispetto a Y, Nd e La vengono discusse alla luce dei possibili meccanismi di interazione ed adsorbimento. È stato dimostrato che la presenza di poliammina comporta un miglioramento delle prestazioni dell'adsorbente sia in termini di efficienza di cattura sia in termini di selettività.

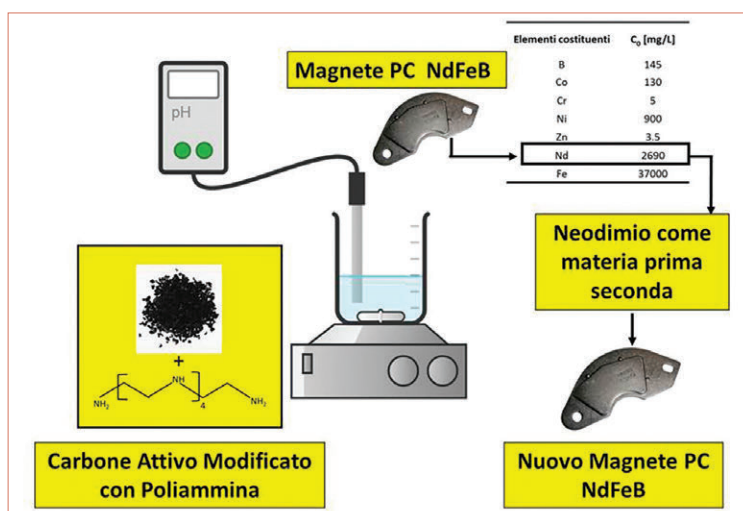
Introduzione

La maggior parte delle persone è consapevole delle problematiche relative al cambiamento climatico, o dell'accumulo di materie plastiche negli oceani, oppure dell'inquinamento delle acque o della desertificazione.

Nonostante sia impossibile, a maggior ragione nel contesto

pandemico della prima metà del 2020, immaginare la vita quotidiana senza dispositivi elettronici, pochi hanno percezione del consumo di materie prime necessarie a produrre queste nuove tecnologie. Tuttavia, questo avrà un forte impatto sulle generazioni future: lo sfruttamento irresponsabile delle risorse naturali, compresa l'acqua, sta generando il paradosso per il quale, per sostenere la domanda di materie prime, sarebbero necessarie almeno 2 Terre entro i prossimi 40 anni.

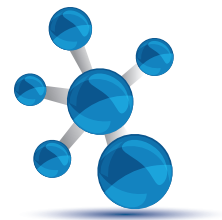
La domanda di materie prime strategiche, cioè indispensabili per la produzione tecnologica, diventerà sempre più critica, in particolare per l'Europa e il nostro Paese.



A partire dal 2008, l'Unione Europea (UE) ha stilato una lista di materie prime strategiche, in particolare quelle critiche [1]. Tra 61 potenzialmente strategiche ne sono state identificate 27 particolarmente critiche, tra cui i metalli del gruppo delle terre rare (Rare Earths, REs) e del gruppo del Pt. Le fonti naturali

di queste, infatti, sono concentrate o in Paesi in via di sviluppo o in Paesi politicamente instabili, quindi soggette ad alto rischio di approvvigionamento. D'altro canto, ogni anno, tonnellate di piccole apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita vengono smaltite in discarica, sprecando materie prime in esse contenute e potenzialmente recuperabili. Esempio è il caso dei Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE) e dei circuiti stampati (Printed Circuit Board, PCB). Attualmente ogni cittadino UE produce circa 17 kg di RAEE per anno. Secondo le stime, questo valore dovrebbe salire a 24 kg entro il 2020 [2]. Questi rifiuti vengono generalmente smaltiti in discarica [3] anche se sono ricchi di metalli pre-

*In ricordo di un amico, il Prof. Antonino Giarrusso



ziosi e strategici. In molti casi sono caratterizzati da un contenuto di metallo di maggior valore rispetto a quello dei minerali naturali [4]. La gestione dei RAEE è stata documentata come il flusso di rifiuti in più rapido aumento nel mondo, con un tasso di crescita del 3-5% l'anno [5]. I rifiuti elettronici sono, infatti, generati da due a tre volte più velocemente di altri, sia per il rapido aumento dei dispositivi elettronici di consumo, sia per la loro diffusione [3].

L'approccio noto come *"miniera urbana"*, che si basa sullo sviluppo di *"buone pratiche"* per la raccolta, il trasporto, il riciclaggio e il recupero di materiali preziosi contenuti in questi prodotti a fine vita, porterebbe ad innegabili benefici socio-economici e ambientali, in linea con i pilastri della sostenibilità e di uno sviluppo sostenibile [6, 7].

Per questi motivi, lo studio di un efficiente metodo di recupero di REs e dei metalli preziosi da RAEE è di chiaro interesse.

Tra le tecnologie disponibili, in grado di rimuovere ioni metallici da soluzioni acquose con alta efficienza, bassi costi e con un *"approccio sostenibile"*, l'adsorbimento (solido/liquido) è considerato uno dei più promettenti. L'efficienza del processo dipende da quella dei materiali adsorbenti utilizzati, pertanto lo studio e lo sviluppo di solidi con migliorate capacità di cattura e di rilascio di metalli in soluzione è di fondamentale importanza per l'implementazione del processo su scala industriale.

Gli Autori da tempo sono attivi nello sviluppo, caratterizzazione e analisi di solidi adsorbenti per questo tipo di applicazione [8-14].

In lavori precedenti è stato proposto l'uso di argille espandibili e carboni naturali o modificati. Come agenti modificanti, sono state proposte poliammine lineari, in considerazione della loro capacità di coordinare e catturare ioni metallici, quindi in grado di creare un effetto sinergico con il solido adsorbente. Le poliammine possono essere facilmente stabilizzate intrappolandole all'interno dell'interstrato dell'argilla o nei pori del materiale carbonioso, senza perdere le loro proprietà di coordinazione. Per i materiali ibridi ottenuti è stata dimostrata una buona capacità sia di adsorbimento che di rilascio verso ioni La (rappresentativi delle REs) e Cu (uno dei metalli maggiormente presenti nei RAEE). Inoltre, l'uso combinato di analisi spet-

troscopica, termogravimetria e diffrazione di raggi X, ha permesso di studiare nel dettaglio l'interazione tra matrice inorganica e le poliammine, così come i possibili meccanismi di adsorbimento degli ioni metallici. In questo lavoro viene proposto uno studio comparativo sulla capacità di cattura e rilascio di Y, La e Nd da parte di carboni e carboni modificati con una poliammina lineare commerciale caratterizzata da 6 ammino-gruppi, con l'obiettivo di verificare la possibilità di applicare il processo a tutto il gruppo delle REs.

Materiali e metodi

Come materiale adsorbente è stato utilizzato un carbone attivo in polvere (Torchiani Srl, 99,8%, $dp < 120 \mu m$, $SA = 575 m^2/g$).

La polvere di carbone è stata modificata mediante intercalazione con pentaetileneesammina (Sigma-Aldrich, $M = 232 g/mol$, $pH = 11$ e densità a $25^\circ C = 0,96 g/mL$).

Per le soluzioni dei metalli sono stati utilizzati i nitrati esaidrati di Y, Nd e La (Sigma-Aldrich).

Gli esperimenti di cattura e rilascio sono stati condotti seguendo la procedura riportata in [10], e schematizzata in Fig. 1.

Nelle prove di cattura una quantità ponderata di carbone attivo o carbone modificato è messa in contatto con la soluzione di Y, La o Nd (solido/liquido = $0,04 g/L$) a diverse concentrazioni iniziali ($10-200 mM$), a temperatura ambiente, sotto agitazione vigorosa.

Per le prove di rilascio, invece, il solido, dopo cattura, è stato trattato con una soluzione di HNO_3 $1 M$ (solido/liquido = $0,026 g/mL$), sotto agitazione e a temperatura ambiente per 90 minuti.

In entrambi i casi la sospensione è stata separata mediante centrifugazione e il liquido è stato analizzato mediante ICP-OES. I valori di cattura sono stati calcolati per differenza tra la soluzione iniziale e l'ione residuo in soluzione dopo il contatto, mentre i valori di rilascio sono derivati da analisi diretta sulla soluzione nitrica.

Risultati

Cattura

In Fig. 2 sono riportati i risultati di cattura relativi a Y, La e Nd mediante carboni attivi (a) e carboni attivi modificati (b).

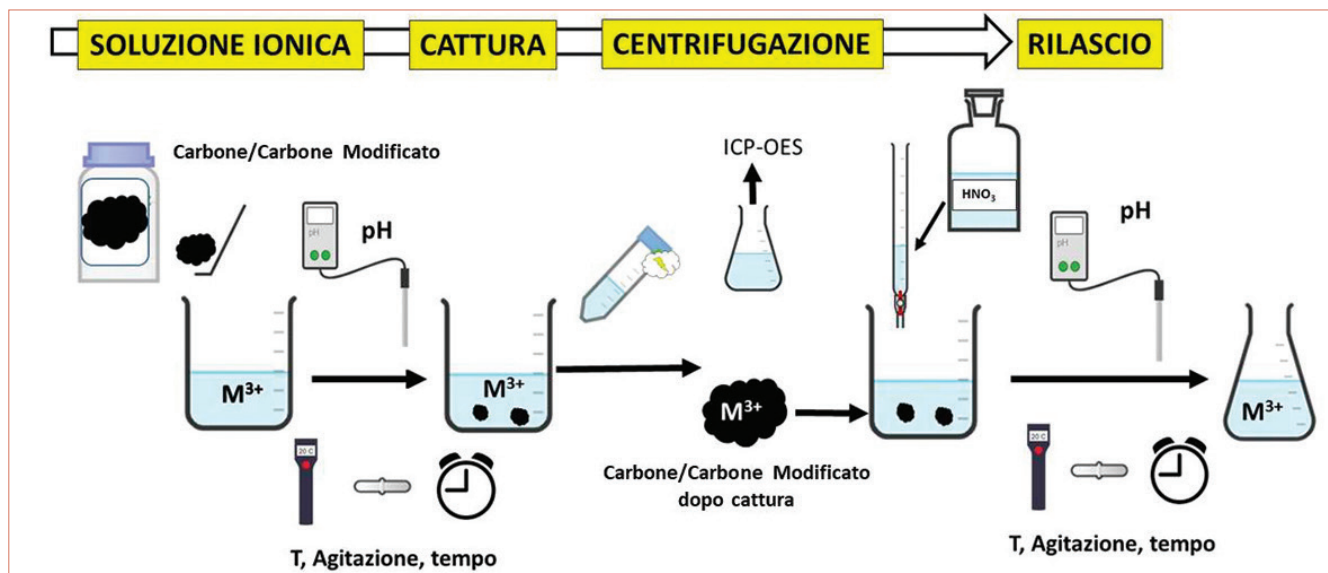


Fig. 1 - Procedura di cattura e rilascio

Quando si utilizzano carboni attivi il comportamento dei tre ioni risulta quasi del tutto sovrapponibile, in particolar modo per i valori di metallo in soluzione più bassi. Risulta evidente che, ad eccezione dei valori a più elevata concentrazione iniziale di metallo in soluzione, la quantità di metallo catturata cresce al crescere del metallo iniziale con un andamento asintotico. La quantità di metallo catturata è sempre modesta rispetto ai valori iniziali in soluzione. Tuttavia, per bassi valori di concentrazione iniziale si raggiungono efficienze tra il 60-70% che decrescono progressivamente fino al 20%. Lo ione

Y sembra discostarsi sempre negativamente, anche se in modo modesto, dai valori di cattura degli altri 2 ioni e tale effetto è maggiormente evidente per valori di concentrazioni iniziali più alti. Il comportamento asintotico può essere ben spiegato con un meccanismo che implichi cattura su siti specifici che progressivamente vengono saturati, in linea con quanto già osservato per il solo ione La [15], mentre per lo ione Y sembra essere ipotizzabile una minore affinità tra i siti adsorbenti e lo ione stesso. Inoltre, il repentino aumento di metallo catturato, (ultimo punto in Fig. 2a), potrebbe essere spiega-

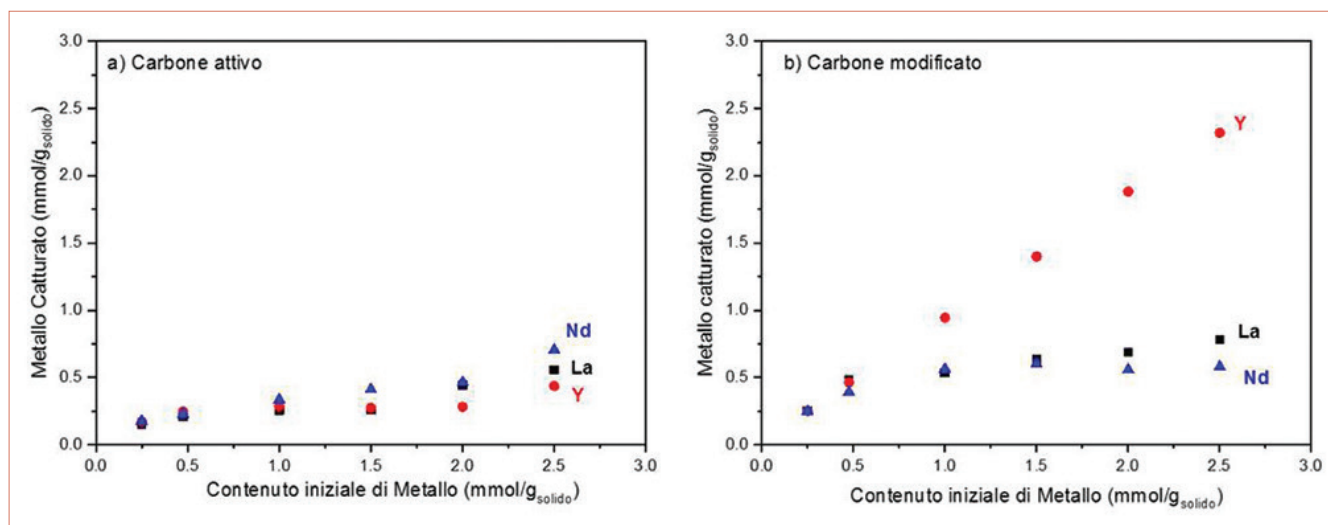
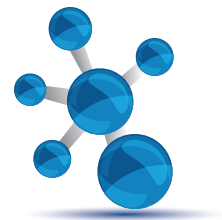


Fig. 2 - Cattura specifica in funzione del contenuto specifico di metallo iniziale: a) carbone attivo, b) carbone modificato



to con il coinvolgimento di ulteriori siti di adsorbimento che verrebbero ad essere interessati solo una volta raggiunta la saturazione dei primi. Tuttavia, per poter proporre e validare un modello che spieghi i fenomeni osservati, i dati qui riportati non sono sufficienti. Infatti, sarebbe richiesta un'analisi più approfondita, con un maggior numero di esperimenti ad alta concentrazione, e la relativa analisi delle isoterme di adsorbimento (non oggetto di questo lavoro). Nei carboni modificati la presenza di poliammina (Fig. 2b) differenzia il comportamento degli ioni metallici. La e Nd presentano nuovamente una curva di cattura sovrapponibile con andamento asintotico, mentre Y cresce con andamento lineare, a raggiungere efficienze di cattura superiori al 95%. Inoltre, a parità di concentrazione iniziale, nel caso dei carboni modificati, si raggiungono valori di cattura di gran lunga superiori a quelli del carbone non modificato per tutti gli ioni. Si consideri ad esempio la concentrazione $1,5 \text{ mmol/g}_{\text{solido}}$ corrispondente al massimo adsorbimento per La e Nd: si sono riscontrati valori di cattura di circa $0,40$ e $0,50 \text{ mmol/g}_{\text{solido}}$ per il carbone e il carbone modificato, rispettivamente. Tale differenza diventa decisamente più marcata nel caso dello ione Y per cui si misurano valori di cattura di $0,30$ e $1,40 \text{ mmol/g}_{\text{solido}}$ per i carboni non modificati e modificati, rispettivamente. Pertanto, non solo la poliammina non compete con gli ioni metallici per quanto riguarda i siti di adsorbimento, ma esercita un effetto sinergico che com-

porta un miglioramento importante delle prestazioni dell'adsorbente. Tale effetto, con buona probabilità, è associato ad un effetto di coordinazione, tipico dei gruppi amminici, per altro già osservato in letteratura per gli ioni La [16]. Inoltre, anche nel caso dei carboni attivi, così come in altri solidi adsorbenti, la poliammina interagisce con la matrice solida in forma neutra e non carica [16]. Inoltre, il diverso comportamento del solido rispetto agli ioni Y risulta di grande interesse, poiché comporterebbe un certo grado di selettività nella cattura di REs in miscela.

Rilascio

In Fig. 3a e 3b sono riportate le curve di rilascio in funzione del metallo catturato per i carboni attivi e i carboni modificati, rispettivamente.

Risulta evidente che, sia per i carboni attivi che modificati, i rilasci avvengono con un andamento lineare per tutti gli ioni. Nuovamente, La e Nd presentano comportamenti accomunabili in entrambi i casi: le rette sono parallele, ed i valori assoluti molto prossimi. Invece, nel caso dei carboni non modificati, gli ioni Y presentano rilasci in valore assoluto più elevati a parità di tenore di metallo catturato. Il rilascio di Y da parte dei carboni attivi è molto più facile rispetto ai carboni modificati (cfr. pendenze delle rette in Fig. 3a,b) e questa differenza è più marcata per gli ioni Y. Si evidenzia, quindi, nuovamente una differente affinità degli ioni Y per i solidi adsorbenti: gli ioni Y sembrano molto più affini e più fortemente legati

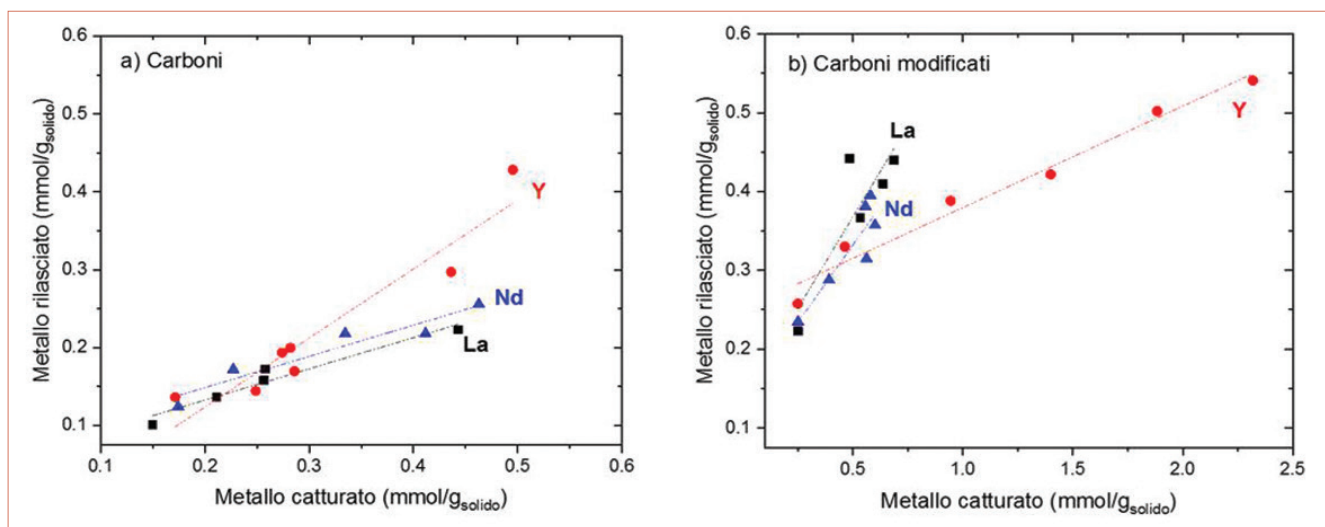


Fig. 3 - Rilascio specifico in funzione del contenuto specifico di metallo catturato: a) carbone attivo, b) carbone modificato

nel caso dei carboni modificati che non nel caso dei carboni attivi. Considerando che l'unica differenza tra i solidi è data dalla presenza della poliammina, si può concludere che nel caso degli ioni Y l'effetto di coordinazione è preferenziale. La coordinazione potrebbe inoltre essere influenzata da fattori dipendenti dalla natura stessa del metallo in esame, come ad esempio le dimensioni, in grado di condizionare in maniera diversa l'affinità del metallo per diversi adsorbenti solidi [17]. L'insieme dei risultati nuovamente suggerisce la presenza di un certo grado di selettività anche nel rilascio che potrebbe essere sfruttato positivamente in ambito industriale.

Le efficienze di rilascio, in generale, sono piuttosto buone nel caso dei carboni attivi (circa 70-80%), mentre nei carboni modificati, risultano buone per basse concentrazioni di metallo catturato (50-60%) ma decrescono per tenori più elevati (20-30%). In ogni caso, le efficienze di rilascio da carboni modificati sono più basse rispetto al materiale non modificato. Tuttavia, è da osservare che il metallo catturato in questo secondo caso, in valore assoluto, era decisamente minore, pertanto globalmente il processo di cattura-rilascio risulta più efficiente nel caso dei carboni modificati.

Conclusioni

- 1) Entrambi i carboni ed i carboni modificati sono efficaci nella cattura e nel rilascio di ioni di terre rare;
- 2) le prestazioni del solido modificato risultano superiori rispetto a quello non modificato, sia in termini di efficienza di cattura sia in termini di selettività;
- 3) nonostante il processo di rilascio sia meno efficiente nel caso dei carboni modificati, il processo globale di cattura-rilascio risulta comunque più efficiente in termini di valore assoluto quando viene introdotto l'effetto sinergico coordinante della poliammina;
- 4) il diverso comportamento degli ioni Y può essere spiegato con una maggiore affinità degli stessi per la poliammina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Working Group on Defining Critical Raw Materials European, Report of the Ad-Hoc, 2010.
- [2] European Commission, Making raw materials available for Europe's future wellbeing proposal for a European innovation partnership on raw materials, 2012.
- [3] S. Ilyas *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2014, **70**, 194.
- [4] M. Bigum *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **207-208**, 8.
- [5] S.N.M. Menikpura *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2014, **74**, 183.
- [6] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, in *Tecnologie di recupero e separazione di terre rare: stato dell'arte e prospettive*, Maggioli Editore, Ecomondo, Rimini, 2012.
- [7] A. Binnemans *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2013, **51**, 1.
- [8] N.S. Awwad *et al.*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, **81**(2), 593.
- [9] Q. Chen, *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**, 125.
- [10] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**, 75.
- [11] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, *Waste Management*, 2017, **60**, 582.
- [12] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2017, **140**, 1204.
- [13] E.M. Iannicelli Zubiani *et al.*, in *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, 3rd Ed. of the International Conference on Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, 2015, 361.
- [14] E.M. Iannicelli Zubiani *et al.*, *Chemical Engineering Transactions*, 2015, **43**, 2413.
- [15] E.M. Iannicelli Zubiani *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**, 75.
- [16] C. Cristiani *et al.*, *Polymers*, 2019, **11**, 897.
- [17] L.S. Ferreira *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173**, 326.

Metal Revalorization from RAEE

A sorbent solid for the recovery of Rare Earths, which are constituents of electrical and electronic equipment at the end of life (EOL) (WEEE), has been developed and studied. Capabilities of capture and release of Y, Nd and La by Carbon and Modified Carbon with a commercial polyamine have been studied. The performance of the modified solid is higher both in terms of capture efficiency and selectivity.



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

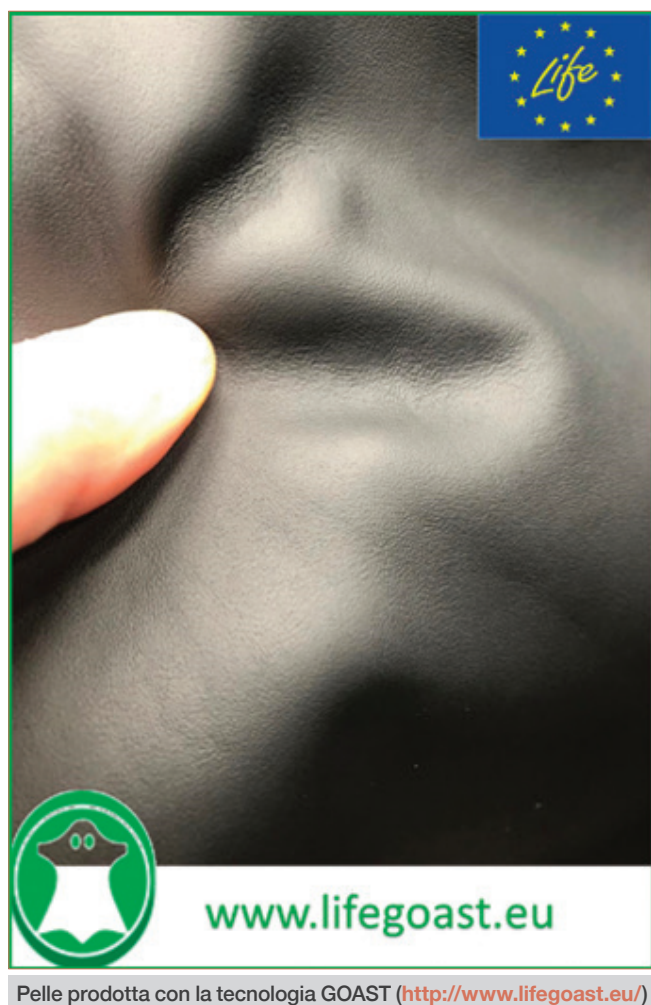
E-mail: anna.simonini@soc.chim.it



Sebastiano Tieuli^a, Michela Signoretto^a, Elena Ghedini^a, Anna Carlesso^b, Antonio Costantini^c, Claudio Bortolati^d, Riccardo Pasquale^d, Massimiliano Silvestri^e, Luca Frighetto^e
^aCATMAT Lab, Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia
^bDipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari Venezia
^cDipartimento di Management, Università Ca' Foscari Venezia
^dGSC Group SpA, Montebello Vicentino (VI)
^ePasubio SpA, Arzignano (VI)
sebastiano.tieuli@unive.it; miky@unive.it

IL PROGETTO LIFE GOAST

LIFE GOAST (Green Organic Agents for Sustainable Tanneries) (LIFE16 ENV/IT/000416) appartiene al programma europeo LIFE che sostiene e promuove la ricerca e l'innovazione sui temi ambientali e di sostenibilità. Il progetto, iniziato a luglio 2017, ha come obiettivo dimostrare l'efficacia e i benefici, su scala industriale, di una nuova tecnologia per la concia delle pelli per la produzione di articoli per il settore automobilistico, arredamento e calzatura, ponendosi come alternativa più sostenibile al tradizionale processo di concia al cromo (TCTP, Traditional Chrome Tanning Process).



Introduzione

Il processo di concia è il trattamento a cui viene sottoposta la pelle grezza al fine di convertirla in un materiale stabile, lavorabile e conservabile, ovvero il cuoio. Durante la fase di concia, l'agente conciante, come sali basici di cromo, alluminio, tannini vegetali o aldeidi ecc., promuove la reticolazione delle fibre di collagene, costituenti la pelle grezza, andando a migliorare le proprietà del materiale in termini di: resistenza agli attacchi enzimatici, resistenza all'acqua e resistenza agli stress termo-meccanici. La concia della pelle è una delle più vecchie tecnologie scoperte dall'uomo. Circa 160 mila anni fa, l'utilizzo della pelle e della pelliccia ha permesso all'uomo di Neanderthal di sopravvivere in condizioni climatiche particolarmente avverse [1]. Successivamente, nel 3000 a.C., gli Egizi utilizzarono sali di alluminio per conciare le pelli, come testimoniano alcuni reperti ritrovati [2]. La trasformazione radicale della produzione conciaria avvenne, tuttavia, con la scoperta, nel 1858, da parte di Knapp, il quale osservò le proprietà concianti del cromo. Questo metodo, che si diffonderà su scala industriale solo trent'anni dopo, ha rivoluzionato l'industria conciaria grazie all'alta qualità e versatilità del cuoio prodotto [3]. Oggigiorno, la produzione di cuoio a livello globale supera le 6,5 milioni di tonnellate annue con un volume di affari di circa 220 miliardi di dollari



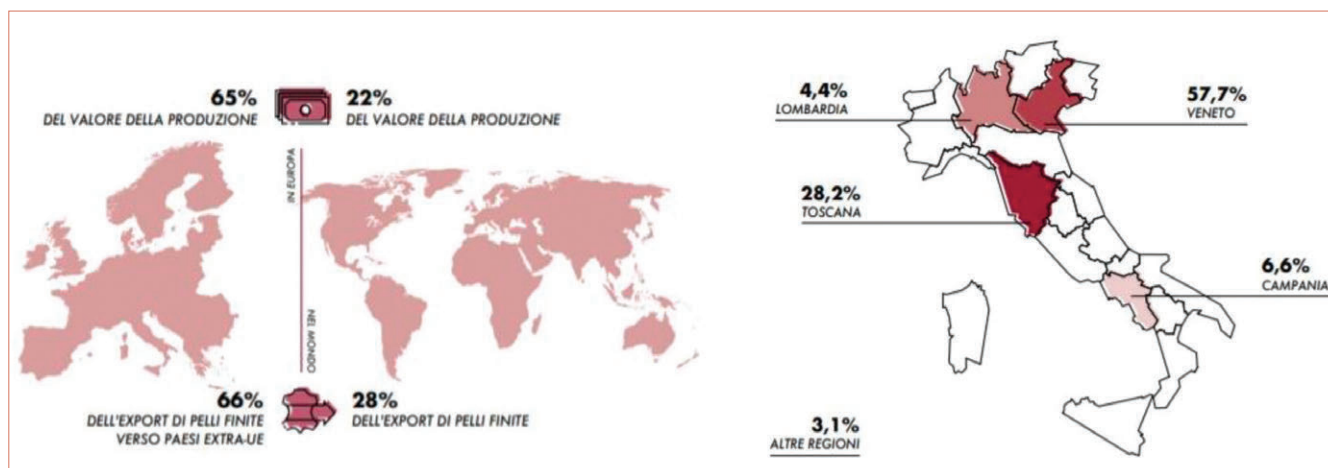


Fig. 1 - I primati internazionali dell'industria conciaria italiana nel 2018 e quote sulla produzione nazionale [6]

[4, 5]. In questo scenario, l'Europa rappresenta il più grande fornitore di cuoio a livello mondiale e, tra gli Stati membri, l'Italia detiene la leadership, coprendo il 65% del fatturato, mentre a livello globale rappresenta il 22% [6]. L'industria conciaria italiana, coniugando tecnologie innovative con il carattere artigianale delle proprie produzioni, costituisce un'eccellenza del *made in Italy* nel mondo. Questa industria italiana, infatti, conta circa 1.200 aziende, in prevalenza piccole e medie imprese, concentrate nei cosiddetti distretti produttivi (Fig. 1). Il principale distretto, in termini di fatturato e forza lavoro, è ad Arzignano in provincia di Vicenza, segue il distretto toscano, localizzato nella zona di Santa Croce sull'Arno e Ponte a Ego (PI), e infine il distretto campano e il distretto lombardo.

La pelle grezza usata per la produzione di cuoio deriva dall'industria alimentare della carne. L'industria conciaria, utilizzando quindi un sottoprodotto come materia prima, può considerarsi un precursore dell'economia circolare. Ogni anno, nel mondo, l'industria conciaria nel suo complesso recupera in totale circa 1.700 km² di pelle grezza che trasforma in un prodotto a più alto valore aggiunto [7].

Sebbene l'industria conciaria utilizzi come materia prima un sottoprodotto, comporta, allo stesso tempo, l'uso di ingenti quantità di risorse e prodotti chimici per la conversione di tale materia prima nel prodotto finito. La lavorazione della pelle richiede infatti un consumo idrico elevatissimo, oltre alla

combinazione di diversi processi fisico-meccanici e chimici. La Tab. 1 riassume i prodotti chimici e il quantitativo di acqua necessario per la produzione di circa 1000 m² di tomaia in cuoio conciata al cromo [8]. Di conseguenza, sia tali elementi, che i reflui generati dalle concerie, possono causare, se non utilizzati o trattati correttamente, significativi problemi sia di tipo ambientale che di sicurezza

Sostanze	Quantità (kg)
Acqua	215.000
Sali inorganici (NaCl)	570
Acidi organici e inorganici	30
Solfuro di sodio	175
Iodossido di sodio	285
Enzimi	20
Battericidi	20
Tensioattivi	20
Cromo (Cr ₂ O ₃)	700 (175)
Tannini vegetali	50
Tannini sintetici	50
Polimeri	50
Resine	10
Ingrassanti	150
Coloranti	35
Leganti polimerici (finishing)	30

Tab. 1 - Domanda approssimativa di acqua e prodotti chimici per produrre 1000 m² di pelle conciata al cromo [8]



Fig. 2 - Pelle conciata con tecnologia LIFE GOAST

e tutela del lavoratore. In aggiunta tale pressione ambientale risulta ancor più accentuata tenendo in considerazione la conformazione dei distretti produttivi, che determina la concentrazione delle industrie in zone delimitate.

Per questi motivi, il settore conciario è classificato dalla direttiva europea 2010/75 come uno dei settori a maggiore impatto in termini di sfruttamento idrico, energia e rifiuti prodotti.

Oggigiorno si valuta che oltre l'85% della produzione mondiale di pelle è conciata al cromo e solo una parte minore è prodotta con processi alternativi. L'attuale uso del cromo, se non adoperato e trattato in maniera corretta, può portare ad alcune problematiche di carattere ambientale.

Da qui nasce l'esigenza, su tutta la filiera produttiva dal produttore al cliente, di strategie innovative per la concia delle pelli che abbiano come comune denominatore *la sostenibilità*, con l'obiettivo finale della riduzione dell'impatto sulla salute e sull'ambiente dell'intero processo.

Lo scopo del progetto LIFE GOAST è dunque l'implementazione su scala industriale di una nuova tecnologia per la concia delle pelli che sia più *environmental friendly* rispetto alla tradizionale concia al cromo (TCTP).

Gli obiettivi specifici del progetto sono i seguenti:

- 1) produrre articoli in pelle di alta qualità per il settore automobilistico, arredamento e calzatura, privi di cromo su scala industriale;
- 2) migliorare la qualità dei reflui di scarico da conceria mediante la riduzione totale di sali di cromo, acidi/ basi, cloruro di sodio nelle fasi di concia e riconcia;
- 3) dimostrare un minore impatto ambientale della tecnologia LIFE GOAST in termini di riduzione di sostanze pericolose, rischi ambientali (umani ed ecologici) e consumo di risorse primarie (acqua);
- 4) eliminazione/riduzione di fanghi contenenti cromo.

L'obiettivo finale è quello di dimostrare la riduzione dell'impatto ambientale del nuovo processo, con il fine ultimo di ottenere un prodotto in pelle di qualità comparabile e/o migliore e senza problemi nello smaltimento dei rifiuti. Il progetto prevede la collaborazione di esperti nel settore conciario, quali GSC come fornitore di ausiliari chimici, Conceria Pasubio, come azienda esperta nella lavorazione, e Medio Chiampo, come ente preposto al trattamento acque, con il supporto scientifico, tecnico e ambientale dell'Università Ca' Foscari di Venezia.

La fattibilità tecnica dell'implementazione LIFE GOAST e il suo impatto sociale ed economico verranno monitorati attraverso la metodologia *Life Cycle Assessment* (LCA) e *Life Cycle Costing* (LCC) con un approccio "gate to gate", che mirerà a dimostrare la sostenibilità della catena di produzione, dall'arrivo della pelle grezza in conceria alla sua lavorazione fino alla fase di pelli semilavorate (*crust*). In aggiunta, in accordo con direttive EU, per cui il trattamento dei rifiuti è fondamentale per garantire un basso livello di rischio e un'alta tutela dell'ambiente, il progetto LIFE GOAST propone, come ulteriore obiettivo, la valorizzazione di uno scarto solido (polvere di rasatura) proveniente da una delle fasi del processo.

Risultati e discussione

Produzione degli agenti concianti

La tecnologia GOAST si basa sulla combinazione di polimeri acrilici funzionalizzati e tannini sintetici. Gli agenti concianti usati appartengono alla



categoria dei polimeri acrilici che possono essere ottenuti mediante la polimerizzazione di monomeri acrilici propriamente funzionalizzati. La funzionalizzazione di queste specie è fondamentale per permettere di incrementare l'interazione della specie polimerica con il collagene mediante legami covalenti, ottenendo così una pelle con notevoli proprietà fisico-chimiche. Per la produzione di questi polimeri è stato elaborato un appropriato protocollo sintetico a livello di laboratorio che ha permesso di ottenere risultati consistenti nell'ambito delle prove effettuate. Lo *scale-up* di tale protocollo, ancora in corso di implementazione, ha permesso di ottenere risultati alquanto soddisfacenti. La tecnologia è attualmente in fase di esame brevettuale (*patent pending*).

Produzione e caratterizzazione degli articoli in pelle

La procedura LIFE GOAST consiste in una serie di azioni meccaniche e chimiche eseguite sulle pelli semi-lavorate come da processo standardizzato su bovini per la concia al cromo. L'azione meccanica consiste nella rotazione del bottale e nel riscaldamento dello stesso, mentre le azioni chimiche consistono nell'aggiunta dell'agente conciante, di vari ausiliari e nella regolazione del pH mediante aggiunta di basi (bicarbonato di sodio) o acidi deboli (acido formico).

Dopo la fase di concia, l'eccesso di acqua è eliminato mediante pressatura e asciugatura e le pelli sono rasate in modo da uniformare lo spessore. Dopo essere state rasate, le pelli vengono riconciate con una procedura appositamente sviluppata. È importante sottolineare che lo scarto di rasatura costituisce un importante sottoprodotto del processo di concia e, di conseguenza, della tecnologia LIFE GOAST. Infatti lo spessore finale della pelle ha un sostanziale im-

patto sul *carbon footprint* del processo conciario [9]. Come sarà approfondito nel paragrafo successivo, il progetto GOAST si pone tra gli obiettivi anche la valorizzazione di tale scarto.

Le pelli ottenute con tale procedura sono state sottoposte a numerose caratterizzazioni, le cui specifiche sono riportate in Tab. 2, che si concentrano sull'utilizzo del cuoio per la produzione di interni auto.

La pelle conciata ottenuta con la strategia GOAST risulta di colore bianco-giallastro con una temperatura di restringimento tra 70 e 75 °C. È importante sottolineare che le pelli lavorate sono state facilmente rasate con uno spessore da 1,0 a 1,2 mm, ideale per la successiva fase di riconcia.

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni hanno permesso di evidenziare come la pelle LIFE GOAST possieda le caratteristiche adatte per il settore automobilistico.

Valorizzazione dello scarto di rasatura LIFE GOAST

La rasatura della pelle è un processo meccanico il cui obiettivo è ridurre lo spessore della pelle

Test	Metodo	Richiesto	Trovato
Spessore	ISO 2589	1,2-1,5	1,36 mm
Resistenza alla lacerazione	ISO 3376	≥130 N	L=178,30 T=194,50
Allungamento fino a rottura (%)	ISO 3376	30-70%	L=55,20 T=38,80
Morbidezza (ST 300)	ISO 17235	3,5-4,5 mm	3,6 mm
Allungamento a un carico specifico (100 N)	ISO 3376	8-25%	L=31,45 T=23,97
Resistenza allo strappo	ISO 3377-1	≥25 N	L=26,00 T=27,00
Opacità gravimetrica	ISO 17071	≤3,00 mg	2,01 mg
Opacità riflettometrica	SAE J1756	≥70%	68,25
Resistenza al calore	(48±1 h; 80±2 °C)	≥4 GS	OK
Idrolisi	(48h; 55 °C; 95% umidità)	≥4 GS	OK
Restringimento	-	(≤6%)	4,94%
Formaldeide	-	(max 5 ppm):	2,4 ppm
Contaminanti volatili (VDA 277)	-	< 100 ppm	74 ppm

Tab. 2 - Riassunto dei test fisico-chimici sulla pelle LIFE GOAST

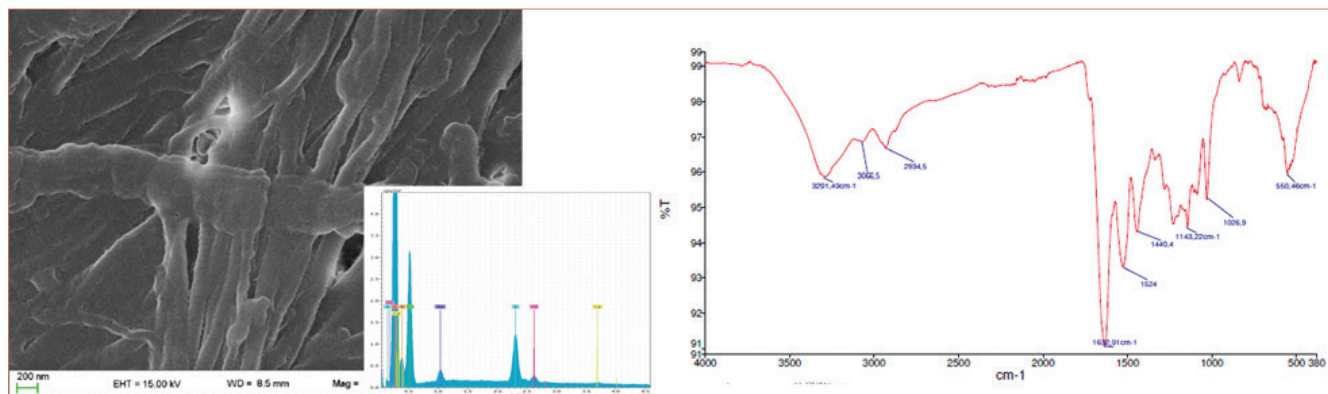


Fig. 3 - A sinistra un'immagine SEM-EDX del campione T69-GSW; a destra lo spettro FTIR-ATR del campione T69-GSW

Campione	pH	Umidità residua %	C%	H%	N%	S%	O%	Ash%
T69-GSW	3,85	25,7	44,71	6,33	11,52	2,52	34,66	0,26

Tab. 3 - Risultati del contenuto di ceneri, pH, umidità residua e analisi elementare CHNS, dello scarto di rasatura LIFE GOAST

conciata a uno spessore specifico prima della riconcia e della finitura. La polvere di rasatura corrisponde a circa il 25% in peso della pelle conciata, dando così una quantità significativa di materiale organico da smaltire.

Pertanto, a causa dell'elevato impatto ambientale, negli ultimi decenni sono stati compiuti molti sforzi per il trattamento dei rifiuti solidi provenienti dall'industria conciaria [10]. In virtù di queste considerazioni, il progetto LIFE GOAST ha come obiettivo la caratterizzazione e la riqualificazione di tale scarto solido. In particolare, l'attenzione è focalizzata alla produzione di *biochar* attraverso l'approccio della pirolisi e la sua applicazione come ammendante per terreni. Il *biochar* rappresenta la frazione solida che si ottiene dalla carbonizzazione di biomasse in assenza di ossigeno e possiede proprietà di interesse agronomico come alta area superficiale, capacità di scambio ionico e opportuno pH ($\text{pH} \geq 7$) [11]. In aggiunta, il *biochar* è considerato uno strumento per la mitigazione dei cambiamenti climatici [12].

Bisogna sottolineare che durante il processo di pirolisi il materiale subisce la scissione dei legami chimici, attuando quella che viene definita omolisi termicamente indotta, che porta alla formazione di molecole più semplici. Parte di questi prodotti di decomposizione può essere recuperata mediante

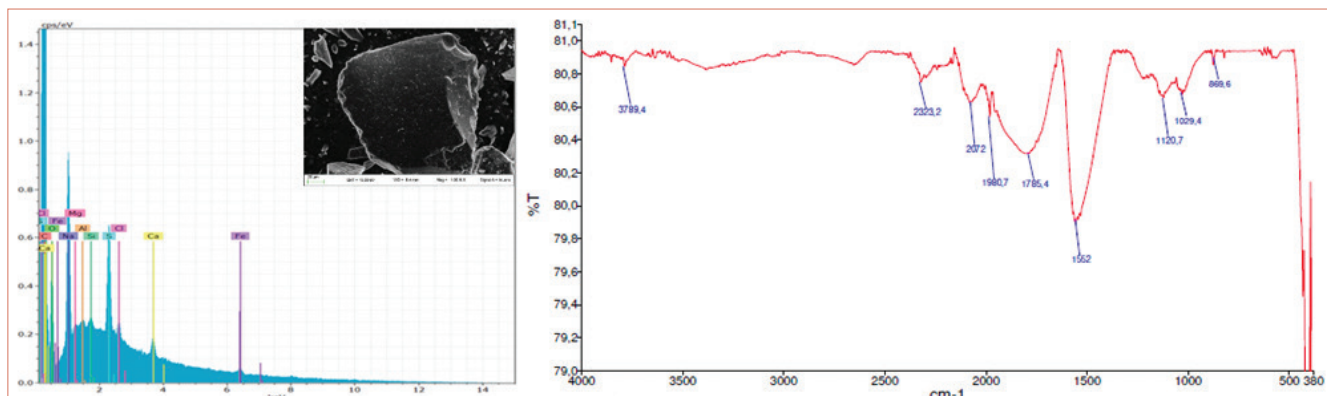
condensazione (frazione condensabile) sotto forma di bio-oil. Il progetto LIFE GOAST si propone, inoltre, la caratterizzazione e il riutilizzo di questa frazione per la produzione di agenti ingrassanti da reimpiegare all'interno del processo conciario.

La polvere di rasatura è stata pertanto parzialmente caratterizzata mediante diverse tecniche, come SEM-EDX, FTIR-ATR, analisi elementare (CHNS), determinazione del pH, contenuto di umidità e contenuto di ceneri. I risultati sono riportati in Fig. 3 e Tab. 3.

Le immagini SEM hanno permesso di evidenziare la consistenza fibrosa del materiale conciato, e in accordo con le analisi FTIR-ATR, è possibile confermare che, dopo il processo di concia, la struttura del collagene della pelle è stata mantenuta. Dalla Fig. 3 è possibile osservare la struttura proteica dal segnale a 1632 cm^{-1} attribuibile al gruppo carbonile ($\text{C}=\text{O}$) in forma amidica e a $1540\text{-}1524 \text{ cm}^{-1}$ attribuibile al bending dei gruppi di N-H. L'analisi EDX ha confermato l'assenza di metalli nocivi nella sua struttura.

Per quanto riguarda la pirolisi della polvere di rasatura LIFE GOAST, sono stati studiati diversi parametri di reazione con l'obiettivo di massimizzare la resa in *biochar* e *bio-oil*. Nelle condizioni operative scelte (600°C , 100 mL/min N_2 , 30 min , 5°C/min) si è avuta una resa in *biochar* del $30,1 \pm 1,4\%$, *bio-oil* del $36,1 \pm 2,6\%$, gas e prodotti volatili del $33,7 \pm 2,6\%$. Il *biochar* ottenuto è stato sottoposto ad un successivo trattamento di attivazione in atmosfera mista N_2 /vapore.

Il *biochar* è stato poi parzialmente caratterizzato mediante diverse tecniche: SEM-EDX, FTIR-ATR,



Tab. 4 - Risultati del contenuto di ceneri, pH, umidità residua e analisi elementare CHNS, del Biochar-T69

Campione	pH	Umidità residua %	C%	H%	N%	S%	O%	Ash%
Biochar-T69	7,35	6,29	77,80	1,87	4,03	0,56	14,25	1,49

Tab. 3 - Risultati del contenuto di ceneri, pH, umidità residua e analisi elementare CHNS, dello scarto di rasatura LIFE GOAST

analisi elementare (CHNS), determinazione del pH, contenuto di umidità e contenuto di ceneri. I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 4 e Fig. 4. L'analisi SEM-EDX non mostra la presenza di metalli, come Cr, Cd, As, B, Ni e Cu, e testimonia la presenza di C, O e N come elementi costituenti principali. Si osserva, inoltre, la presenza di elementi come Mg, Ca, Fe, Na e Si che svolgono un ruolo di nutrienti per l'applicazione nel suolo. L'analisi FTIR-ATR testimonia la completa decomposizione della matrice di partenza e la conseguente formazione della struttura poliaromatica del carbone. Il pH neutro e il basso contenuto di ceneri rendono il *biochar* ottenuto adatto per l'applicazione richiesta.

L'analisi di fisisorbimento di N_2 , per la determinazione dell'area superficiale e della distribuzione dei pori, ha evidenziato che il *biochar* possiede un'elevata area superficiale ($630 \text{ m}^2/\text{g}$) ed è possibile notare dall'isoterma di assorbimento un marcato e rapido incremento del volume di gas assorbito a basse pressioni relative (Fig. 5). Questa evidenza è indicativa della presenza di una consistente frazione di micropori accanto ad una certa mesoporosità, come confermato dal *loop* d'isteresi presente a pressioni relative superiori a 0,4. Seppure ulteriori analisi siano in corso di svolgimento, i risultati preliminari ottenuti sono promet-

tenti per l'applicazione del *biochar* come ammendante per il suolo.

Analisi LCA, LCC e impatto socio-economico

La valutazione LCA è uno strumento per quantificare in maniera oggettiva le prestazioni ambientali di un prodotto e/o servizio lungo l'intero ciclo di vita, a partire da estrazione e produzione di materie prime fino allo smaltimento finale dei prodotti, compreso eventuale riciclaggio dei materiali [13]. La ricerca si propone di confrontare l'impatto ambientale dell'intero ciclo di vita della pelle conciata con il nuovo agente conciante LIFE GOAST, rispetto all'impatto ambientale dell'intero ciclo di vita del processo TCTP; inoltre, mira a dimostrare

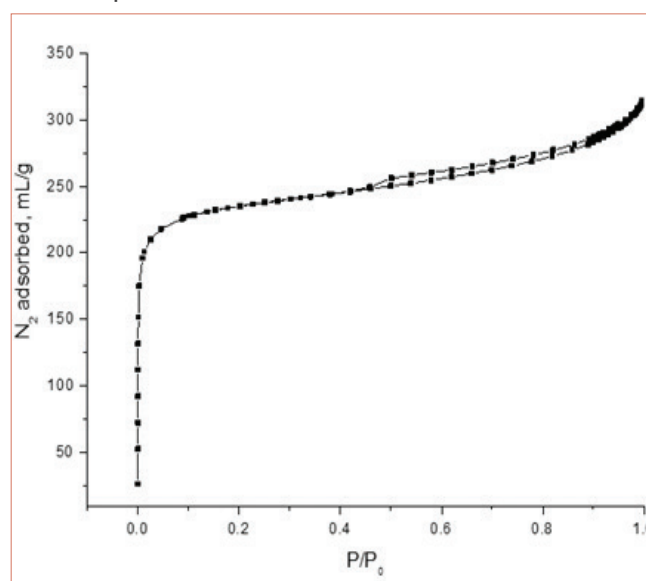


Fig. 5 - Isotherma di assorbimento/desorbimento del campione biochar-T69

LifeGOAST **Università Ca' Foscari Venezia**

LIFE16 ENV/IT/000416 Logout

Manufacturing resources

Tanned hides produced yearly

Unit: Amount:

MATERIALS

Name	Amount	Unit	Data source	Cost (€)	Cost Data source	Delete
Water		m³	Data source	€	Cost data source	
Electricity		kWh	Data source	€	Cost data source	
Heating		m³	Data source	€	Cost data source	
Direct labor		h	Data source	€	Cost data source	

← Previous Save and stay Control Save and go ahead →

Meaning of requested data

Name	Name of the raw material
Amount	Amount of raw material used to produce the selected quantity of final product
Unit	Unit of measure for the amount of raw material
Data source	The typology of data source for the amount of raw material among: Measured, from database, from expert judgment
Cost (€)	Cost for the amount of raw material utilized during the process
Cost Data source	The typology of data source for the cost of raw material among: Measured, from database, from expert judgment

Fig. 6 - Interfaccia produzione di risorse materiali

che la rimozione del cromo dalla catena conciaria consente di ridurre l'impatto ambientale del processo di concia senza compromettere la qualità della pelle.

Parallelamente, l'analisi LCC è una metodologia di valutazione economica che consente di identificare tutti i costi associati al ciclo di vita di un prodotto e/o servizio e di determinare il costo lungo l'intero ciclo di vita. Dunque, complementare a LCA, l'analisi LCC punta a valutare la sostenibilità economica della tecnologia GOAST, confrontandola con la tradizionale concia al cromo, sulla base di una logica differenziale.

Il processo di raccolta dei dati richiede il contributo di tutte le parti coinvolte nelle varie fasi di lavorazione

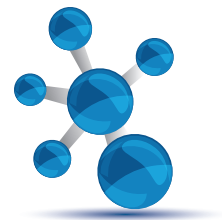
della pelle. Sono stati pertanto elaborati questionari adeguati alle analisi LCA e LCC ed è stata sviluppata una piattaforma online per la loro compilazione.

Il primo passo per lo sviluppo del questionario è stato la definizione dell'unità funzionale (1 tonnellata di pelle semilavorata) e delle relative fasi del processo. Per ciascuna di esse sono stati descritti materiali/ausiliari, bilanci energetici (input e output), costi energetici, costi fissi e variabili. In Fig. 6 si riporta un esempio dell'interfaccia relativa alla produzione delle risorse materiali.

Al fine di valutare la sostenibilità economica e gli impatti socio-economici sulla comunità derivanti dall'uso della tecnologia GOAST, è stata effettuata anche un'analisi di tipo socio-economico. Questo tipo di analisi permette di evidenziare l'effetto sociale/economico che

ogni intervento produce sulla comunità o sulle altre entità specifiche che ne beneficiano. L'analisi ha previsto, nello specifico, l'indagine sulle due diverse parti interessate, aziende e lavoratori. In particolare, l'analisi socio-economica, all'interno del progetto LIFE GOAST, si pone quattro obiettivi principali di seguito riportati:

- 1) mappare lo stato dell'arte in termini di competitività, benessere dei dipendenti, salute e sicurezza nelle concerie del distretto di Arzignano;
- 2) studiare il potenziale aumento della competitività dovuto alla sperimentazione GOAST;
- 3) investigare i potenziali benefici della sperimentazione GOAST in termini di crescita dell'occupazione;



4) esplorare i potenziali benefici della sperimentazione GOAST in termini di benessere, salute e sicurezza dei lavoratori.

La raccolta e la rielaborazione dei dati per l'analisi LCA, LCC e impatto socio-economico sono in corso di svolgimento e saranno concluse al termine del progetto.

Conclusioni

La tecnologia LIFE GOAST si è dimostrata potenzialmente una valida alternativa al processo TCTP, la cui ottimizzazione può sicuramente portare ad un processo di concia con minore impatto ambientale. È importante sottolineare come, nonostante la diversa natura chimica dell'agente conciante, la tecnologia LIFE GOAST può essere applicata seguendo come base di partenza la procedura standard del processo TCTP, sostituendo i sali di cromo e adattandola alla nuova molecola. In aggiunta, gli agenti ingrassanti e quelli riconcianti utilizzati sono gli stessi del processo TCTP, sottolineando la versatilità della nuova tecnologia. La pelle prodotta con la tecnologia LIFE GOAST ha mostrato caratteristiche adatte per l'applicazione nel settore automobilistico, che richiede standard di *performance* molto elevati, se paragonati ad altri settori come abbigliamento o arredamento. Pertanto, questo aspetto rende la pelle ottenuta adatta anche per tali settori. I lavori futuri saranno finalizzati all'applicazione della tecnologia per la produzione di una vasta gamma di prodotti in pelle.

Non prevedendo l'uso di cromo e altri metalli nel processo di concia, la tecnologia LIFE GOAST ha un impatto ambientale potenzialmente minore, soprattutto per quanto riguarda il trattamento dei reflui e relativo smaltimento dei fanghi di depurazione, ma anche per il trattamento dei rifiuti solidi. In questo contesto, il trattamento termico di pirolisi della polvere di rasatura LIFE GOAST è risultato particolarmente vantaggioso in quanto non necessita di *pre e/o post* trattamento della biomassa per l'eliminazione del cromo. La pirolisi ha portato all'ottenimento di un *biochar* privo di metalli pericolosi e con caratteristiche promettenti per la sua applicazione come ammendante per il suolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Delson, K. Harvati, *Nature*, 2006, **443**, 762.
- [2] R. Manfred, W. Eckhard *et al.*, *J. of Supercritical Fluids*, 2012, **66**, 291.
- [3] V.J. Sundar, J. Raghava Rao, C. Muralidharan, *J. Clean. Prod.*, 2002, **10**, 69.
- [4] B.F. Giannetti, F. Agostinho *et al.*, *Environ. Impact Assess. Rev.*, 2015, **54**, 22.
- [5] Statista, www.statista.com/statistics/861562/leather-goods-market-value-worldwide
- [6] UNIC concerie italiane, Rapporto di sostenibilità 2019.
- [7] UNIC concerie italiane, Rapporto di sostenibilità 2017.
- [8] J. Buljan, G. Reich, *J. Leder und Häutemarkt*, 1998, **4**(30), 5.
- [9] K.W. Chen, L.C. Lin, W.S. Lee, *Energy Procedia*, 2014, **61**, 1063.
- [10] H. Jiang, J. Liu, W. Han, *Waste Manag. Res.*, 2016, **34**, 399.
- [11] Y. Ding, Y. Liu *et al.*, *Agron. Sustain. Dev.*, 2016, **36**, 36.
- [12] P. Brassard, S. Godbout, V. Raghavan, *J. Environ. Manage.*, 2016, **181**, 484.
- [13] O. Jolliet, M. Saadé-Sbeih *et al.*, *Environmental Life Cycle Assessment*, Boca Raton, FL, USA, CRC Press, 2016.

LIFE GOAST Project - Green Organic Agents for Sustainable Tanneries

LIFE GOAST (Green Organic Agents for Sustainable Tanneries) (LIFE16 ENV/IT/000416) belongs to European LIFE programme which supports and promotes the research and innovation on environmental and sustainability topics. The project started on July 2017 and is an ongoing investigation. It aims at demonstrating the benefits of a new tanning technology on an industrial scale for producing automotive, furniture and footwear leather goods, putting itself as a more sustainable alternative to Traditional Chrome Tanning Process (TCTP) (<http://www.lifegoast.eu/>).





DERIVATI DEL GLICEROLO PER COMPOSITI ELASTOMERICI CON BASSO IMPATTO AMBIENTALE

Un prodotto da bioraffineria come il glicerolo è stato trasformato in derivati innovativi, per applicazione in mescole elastomeriche per pneumatici. Il fil rouge della ricerca è la sostenibilità. Le mescole con i derivati del glicerolo e con i materiali da essi originati sono caratterizzate da una maggiore integrità e da un minore impatto ambientale. È stata realizzata una ricca protezione brevettuale e attività di sviluppo sono in atto su scala industriale.

Introduzione

La sostenibilità [1] è una “grande sfida” [2] per la chimica e l’ingegneria. L’Environmental Protection Agency (EPA) degli Stati Uniti afferma che la sostenibilità è una “guiding influence for all of our work” [3]. Uno sviluppo sostenibile, condizione irrinunciabile per combattere i cambiamenti climatici [4], si costruisce con alcuni mattoni fondamentali. Fra di essi l’economia circolare, ovvero una economia rivolta ad eliminare gli scarti ed il continuo uso di risorse [5]. Una componente fondamentale della sostenibilità è la chimica verde [6], finalizzata, secondo l’EPA, a eliminare o ridurre l’utilizzo e la produzione di sostanze pericolose [7]. Le risorse naturali giocano un ruolo fondamentale per lo sviluppo sostenibile; il loro utilizzo efficiente per i bisogni della razza umana contribuisce a definire il concetto, ancora impreciso, di chimica sostenibile [8].

La ricerca qui riassunta fu ispirata a queste linee guida. L’origine di tutto fu il glicerolo, una sostanza a basso costo, non tossica e biodegradabile. All’inizio dello scorso decennio, circa 2 milioni di tonnellate di glicerolo erano disponibili, principalmente come co-prodotto della produzione del biodiesel [9]. Questa grande quantità, indipendente dalla richiesta del mercato, ha stimolato molte attività di ricerca, anche

finalizzate allo sviluppo su scala industriale. Il glicerolo fu infatti incluso già nel 2004 nel gruppo di 15 sostanze *target* da prodursi in bioraffinerie a partire da carboidrati [10] e anche una revisione critica realizzata a distanza di anni [11] ha segnalato come esso possieda tutti i criteri che giustificano il suo utilizzo come punto di partenza di una piattaforma di prodotti [9].

Prodotti innovativi a partire dal glicerolo per la riduzione dell’impatto ambientale

La ricerca qui riassunta ha avuto l’obiettivo di trasformare uno scarto in prodotti a valore aggiunto. Quanto fatto è schematizzato in Fig. 1. Il glicerolo fu convertito in 2-ammino-1,3-propandiolio, noto come serinolo, una piccola molecola dal grande impatto [12], che può essere ottenuta da glicerolo per aminazione riduttiva [13]. A partire dal serinolo sono state quindi preparate immine, 1,3-ossazolidine [14, 15] e composti pirrolici [16, 17].

L’applicazione identificata e qui discussa, per le molecole derivate dal serinolo mostrate in Fig. 1, è in mescole elastomeriche per applicazioni dinamico-meccaniche, quali quelle per pneumatici. Obiettivo è stato la riduzione dell’impatto ambientale delle mescole.

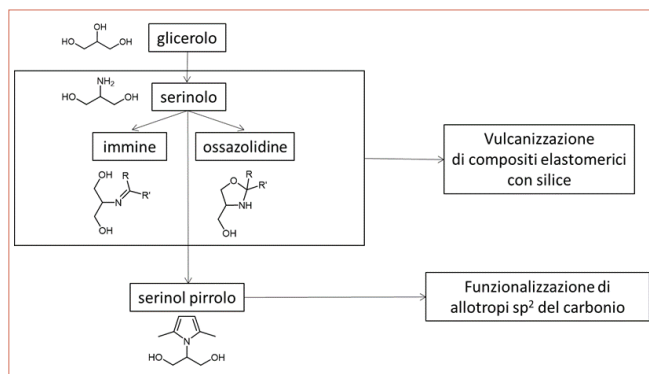


Fig. 1 - Schema dell'attività di ricerca sviluppata a partire dal glicerolo

Serinolo e derivati come acceleranti in mescole a base silice per basso impatto ambientale

Il primo esempio riguarda l'utilizzo di serinolo e derivati come acceleranti in mescole a base silice, utilizzabili in un battistrada di uno pneumatico [14, 15]. La silice è la carica rinforzante di elezione per ottenere una bassa resistenza al rotolamento di uno pneumatico e dunque una bassa dissipazione di energia. Purtroppo, la silice porta alla riduzione dell'efficienza della vulcanizzazione, in particolare per quanto riguarda l'*optimum* della vulcanizzazione: tempo per raggiungerlo e valore del modulo. Per ovviare a questo problema è necessario utilizzare un *cocktail* di acceleranti, fra cui la difenilguanidina (DPG), sostanza nota per il suo effetto reprotossico sull'essere umano. La formulazione della mescola utilizzata è riportata di seguito, con le quantità indicate in parti per 100 parti di gomma (phr): gomma naturale 15, gomma stirene-butadiene da catalisi

Accelerante		=	DPG	S	SCam	SOxa
$M_{L,a}$	[dNm]	2,8	2,3	3,1	2,6	2,8
$M_{H,b}$	[dNm]	13,3	15,1	15,0	14,6	14,8
$t_{s1,c}$	[min]	2,8	2,9	2,6	3,0	2,4
$t_{90,d}$	[min]	11,5	7,1	9,5	10,5	9,2

^a M_L valore minimo del momento torcente, misurato in dNewton x metro (dNm)
^b M_H valore massimo del momento torcente, misurato in dNm
^c t_{s1} : tempo richiesto per avere l'aumento di 1 dNm del valore del momento torcente, rispetto al valore minimo M_L
^d t_{90} : tempo richiesto per raggiungere il 90% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H

Tab. 1 - Parametri dalle curve di vulcanizzazione per le composizioni elastomeriche a base silice (per i dettagli sperimentali vedi [15])

anionica 96,3, gomma butadiene (1,4-*cis*) 15, silice 65, bis(trietossisililpropil)tetrasolfuro (silano TESPT, agente di accoppiamento fra gomma e silice) 5,2, olio paraffinico 10, acido stearico 2, ZnO 2,5, para-fenilediammina (6-PPD) 2, zolfo 1,2, sulfenamide 1,8, DPG 2,4. Il serinolo e derivati sono stati utilizzati in pari quantità molare rispetto alla DPG: serinolo (S) 0,8, 2-((Z)-((1S,4R)-1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-iliden)ammino)propan-1,3-diolo (imina della canfora, SCam), 2, (2,2-dimetil-1,3-ossazolidin-4-il)metanolo (ossazolidina da acetone, SOxa) 1,2. In Tab. 1 sono riportati i dati ricavati dalle curve reometriche ottenute realizzando la vulcanizzazione a 170 °C per 20 minuti.

È evidente come il serinolo e i suoi derivati siano in grado di riprodurre i risultati ottenuti con la DPG, con riferimento sia a cinetica di vulcanizzazione che al massimo valore del momento torcente. È importante aggiungere che gli acceleranti a base di serinolo promuovono mescole caratterizzate da una bassa isteresi [15].

Composti pirrolici per la funzionalizzazione di allotropi del carbonio sp^2

Composti pirrolici sono stati ottenuti mediante la reazione fra un'ammina primaria e il 2,5-esandione, con una sintesi, condotta in un intervallo di temperatura fra 80 e 150 °C per un tempo minimo di 3 ore, caratterizzata da assenza di solventi e catalizzatori e da un'alta economia atomica, con l'acqua come unico sottoprodotto. L'alta resa di reazione (perlomeno circa il 70%) [16], ha garantito un'alta efficienza atomica. Vengono qui riportati i risultati ottenuti con 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)propan-1,3-diolo (serinol pirrolo, SP) [17, 18] come composto pirrolico. Lo schema della sintesi in Fig. 2, che vede il serinolo come ammina primaria, ha validità generale per tutti i composti pirrolici.

I composti pirrolici sono stati quindi utilizzati per la funzionalizzazione di allotropi del carbonio sp^2 (CA). La modifica chimica dei CA risale agli ultimi anni dell'Ottocento ed è caratterizzata da grandi sforzi di ricerca e molti brevetti e pubblicazioni scientifiche. Cominciò con il nero di carbonio (CB) ed è oggi una delle attività di frontiera con i nanotubi di carbonio e le lamelle di grafene. Sovente, la modifica chimica dei CA è accompagnata da aspre condizioni di

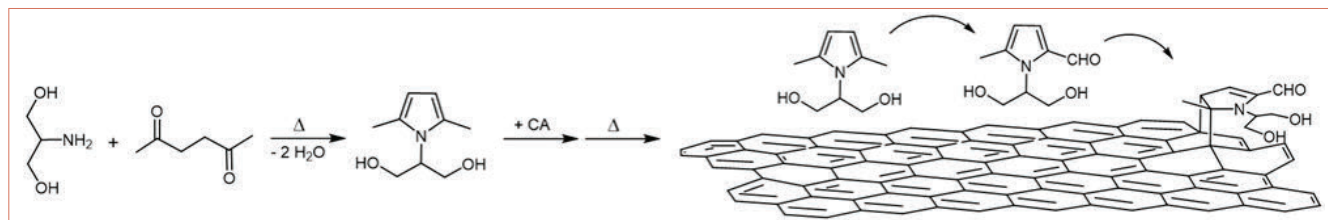


Fig. 2 - per la sintesi di serinol pirrolo e dei suoi addotti con allotropi del carbonio sp^2 (CA)

reazione e dall'utilizzo di reagenti financo tossici e nocivi. Basti pensare all'utilizzo di acidi minerali forti e permanganato o perclorato per l'ossidazione, di idrazina per eventuali riduzioni, di triazina, sali di diazonio, alo-alceni e composti dello zinco per altre modifiche. La funzionalizzazione dei CA con i composti pirrolici si caratterizza per il suo carattere sostenibile, per la semplicità, come indicato dallo schema in Fig. 2, e per la versatilità. È da sottolineare che la sintesi del composto pirrolico può essere realizzata a partire dai reagenti adsorbiti sul CA. La sostenibilità è testimoniata dall'alta efficienza della reazione: le rese di funzionalizzazione sono, con molti composti pirrolici, maggiori del 90%. Nel caso del serinol pirrolo, la resa sia di sintesi del composto che di funzionalizzazione di un CA è quasi quantitativa e tutto il processo, a partire dai reagenti, vede una efficienza atomica di più dell'80%. In particolare, l'efficienza in termini di emissione di carbonio è superiore al 90%.

Addotti di allotropi del carbonio con composti pirrolici in mescole elastomeriche

Gli addotti CA/SP sono stati utilizzati in mescole elastomeriche, adatte per applicazioni negli pneumatici. Vengono qui riportati i risultati ottenuti con un grado di CB (CB N326) e con una nanografite con alta area superficiale ed un basso numero di strati impilati (HSAG).

Obiettivo per la funzionalizzazione del CB con SP era migliorare la compatibilità del CB con la silice in mescola a base di gomma isoprene sintetica (IR) e di BR [19]. La formulazione della mescola è riportata di seguito (in phr): IR 50, BR 50, CBN326 25, silice 25, silano TESPT 4, acido stearico 2, ZnO 4,0, 6-PPD 2,0, zolfo 1,5, sulfenammide 1,8. Nelle mescole, il CB è stato parzialmente sostituito con 5 o 7,5 phr di CB modificato con il 12% di SP. Ipotesi di lavoro fu che il CB reso compatibile con la silice, grazie alla funzionalizzazione con SP, promuovesse una minore

dissipazione di energia. In Fig. 3 è riportato il Cole-Cole plot di mescole con 0 (A), 5 (B), 7,5 (C) phr di CB-SP. Per un dato livello di rigidità dinamica (G'), l'uso di CB-SP consente di ridurre la componente dissipativa della mescola (G''). Un risultato evidente viene ottenuto pur con una quantità assai contenuta di gruppo polare.

Obiettivo per la funzionalizzazione di HSAG con SP era migliorare le proprietà ultime e, dunque, l'integrità di una mescola a base di NR [20]. La formulazione è riportata di seguito (in phr): IR 50, HSAG 5, 15, 24, Acido stearico 2, ZnO 4, 6PPD 2, zolfo 1,2, sulfenammide 1,7. In Fig. 4 sono riportate le curve sforzo-allungamento per le mescole con HSAG, tal quale o funzionalizzata con SP. La funzionalizzazione porta a migliori proprietà ultime: carichi ed allungamenti a rottura. Questi dati furono confortati anche da un migliore comportamento alla frattura.

La funzionalizzazione di CA con SP porta dunque a migliorare aspetti fondamentali di mescole elastomeriche per prestazioni dinamiche meccaniche, quali la dissipazione di energia e le proprietà a rottura.

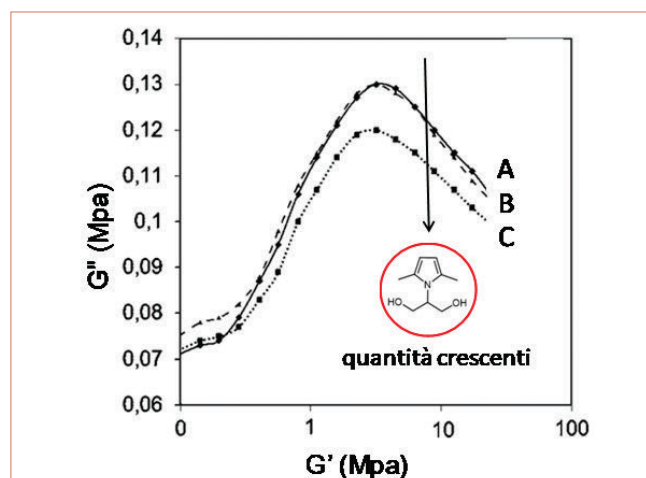


Fig. 3 - Modulo dissipativo G'' vs Modulo elastico G' per mescole con phr di CB-SP: A: 0, B: 5, C: 7,5. Per le formulazioni: vedi testo

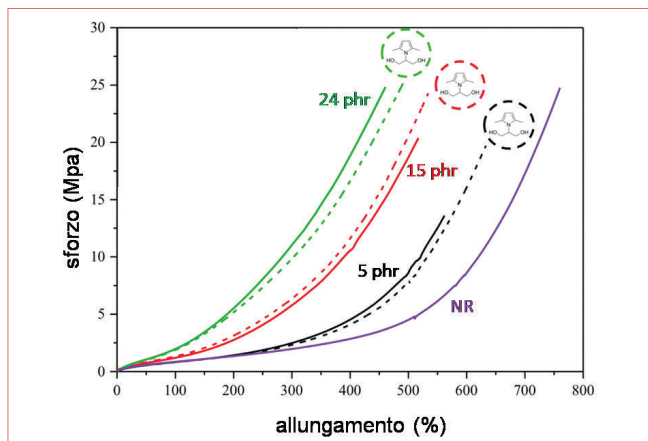


Fig. 4 - Curve sforzo-allungamento per mescole con HSAG, tal quale o funzionalizzata con SP. Per le formulazioni: vedi testo. Nel grafico sono indicate le quantità (in phr) di carica

Conclusioni

Questa ricerca dimostra che un prodotto tipico di una bioraffineria come il glicerolo, essenzialmente considerato uno scarto, può essere trasformato in prodotti a valore aggiunto e con minore impatto ambientale. La combinazione tra una fonte naturale facilmente disponibile e reazioni chimiche sostenibili ha condotto a nuove molecole e a loro derivati, quali gli addotti con allotropi del carbonio sp^2 . Tutti questi composti sono diventati ingredienti di mescole elastomeriche per pneumatici, caratterizzate da una maggiore integrità e da un minore impatto ambientale. È stata realizzata una ricca protezione brevettuale e attività di sviluppo sono in atto su scala industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] World Commission on Environment and Development, Our Common Future, Oxford University Press, Oxford, 1987, 27, ISBN 019282080X.
- [2] D.T. Allen *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, **3**(10), 2359.
- [3] <https://www.epa.gov/sustainability>, ultimo accesso 27 febbraio 2020.
- [4] United Nations, https://www.carbonfootprint.com/un_sus_dev_goals.html
- [5] W.R. Stahel, *Nature*, 2016, **531**(7595), 435.
- [6] <https://www.epa.gov/greenchemistry>, ultimo accesso 27 febbraio 2020.
- [7] P.T. Anastas *et al.*, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [8] The Organization for Economic Co-operation and Development, <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/sustainablechemistry.htm>, ultimo accesso 27 febbraio 2020.
- [9] L.T. Thanh *et al.*, *Catalysts*, 2012, **2**(1), 191.
- [10] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, vol. I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 2004.
- [11] J.J. Bozell *et al.*, *Green Chemistry*, 2010, **12**(4), 539.
- [12] B. Andreeßen *et al.*, *AMB express*, 2011, **1**(1), 1.
- [13] H. Kimura, K. Tsuto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1993, **70**, 1027.
- [14] V. Barbera *et al.*, *RCT Frontiers Edition*, 2018, **91**(4), 701.
- [15] M. Galimberti, V. Barbera, V. Cipolletti, G. Leonardi, R. Sebastiano, S. Sun, L. Rossiello, WO 2017/115253A1.
- [16] V. Barbera *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2018, **90**(2), 253.
- [17] M. Galimberti, V. Barbera, R. Sebastiano, A. Citterio, G. Leonardi, A.M. Valerio, EP 3209604 B1; US10160652 B2.
- [18] M. Galimberti *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 81142.
- [19] M. Galimberti *et al.*, *Rubber Chemistry and Technology, Frontiers Edition*, 2017, **90**(2), 285.
- [20] G. Prioglio *et al.*, *Polymers*, 2020, **12**(4), 944.

Glycerol Derivatives for Elastomeric Compounds with Low Environmental Impact

A biorefinery product such as glycerol was the building block for the synthesis of innovative products, applied in elastomeric composites for tyres. The common feature of the whole research is sustainability. Composites with glycerol derivatives and with the materials obtained therefrom are characterized by better integrity and lower environmental impact. The intellectual property is guaranteed by families of patents and development is in progress at the industrial scale.



SINTESI E APPLICAZIONI DI NUOVE MOLECOLE CONTENENTI CALCOGENI

Molecole organiche selenate di interesse sintetico e biologico, come selenoli alchilici funzionalizzati, sono ottenute per reazione di selenosilani con opportuni elettrofili. In virtù della loro peculiare reattività, i selenoli sono impiegati come versatili precursori di selenoderivati organici, inclusi eterocicli selenati e derivati di sostanze naturali, caratterizzati da un'elevata complessità strutturale e da interessanti proprietà biologiche.

Composti organici calcogenati (S, Se, Te) rivestono un ruolo importante in diversi ambiti applicativi. Derivati solforati, selenati e, più recentemente, tellurati trovano, infatti, un ampio impiego in sintesi organica, in ambito farmaceutico, biologico, alimentare, e nella *medicinal chemistry* [1]. In particolare, è noto da tempo che molecole solforate come tioli, solfuri, disolfuri, tia-eterocicli fanno parte integrante di molti farmaci [2]. Sono inoltre presenti in alimenti, come aglio, cipolla, tartufi, cui conferiscono le particolari proprietà organolettiche [3].

Da alcuni anni anche i derivati organici del selenio rivestono un interesse sempre crescente per la loro applicazione in chimica, biochimica e scienza dei materiali e per il loro utilizzo come intermedi per la sintesi di composti biologicamente attivi, come antiossidanti e mimetici di enzimi [4]. Più recentemente anche molecole organiche contenenti tellurio hanno assunto un'importanza rilevante, sia per la loro partecipazione a varie trasformazioni chimiche, che per le loro proprietà come antibatterici, antiossidanti ed antitumorali [5].

Sono stati riportati numerosi esempi che dimostrano come l'introduzione di un calcogeno su strutture organiche, anche di origine naturale, determini un incremento dell'attività di queste molecole. A causa, quindi, dell'importanza di composti

di questo tipo, risulta evidente l'interesse per il loro studio e, in particolare, per la ricerca di metodi semplici e innovativi per la loro preparazione e per la determinazione delle loro proprietà.

In questo contesto, nell'ambito dello sviluppo di nuove metodologie basate sull'uso di organosilani, abbiamo messo a punto un approccio sintetico basato sulla reattività di tiosilani e selenosilani con opportuni elettrofili, che ha permesso di ottenere un'ampia varietà di molecole solforate e selenate, in funzione del tipo di elettrofilo e delle condizioni di reazione utilizzate. Ad esempio, il bis(trimetil)silil seleniuro (HMDSS, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$) si è dimostrato un reagente efficace per la trasformazione diretta di aldeidi e acilsilani in selenoaldeidi e selenoacilsilani, isolati come selenopirani per cicloadizione con dieni [6]. Ancora più interessante si è dimostrata la reattività di silil seleniuri con anelli tensionati a tre termini. Il loro trattamento con HMDSS ha permesso di ottenere seleniuri e diseleniuri β -funzionalizzati con gruppi ossidrilici, amminici e tiolici [7]. È stato inoltre dimostrato che, modulando opportunamente le condizioni di reazione, il trattamento di epossidi, episolfuri ed aziridine con HMDSS permette di sintetizzare alchil selenoli variamente β -sostituiti, che hanno evidenziato una non comune stabilità (Fig. 1) [8]. Infatti in letteratura sono pochissimi gli esempi di selenoli stabili,

Al dott. Damiano Tanini la Divisione di Chimica Organica ha conferito il Premio Junior 2019 "Chimica organica nei suoi aspetti metodologici".

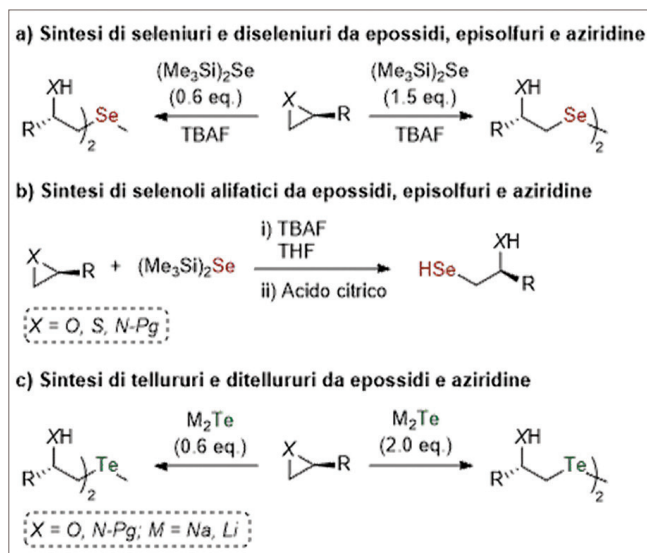


Fig. 1 - Sintesi di seleniuri, diseleniuri, selenoli, tellururi e ditellururi funzionalizzati mediante apertura di eterocicli tensionati con nucleofili calcogenati

a causa della loro ben nota elevata tendenza ad ossidarsi molto velocemente a diseleniuri, essendo il gruppo -SeH uno dei gruppi più facilmente ossidabili. Questa inattesa stabilità è attribuibile ad interazioni intermolecolari di tipo legame idrogeno o legame calcogeno (*intramolecular chalcogen bonding*, IChB) fra i gruppi SeH e OH, come determinato da calcoli *ab initio* su composti modello [8].

Per la preparazione dei derivati tellurati è stato messo a punto un diverso approccio sintetico, a causa della scarsa stabilità del bis(trimetilsilil)tellururo, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$. β -Idrossi e β -ammino tellururi polifunzionalizzati sono stati quindi preparati per reazione di litio tellururo (Li_2Te) con epossidi ed aziridine, mentre con episolfuri sono stati isolati i derivati ciclici a sette termini (1,2,5-ditiatellurepani 3,7-disostituiti), formati per ossidazione dei β -mercapto tellururi intermedi [9]. Recentemente è stato riportato un interessante e più versatile metodo alternativo per ottenere sia tellururi che ditellururi β -sostituiti, in condizioni molto blande, per riduzione di Te(0) con rongalite (idrossimetansulfonato di sodio)/NaOH, in ambiente acquoso [10]. Come ulteriore sviluppo è stato effettuato uno studio sulla reattività, in diverse trasformazioni organiche, degli alchil-selenoli ottenuti. L'elevata nucleofilicità del gruppo SeH consente di impiegare

i selenoli in reazioni con un'ampia varietà di elettrofili quali alogenuri alchilici, eterocicli tensionati, cloruri acilici e accettori di Michael, in condizioni blande (Fig. 2) [8, 11].

Ad esempio, la reazione con alcheni ed alchini attivati, in presenza di Al_2O_3 , ha permesso di accedere a dialchil- e alchil-vinil-seleniuri non simmetrici polifunzionalizzati attraverso una reazione di seleno-Michael [11]. Un comportamento interessante è stato evidenziato nel caso dei β -idrossi- e dei β -mercapto-vinil seleniuri contenenti gruppi esterei e chetonici, che si sono dimostrati degli efficaci precursori per ottenere derivati ciclici pentatomici (1,3-ossa- e 1,3-tia-selenolani) ed esatomici (1,4-ossa- e 1,4-tia-selenani) variamente sostituiti (Fig. 3A).

Una interessante applicazione della reazione di Michael è stata la preparazione di derivati calco-genati dell'acido L-ascorbico (Fig. 3B). La reazione di β -seleno- e β -tio-esteri, ottenuti per addizione coniugata di selenoli e tioli su esteri α,β -insaturi, ha permesso la sintesi selettiva di 6-O-L-ascor-

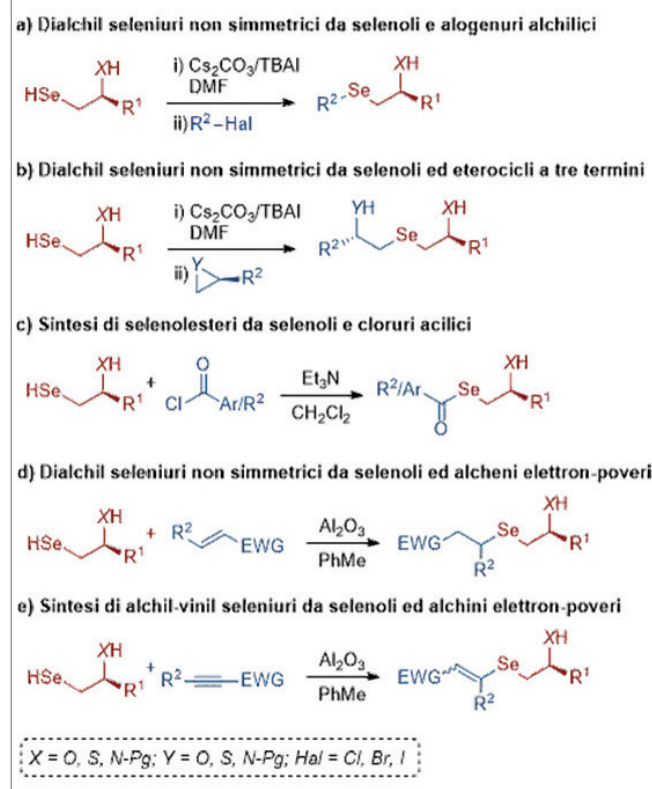


Fig. 2 - Funzionalizzazione di selenoli con elettrofili

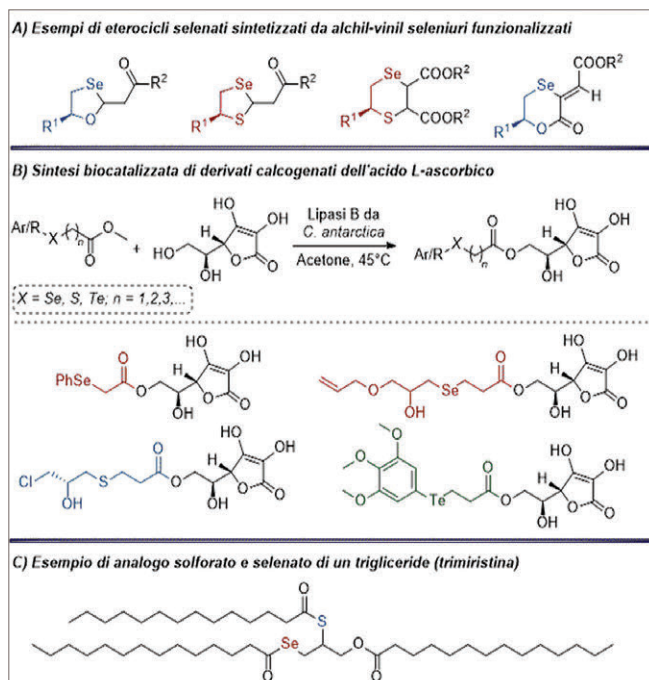


Fig. 3 - Alcuni derivati organici di interesse applicativo contenenti zolfo, selenio e tellurio

bil-selenoesteri e -tioesteri attraverso una reazione di transesterificazione biocatalizzata da Lipasi B (*C. antarctica*) [12]. La metodologia è risultata efficace anche nel caso dei telluro derivati, ottenuti selettivamente ed in buone rese da β -ariltelluro ester e acido L-ascorbico, evidenziando le potenzialità di questo nuovo approccio sintetico. Un'ulteriore applicazione dei β -mercapto selenoli è stata la sintesi di isosteri solforati e selenati di triacilgliceroli (Fig. 3C), di cui sono state anche studiate le proprietà chimico-fisiche [13].

Sulla base di quanto noto sull'attività dei derivati calcogenati e sul loro utilizzo in ambito biologico, è stato effettuato uno studio sistematico su una vasta serie dei composti sintetizzati. È stato dimostrato che strutture selenate e tellurate, sia lineari che cicliche, sono in grado di agire come mimetici della Glutathione perossidasi (GPx), un selenoenzima di cui è nota l'attività antiossidante [12, 14]. Inoltre, alcuni calcogeno-derivati si sono dimostrati efficaci inibitori dell'anidasi carbonica [15], proponendosi, quindi, come nuove strutture per lo sviluppo di inibitori selettivi su determinate isoforme della proteina, alcune delle quali coinvolte in diverse patologie.

Ringraziamenti

Si ringrazia il MIUR-Italia per il "Progetto Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022" assegnato al Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff".

BIBLIOGRAFIA

- [1] Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium, F. Devillanova (Ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2007.
- [2] Per alcune reviews: a) R.V. Kupwade, *J. Chem. Rev.*, 2019, **1**, 99; b) S. Pathania, R.K. Narang, R.K. Rawal, *Eur. J. Med. Chem.*, 2019, **180**, 486; c) Focusing on Sulfur in Medicinal Chemistry, T. Besson (Ed.), *Molecules* 2018, **23**, MDPI, Basel, Switzerland.
- [3] Inter alia: a) K. Viswanatharaju Rudraraju, Z.D. Parsons *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 776; b) A. Roland, R. Schneider *et al.*, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 7355; c) S.C. Sahu, *J. Environ. Sci. Heal. C*, 2002, **20**, 61; d) C.J. Mussinan, M.E. Keelan *ACS Symposium Series*, 1994, **564**, (chap. 1), 1.
- [4] Esempi selezionati: a) F.V. Singh, T. Wirth, in *Organoselenium Compounds in Biology and Medicine: Synthesis, Biological and Therapeutic Treatments*, V.K. Jain, K.I. Priyadarsini (Eds.), Royal Society of Chemistry, London, 2018, chap. 3 and references cited therein; b) J.B.T. Rocha, B.C. Piccoli, C.S. Oliveira, *Arkivoc*, 2017, part ii, 457; c) H.J. Reich, R.J. Hondal, *ACS Chem. Biol.*, 2016, **11**, 821; d) M. Iwaoka, K. Arai, *Curr. Chem. Biol.*, 2013, **7**, 2; e) K.P. Bhabak, G. Mughesh, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1408.
- [5] Inter alia: a) P.T. Bandeira, M.C. Dalmolin *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2019, **27**, 410; b) C.R. Princival, J.V. Comassetto *et al.*, *ACS Omega* 2017, **2**, 4431; c) T. Chivers, R.S. Laitinen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1725; d) V. Jamier, L.A. Ba, C. Jacob, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 10920.
- [6] A. Degl'Innocenti, A. Capperucci *et al.*,



- Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2009, **184**, 1621.
- [7] a) D. Tanini, C. Borgogni, A. Capperucci, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 6388;
b) D. Tanini, A. Capperucci, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 11451; c) D. Tanini, A. Degl'Innocenti, A. Capperucci, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 357.
- [8] D. Tanini, C. Tiberi *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**, 3367.
- [9] D. Tanini, A. Grechi *et al.*, *Tetrahedron*, 2017, **73**, 5646.
- [10] D. Tanini, L. Ricci, A. Capperucci, *Adv. Synth. Catal.*, 2020, **362**, 1323.
- [11] D. Tanini, S. Scarpelli *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2019, **361**, 2337.
- [12] D. Tanini, B. Lupori *et al.*, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 5705.
- [13] D. Tanini, V. D'Esopo *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 2719.
- [14] a) D. Tanini, V. D'Esopo *et al.*, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2017, **192**, 166;
b) D. Tanini, A. Grechi *et al.*, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 6077; c) D. Tanini, B. Lupori *et al.*, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2019, **194**, 746.
- [15] a) D. Tanini, A. Capperucci *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.*, 2020, **185**, 111811 e riferimenti citati;
b) A. Angeli, D. Tanini *et al.*, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 648 e riferimenti citati; c) A. Angeli, D. Tanini *et al.*, *Bioorg. Chem.*, 2018, **76**, 268 e riferimenti citati.

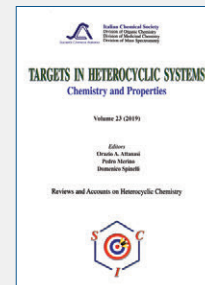
Synthesis and Application of Novel Chalcogen-Containing Molecules

Synthetically and biologically valuable selenium-containing organic molecules, such as functionalised alkyl-selenols, are achieved through the reaction of selenosilanes with suitable electrophiles. Owing to their unique reactivity, selenols are employed as versatile precursors towards organoselenium derivatives, including seleno-heterocycles and natural product-derivatives, characterised by high molecular complexity and interesting biological properties.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 23

È disponibile il 23° 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_23_2019



Sono disponibili anche i volumi 1-22 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 ufficiocongressi@soc.chim.it



ALLA RISCOPERTA DEL POTENZIALE SINTETICO DEI CHETONI NELLO STATO ECCITATO. CONCETTI, REAZIONI E APPLICAZIONI

Chetoni ed aldeidi, sono probabilmente i gruppi funzionali più versatili in chimica organica. Possono essere trasformati in modo semplice in diverse funzionalità, come, ad esempio, ammine, alcoli, alcheni, alcani. Nel passato il loro utilizzo nella chimica di sintesi ha sperimentato un continuo progresso. Questo anche grazie al loro impiego in reazioni aldoliche e varianti, dove il chetone o l'aldeide rappresenta il partner elettrofilo o pronucleofilo. Irraggiando queste molecole è possibile ottenere i loro corrispondenti stati eccitati, caratterizzati da una reattività completamente diversa da quella dei loro stati fondamentali. Recentemente, l'utilizzo di specie eccitate, altamente reattive come queste, ha attratto grande interesse da parte della comunità sintetica, aprendo la strada a reattività prima impensabili.

Nello stato fondamentale, aldeidi e chetoni sono dotati di grande versatilità sintetica. Questi gruppi funzionali sono senza dubbio i più usati nella chimica di sintesi [1]. Ciò è dovuto alla loro elevata reattività e versatilità. In chimica polare - dove si muovono doppietti di elettroni - aldeidi e chetoni rappresentano il fulcro di un grande numero di reazioni, tra cui riduzioni, amminazioni riduttive, addizioni di Grignard e, non meno importante, la reazione aldolica, per la costruzione di legami C-C [2]. Nonostante le diverse reattività, questi tipi di chimica sono fondamentalmente basati sul ca-

rattere elettron-deficiente del carbonio carbonilico in **1**. Ma cosa succede a questi composti quando, in seguito ad illuminazione, raggiungono uno stato eccitato? In questo caso la loro reattività cambia drasticamente (Fig. 1).

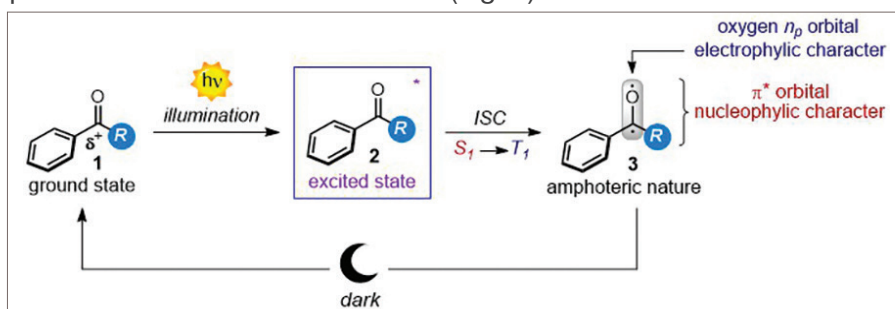


Fig. 1 - Versatilità sintetica di chetoni ed aldeidi dallo stato fondamentale a quello eccitato (R = H, alchile, arile). S₁ = singoletto, T₁ = tripletto, ISC = inter-system crossing

Al dott. Luca Dell'Amico la Divisione di Chimica Organica ha conferito la Medaglia Giacomo Ciamician 2019.

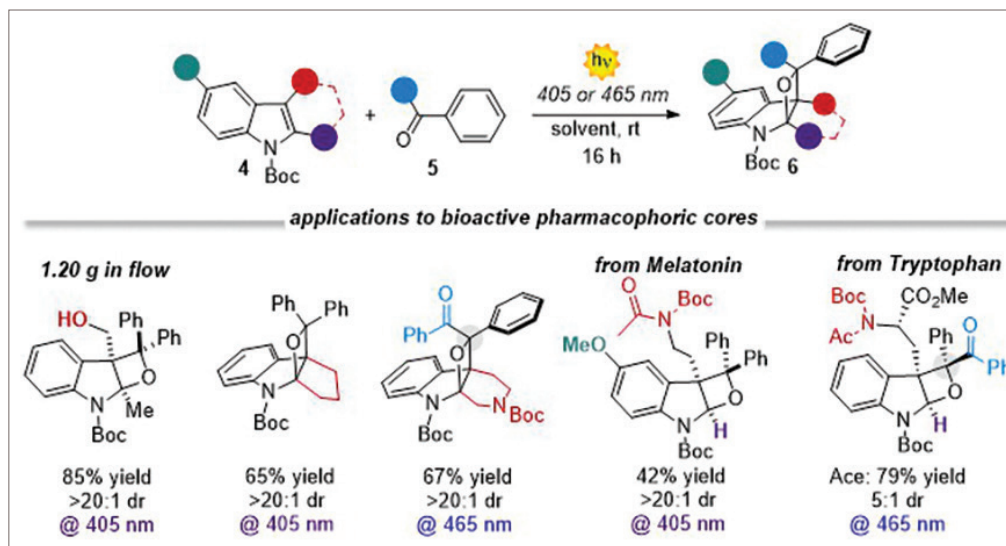


Fig. 2 - Esempi selezionati della reazione con luce visibile di Paternò-Büchi per la dearomatizzazione di indoli

A seguito dell'assorbimento della luce il composto **1** raggiunge uno stato eccitato (singoletto S_1) che decade rapidamente al tripletto (T_1) **3** [3]. In questa forma, il carattere elettron-povero del sistema **1** è completamente invertito a favore di un sistema anfotero, in cui è l'ossigeno ad avere un parziale carattere elettrofilico, mentre il biradicale ha un carattere nucleofilo [4]. Il biradicale **3**, può tornare rapidamente allo stato fondamentale **1**, ma, in presenza di partner competenti, è possibile intrappolarlo, dando vita a sistemi complessi [5].

Questo tipo di reattività è nota come reazione di Paternò-Büchi e dà origine ad importanti strutture ossetaniche [5]. L'introduzione di ossetani in molecole biologicamente attive, come ad esempio indoli **4**, è particolarmente rilevante, vista la presenza di questi nuclei in diversi farmaci e composti bioattivi di origine naturale [6]. Per la prima volta siamo stati in grado di introdurre ossetani in nuclei indolici di diversa natura ed in modo regio- e diastereoselettivo con alte rese (Fig. 2) [6]. Questo processo fotochimico consente l'utilizzo di semplici composti organici planari, come chetoni

e indoli, per la costruzione di policicli complessi, semplicemente impiegando luce visibile (>400 nm) e senza la necessità di impiegare fotocatalizzatori. Successivamente, è stato inoltre studiato l'effetto dell'introduzione di un gruppo metile in posizione *orto* dell'anello aromatico del chetone (**7**, Fig. 3a). In questo caso, mentre nella chimica polare la reattività resta la medesima, nello stato eccitato si

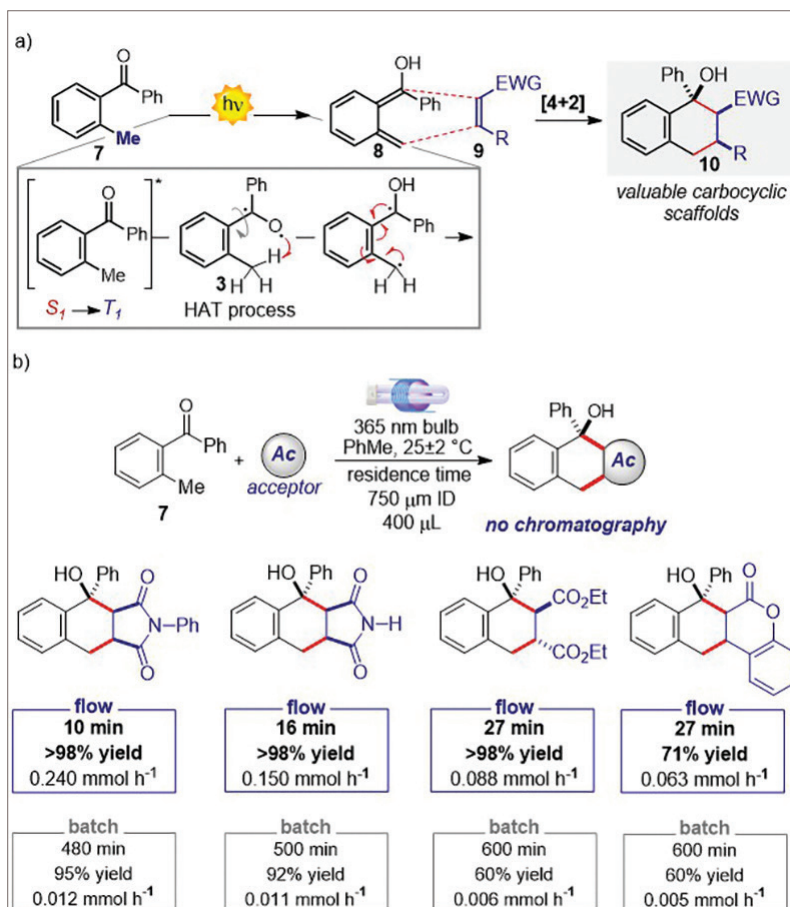


Fig. 3 - a) Meccanismo di formazione di fotoenolo a partire da chetoni aromatici e reattività con dienofili elettron-poveri; b) generalità della reazione foto-microfluidica di fotoenoli con diversi accettori

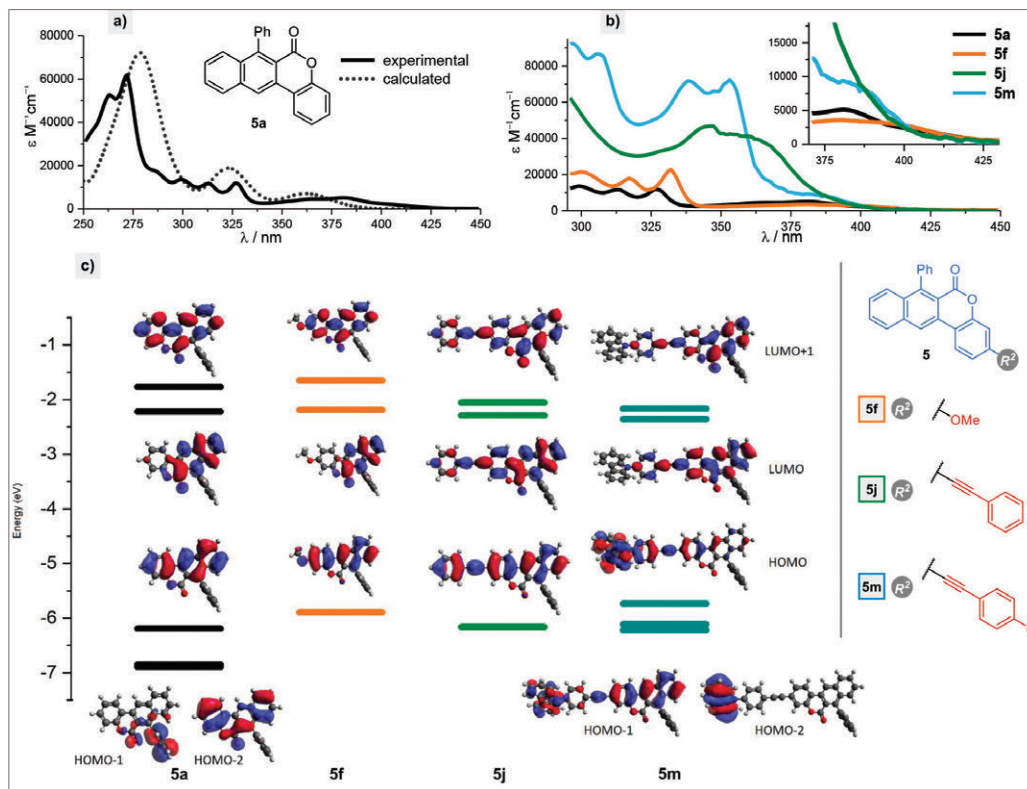


Fig. 4 - Effetto di diversi sostituenti sulle proprietà fisicochimiche dei fotocatalizzatori naftocromenonici

osserva una reattività completamente diversa da quella discussa precedentemente. Dopo eccitazione e formazione del biradicale di tipo **3**, il sistema evolve tramite un processo di trasferimento di idrogeno (HAT) al fotoenolo **8**. Questo diene è estremamente reattivo e capace di reagire in cicloaddizioni [4+2] o addizioni di Michael [7]. Questo tipo di reattività ha attratto recentemente grande interesse da parte di alcuni gruppi di ricerca, vista la rilevanza delle strutture che si possono ottenere in modo semplice utilizzando una luce a 365 nm. Il nostro lavoro ha riguardato lo sviluppo di una procedura generale e versatile per l'accesso a diversi prodotti di reazione su larga scala [8].

Le varie reazioni sono state efficacemente implementate in un reattore fotochimico microfluidico (diametro interno ID < 1 mm), che ha mostrato prestazioni di reazione altamente migliori. I tempi di reazione sono passati da diverse ore (8 h in media) a pochi minuti, mentre la produttività è aumentata anche di 20 volte, come mostrato in Fig. 3b. Questi miglioramenti sono dovuti ad un maggiore e

più uniforme irraggiamento della soluzione di reazione e ad un ridotto cammino di decomposizione dei prodotti di reazione che, una volta generati, vengono rapidamente esclusi dall'ambiente di reazione, evitando ulteriore irraggiamento. In seguito, è stato possibile estendere la procedura microfluidica sviluppata anche ad accettori capaci di assorbire la luce - come cumarine. In questo caso, mentre la reazione in batch porta a estensiva degradazione dei prodotti e a prodotti indesiderati di dimerizzazione, la procedura in flusso

ha permesso l'accesso a nuovi scaffold tetraciclici con alte rese e produttività. Questi prodotti sono stati poi trasformati mediante reazioni di eliminazione e aromatizzazione in nuclei naftocromenonici [9]. Questi nuovi composti sono stati studiati con successo quali fotocatalizzatori organici (Fig. 4). In particolare, i diversi composti sono stati comparati in base alle loro proprietà fisico-chimiche, delineando un accurato studio di strutture-proprietà che ha poi permesso di utilizzare questi nuovi fotocatalizzatori per applicazioni sintetiche di diversa natura [9]. Particolarmente rilevante in questo senso è stato il loro impiego per la costruzione di nuclei eterociclici di rilevanza biofarmaceutica. Per la prima volta è stato possibile, grazie all'ampia finestra redox di questi composti, utilizzarli sia in reazioni di quenching riduttivo che ossidativo, con enormi vantaggi di versatilità.

Per concludere, l'utilizzo di composti carbonilici e, in particolare di chetoni nello stato eccitato, ha aperto nuovi scenari meccanicistici. Il potenziale sintetico di questi composti eccitati è paragonabile



a quello delle loro controparti allo stato fondamentale. E ancora molta della loro reattività resta da esplorare.

BIBLIOGRAFIA

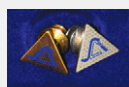
- [1] L. Li, Z. Chen *et al.*, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 3752.
- [2] G. Casiraghi, L. Battistini *et al.*, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3076.
- [3] M. D'Auria, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019, **18**, 2297.
- [4] C. Michelin, N. Hoffmann, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 12046.
- [5] L. Dell'Amico, A. Vega-Penaloza *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 3313.
- [6] J. Mateos, L. Dell'Amico *et al.*, *Chem. Sci.*, 2020, doi: **10.1039/D0SC01569E**.
- [7] L. Dell'Amico, V. Fernández-Alvarez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 3304.
- [8] J. Mateos, L. Dell'Amico *et al.*, *Chem. Commun.*, 2018, **50**, 6820.
- [9] J. Mateos, L. Dell'Amico *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 1302.

Disclosing the Synthetic Potential of Light-Excited Ketones. Concepts, Reactions and Applications

Ketones and aldehydes are arguably the most versatile functional groups in organic chemistry. They can easily evolve into diverse functionalities including amines, alcohols, alkenes or alkanes. Over the past, their utilization in synthesis has witnessed a continuous growth. This also thanks to their utilisation in aldol- and aldol-type reactions, where the ketone or aldehyde is involved as the electrophilic or pronucleophilic partner. By shining light on these molecules, it is possible to obtain their corresponding excited states, which are characterized by unprecedented and completely different reactivity with respect to the ground states. Recently, significant attention has been paid towards the investigation and use of these highly reactive excited state intermediates into synthetic organic chemistry.

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



ASIMMETRIA PER SFUGGIRE ALL'EQUILIBRIO

Quali possibilità si aprono quando un sistema chimico ha a disposizione una fonte di energia? Nel caso più semplice, i sistemi si possono adattare alla presenza del carburante chimico secondo il principio di Le-Chatelier. Invece, riuscire ad immagazzinare parte di quell'energia aprirebbe scenari inesplorati, ad esempio permetterebbe di assemblare nanomateriali altrimenti impossibili. La Natura già lo fa, e carpirne i segreti può aiutarci in questa sfida tecnologica.

Le scienze chimiche evolvono verso lo studio di sistemi sempre più complessi. Si è passati dalla scoperta degli elementi, allo studio delle molecole e più recentemente allo studio dei sistemi supramolecolari [1]. Qual è la prossima frontiera?

Ci sono più risposte corrette a questa domanda. Fra queste, la mia curiosità porta a dire che la frontiera della complessità chimica sono i sistemi che operano lontano dall'equilibrio. La bellezza di questi sistemi è data - in linea di principio - dalla loro versatilità nell'adattarsi alle condizioni esterne, senza esserne in balia. Immagazzinano energia e la possono sfruttare per svolgere delle funzioni, facendo avvenire trasformazioni non spontanee. In fin dei conti, queste caratteristiche sono proprie dei sistemi biologici, seppure da sole non siano sufficienti a definire la Vita. In ogni ambito della chimica, sono fondamentali i principi ultimi che regolano il comportamento delle molecole. Pensando alla chimica sintetica è basilare la reattività dei gruppi funzionali, mentre per i sistemi supramolecolari sono le interazioni deboli a fare da padrone. In ultima analisi è una combinazione di termodinamica e cinetica a regolare il comportamento dei sistemi allo studio. Nei sistemi di non-equilibrio, la capacità della termodinamica di predirne l'esatto comportamento è fortemente indebolita. Essa può identificare vincoli e limiti, ma c'è forte il rischio che diventino irrilevanti. Ad esempio, la termodinamica ci dice che per smaltire un chilo di troppo ci basta

sollevare alcune volte un Boeing pronto per partire. Semplice, tecnicamente corretto, ma di poco aiuto. Per capire il comportamento di un sistema non all'equilibrio servono quindi dei nuovi punti di riferimento. Questo tema è così rilevante che nel 1977 Ilya Prigogine ha ricevuto il Nobel per aver trovato delle relazioni che descrivono un sistema chimico quando non è all'equilibrio, ma vi è molto vicino. Questa precisazione è fondamentale, perché permette di approssimare la descrizione matematica del sistema. Prigogine ha anche riconosciuto che molti fenomeni interessanti, come ad esempio le oscillazioni chimiche, possono avvenire solamente "lontano" dall'equilibrio, cioè quando la sua approssimazione - il cosiddetto regime lineare - smette di valere. A questo proposito, le oscillazioni chimiche sono fra i sistemi più complessi che riusciamo a descrivere con accuratezza, ma è ancora estremamente difficile riuscire ad ingegnerizzare dei sistemi oscillanti, e come diceva Feynman *"What I cannot create, I do not understand"*.

Dal punto di vista sperimentale, in passato sono stati sviluppati numerosi sistemi semplici che non risiedono all'equilibrio. La maggior parte sono sistemi statici, intrappolati cineticamente. Più recentemente si è iniziato ad esplorare sistemi che richiedono un continuo apporto di energia (Fig. 1a) [2]. In altre parole sono sistemi che operano grazie al consumo costante di molecole ad alto contenu-

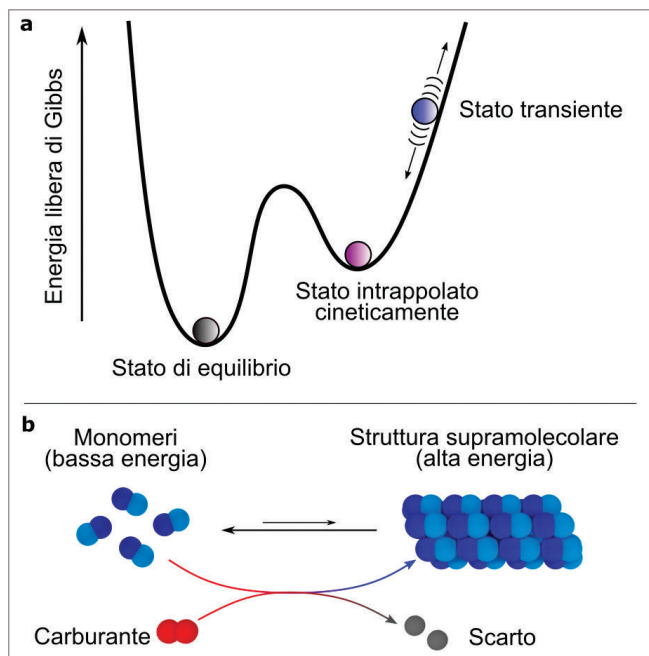


Fig. 1 - a) Superficie di energia potenziale su cui sono rappresentati tre possibili stati: di equilibrio, cineticamente intrappolato e transiente; b) schema minimale che mostra come molecole ad alta energia possano rendere accessibile la formazione di strutture supramolecolari altrimenti sfavorite termodinamicamente

to energetico. Fra gli esempi più studiati, ci sono piccoli peptidi con dei gruppi carbossilici, quindi carichi negativamente in ambiente acquoso al pH operativo. L'aggiunta di un agente attivante può essere sfruttata per la formazione di esteri o anidridi, specie non più cariche e quindi prone all'aggregazione, con conseguente formazione di un gel. La successiva idrolisi riporta il sistema allo stato iniziale. Con questa strategia è possibile controllare esternamente il tempo di vita di un materiale.

Durante il periodo di post-dottorato presso l'Università di Padova, ho avuto la fortuna di partecipare all'implementazione di strategie analoghe, grazie ad una collaborazione tra il mio supervisore, il Prof. Prins, e il Prof. Ricci dell'Università di Roma Tor Vergata, esperto di nanotecnologia degli acidi nucleici. Infatti, sono state usate delle sequenze di acidi nucleici (RNA e DNA) come fonte di energia, in combinazione con enzimi capaci di idrolizzare le sequenze, solo quando assemblate in doppi *strand*. Le sequenze di acidi nucleici sono state ingegnerizzate per attivare il rilascio di altri acidi nucleici o piccole molecole biologicamente attive,

quali l'adenosina trifosfato (ATP) e la cocaina [3, 4]. Regolando la quantità di enzima o di attivatore è possibile programmare il tempo di rilascio delle specie chimiche controllate.

La capacità di ingegnerizzazione delle sequenze di acidi nucleici è assolutamente incredibile, se confrontata con i sistemi autoassemblanti interamente artificiali. Tuttavia, i sistemi descritti fin qui tendono verso l'equilibrio in modo piuttosto semplice. Salendo di un gradino nella scala di complessità troviamo dei sistemi che riescono ad accumulare parte dell'energia fornita dall'attivatore (Fig. 1b). Concretamente, l'energia potrebbe essere accumulata in strutture supramolecolari altrimenti non ottenibili proprio perché instabili energeticamente. Oppure potrebbe essere utilizzata per compiere dei movimenti molecolari direzionati. Un contributo importante del mio lavoro è aver esplicitato la connessione tra movimento e autoassemblaggio [5]. In particolare, avendo lavorato in precedenza nel campo delle macchine molecolari, ho cercato di trasporre i principi che regolano il movimento all'ambito dell'autoassemblaggio.

Per trasmettere il concetto principale mi aiuto con un esempio preso dal mondo macroscopico. Quando camminiamo, mettiamo una gamba davanti all'altra, appoggiamo il piede a terra e ripetiamo l'operazione con l'altra gamba. Nel fare il passo, scegliamo di appoggiare il piede che stiamo muovendo di fronte all'altro, e questo ci permette di camminare nella direzione che vogliamo. Se riappoggiassimo il piede dietro all'altro, e non davanti, non andremmo da nessuna parte, o finiremmo addirittura per muoverci all'indietro. A livello molecolare avviene qualcosa di simile con il procedere della chinesina lungo un microtubulo. Cosa regola la direzione a livello molecolare? In condizioni in cui non si può fare affidamento sul libero arbitrio, ciò che governa il movimento è la probabilità di fare il movimento nella giusta direzione, e non nella direzione opposta. Il passo nella direzione preferenziale avviene più rapidamente rispetto a quello nella direzione opposta, si parla quindi di asimmetria cinetica [5, 6]. Un aspetto fondamentale di questo processo è che il movimento è accoppiato al consumo di energia (ad esempio l'idrolisi di ATP). Così facendo, dopo aver fatto un passo, e consumato energia, il sistema non ha più a disposizione l'energia sufficiente per fare il movimento opposto.

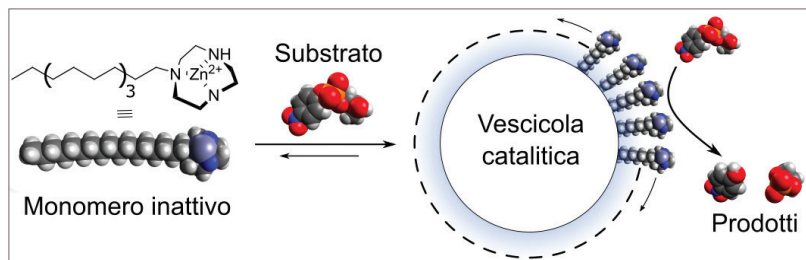


Fig. 2 - In forma monomerica il surfattante rappresentato è inattivo come catalizzatore. In presenza del substrato si ha la formazione di vescicole cataliticamente attive: un primo elemento di asimmetria, che pone le basi per ottenere strutture ad alta energia, quali ad esempio la nuda vescicola catalitica, che spontaneamente non si formerebbe

Quindi il principio fondamentale per muoversi a livello molecolare è l'accoppiamento del consumo di energia ad un'asimmetria cinetica.

Lo stesso ragionamento vale per l'assemblaggio di strutture supramolecolari ad alta energia. Per poter formare una struttura instabile, il consumo di energia deve avvenire in concomitanza con la formazione della struttura stessa. Prendendo ancora il consumo di ATP come esempio, l'ATP deve favorire la formazione di una struttura che catalizzi la sua idrolisi. In questo modo, si ha l'accoppiamento fra consumo di energia e formazione di una nuova specie: un aggregato supramolecolare che immagazzina parte dell'energia fornita dall'ATP.

Riconoscere questo parallelo è stato probabilmente il contributo più rilevante del periodo di post-dottorato nel gruppo del Prof. Prins. La bellezza della chimica organica è che permette di sintetizzare l'oggetto dei propri studi, così abbiamo cercato di ingegnerizzare un sistema che potesse implementare alcuni aspetti del concetto presentato. Un primo passo è quello di ottenere un sistema chimico in cui un substrato riesce ad assemblare un catalizzatore. Con questa idea abbiamo studiato dei surfattanti capaci di catalizzare una reazione di transesterificazione, ma solo (preferenzialmente) quando assemblati in micelle o vescicole (Fig. 2) [7]. In altre parole, è stato studiato un catalizzatore "dormiente", che si attiva solo in presenza di una concentrazione sufficiente del suo substrato, in seguito alla formazione di vescicole catalitiche.

Questi studi rappresentano i primi passi verso dei sistemi che non siano governati solamente dai principi della termodinamica, ma anche dagli effetti - largamente inesplorati - che si originano dal consumo

di energia combinato con l'asimmetria cinetica. Si pensa che la Natura abbia selezionato questa strategia per ottenere delle strutture resistenti, ma allo stesso tempo dinamiche, quindi capaci di adattarsi, come conseguenza del loro continuo rigenerarsi. Questo processo domina anche il nostro corpo: forse ingegnerizzare delle semplici molecole organiche ci aiuterà a capire qualcosa di più della nostra complessità.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il mio supervisore di post-dottorato, Prof. Leonard J. Prins, oltre a Emanuele Penocchio e Giancarlo Cinini per i loro commenti e le numerose discussioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.M. Whitesides, R.F. Ismagilov, *Science*, 1999, **284**, 89.
- [2] B. Rieß, R.K. Grötsch, J. Boekhoven, *Chem.*, 2020, **6**, 552.
- [3] E. Del Grosso, A. Amodio, G. Ragazzon, L.J. Prins, F. Ricci, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 10489.
- [4] E. Del Grosso, G. Ragazzon, L.J. Prins, F. Ricci, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 5582.
- [5] G. Ragazzon, L.J. Prins, *Nat. Nanotechnol.*, 2018, **13**, 882.
- [6] R.D. Astumian, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3837.
- [7] P. Solís Muñana, G. Ragazzon, J. Dupont, C.Z.-J. Ren, L.J. Prins, J. L.-Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 16469.

Asymmetry to Escape from Equilibrium

What are the opportunities that originate from the coupling of an energy source to a chemical system? In the simplest scenario, the system can adjust to the presence of a chemical fuel according to the Le-Chatelier principle. On the other hand, being able to harvest part of that energy would open unexplored scenarios, such as the assembly of otherwise impossible nanomaterials. Understanding the secrets of Nature can help us to tackle this technological challenge.



CHEMIOTERAPIA A BERSAGLIO MOLECOLARE

Trattamenti anticancro innovativi consistono nella coniugazione covalente di agenti citotossici a specifici veicoli (anticorpi, peptidi, ecc.) in grado di legarsi selettivamente ad antigeni tumorali. Mentre alcuni di questi coniugati sono già disponibili sul mercato, le attività di ricerca in campo chimico mirano al loro progressivo miglioramento, a partire da ogni componente strutturale.

Nell'immaginario collettivo, il termine *chemioterapia* viene associato ad una fase molto critica della vita di un malato di cancro. Spesso questa fase si svolge in tempi lunghi, scandita dal susseguirsi di diversi "cicli di chemio" e i cui effetti si manifestano sia sull'aspetto fisico che psicologico del paziente. Il ricorso frequente a questo trattamento si deve al fatto che, a seconda del tipo di tumore, del suo grado di avanzamento e delle condizioni generali del paziente, i farmaci chemioterapici possono rallentare o fermare la crescita della massa tumorale, fino a ridurne le dimensioni e agevolare la rimozione chirurgica. In alcuni casi, il trattamento farmacologico può addirittura portare ad una definitiva eliminazione della malattia o evitarne la ricomparsa nel paziente dopo un'apparente guarigione. Dal punto di vista farmacologico, la chemioterapia antineoplastica consiste nell'uso di agenti citotossici, capaci di uccidere le cellule tumorali durante il loro processo di replicazione. Molte di queste tossine sono state studiate come antitumorali sin dalla metà del secolo scorso, ma ancora oggi la loro somministrazione sistemica non esercita un'azione selettiva contro il tumore e colpisce anche cellule e organi sani in cui questi farmaci si accumulano. I pesanti effetti collaterali che ne derivano allungano i tempi di terapia e limitano fortemente l'efficacia del trattamento farmacologico, in quanto implicano l'abbassamento delle dosi al paziente e l'uso di diverse combinazioni di farmaci con profili complementari di attività e tossicità. Negli ultimi decenni sono state sviluppate tecno-

logie in grado di aumentare la selettività dell'azione citotossica dei farmaci antitumorali. In genere, il meccanismo di azione di questi nuovi preparati può essere descritto efficacemente con il concetto di "Cavallo di Troia", ossia la creazione di un veicolo in grado di mascherare l'azione di un agente citotossico e di rilasciarlo solo nel sito d'interesse terapeutico. Spesso il farmaco viene coniugato al veicolo (*carrier*) tramite un legame covalente ed è farmacologicamente attivo solo quando questo legame (*linker*) viene tagliato. Oltre alle caratteristiche strutturali e terapeutiche del principio attivo da modificare e coniugare, la scelta del tipo di *carrier* e *linker*, nonché il design del costrutto finale mirano allo sfruttamento alcuni tratti caratteristici del tumore (i cosiddetti **hallmarks of cancer**), come il metabolismo cellulare alterato, la sovra-espressione o la mutazione di recettori e altre proteine ecc. Attualmente, la più avanzata fra queste tecnologie è quella dei coniugati anticorpo-farmaco (Antibody-Drug Conjugates, ADC, Fig. 1A), che veicolano farmaci nel tumore sfruttando la capacità di specifici anticorpi monoclonali di riconoscere e legare un determinato recettore tumorale con elevata affinità e selettività. Il tipico meccanismo di azione degli ADC prevede il riconoscimento da parte dell'anticorpo di recettori espressi sulla membrana di cellule tumorali e la successiva internalizzazione del coniugato (endocitosi recettore-mediata). La rottura del linker avviene tipicamente all'interno della cellula tumorale per effetto di specifici enzimi, come la catepsina B o la β -glucuronidasi. Studi in



Al dott. Alberto Dal Corso la Divisione di Chimica Organica ha conferito il Premio Junior 2019 "Chimica Organica per le Scienze della Vita".

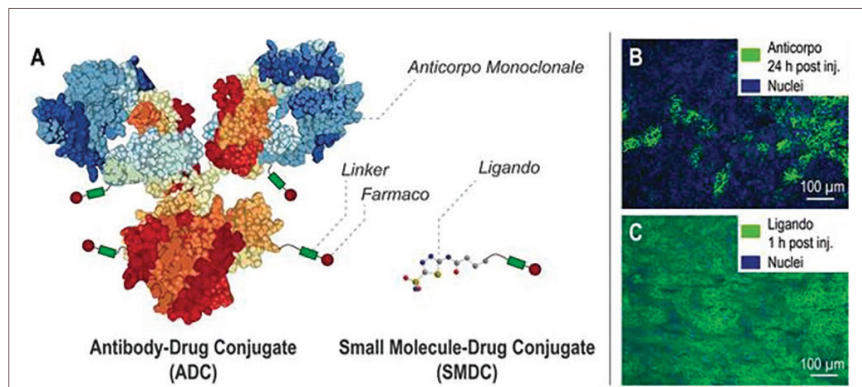


Fig. 1 - A) Rappresentazione delle strutture di ADC e SMDC per il rilascio di agenti citotossici. A destra, analisi mediante microscopia a fluorescenza di sezioni di tessuto di carcinoma a cellule renali (cellule SKRC52, nuclei colorati in blu) in modello murino *ex vivo*, a seguito della somministrazione di un anticorpo monoclonale (B) e di un ligando fluorescente (C), in grado di riconoscere lo stesso recettore tumorale (anidrasi carbonica 9). Le dimensioni ridotte del ligando portano ad una rapida fuoriuscita dai vasi sanguigni (extravasazione) e ad una diffusione nella massa tumorale molto più omogenea rispetto all'anticorpo, che viene bloccato dalle cellule a ridosso dei vasi, portando ad una diffusione nel tumore "a macchie" (adattato da [2], copyright © 2018 American Chemical Society)

vivo hanno dimostrato che il meccanismo di endocitosi non è fondamentale per la rottura del *linker*, in quanto gli enzimi coinvolti possono essere rilasciati in regioni extracellulari da cellule morte ed accumularsi nella massa tumorale [1]. Inoltre, per impedire che la vicinanza del farmaco antitumorale al punto di rottura del *linker* blocchi l'azione enzimatica, vengono spesso inseriti degli appositi spaziatori tra il *linker* e il farmaco, che vengono definiti "self-immolative spacer", in quanto sono in grado di degradarsi spontaneamente e rilasciare il farmaco in forma attiva. Oltre ai sette diversi ADC già disponibili sul mercato per il trattamento di alcuni tipi di leucemie, linfomi e tumori solidi (sottoclassi di tumori a mammella e vescica), circa un centinaio di questi costrutti sono attualmente in fase di studio clinico. Il successo degli ADC ha confermato le potenzialità terapeutiche della veicolazione tumore-specifica di agenti citotossici e ha portato allo sviluppo di nuove tecnologie per il riconoscimento di recettori tumorali. In particolare, alcuni di questi recettori sono stati studiati come bersagli per ligandi più piccoli dei tradizionali anticorpi, come peptidi e piccole molecole organiche, le cui strutture chimiche possono essere opportunamente modificate per la coniugazione e il rilascio selettivo di farmaci nel sito tumorale. Questi nuovi coniugati (Small Molecule-Drug Conjugates, SMDC, Fig. 1A) hanno un peso molecolare molto minore rispetto agli

ADC (2-3 kDa contro i circa 150 kDa degli ADC) e, al contrario di anticorpi e farmaci biologici, possono essere prodotti interamente con metodologie di sintesi e purificazione tipiche delle piccole molecole organiche, agevolando le fasi di sviluppo industriale. Inoltre, le piccole dimensioni degli SMDC influiscono notevolmente sulle proprietà farmacocinetiche del coniugato, portando, ad esempio, ad una diminuzione dei tempi di emivita rispetto ad un ADC e ad una rapida eliminazione per via renale.

Le immagini di Fig. 1B e 1C mostrano come gli SMDC siano in grado di raggiungere il sito patologico più rapidamente degli ADC e di diffondere

in modo omogeneo all'interno della massa tumorale [2]. Questi dati evidenziano come ADC e SMDC siano due tecnologie molto diverse, sebbene entrambe costituite dall'unione di più moduli (veicolo, *linker*, *spacer* e farmaco, Fig. 2A). La ricerca preclinica in questo settore vede il forte contributo di competenze chimico-sintetiche e biotecnologiche, concentrate in larga parte sull'ottimizzazione di ogni singolo modulo ai fini di un miglioramento generale delle performance terapeutiche dell'intero coniugato. Per esempio, la tecnologia SMDC potrebbe essere sostanzialmente avanzata dallo sviluppo di piccole molecole in grado di legare recettori tumorali con affinità molto elevata (come avviene nel riconoscimento antigene-anticorpo), che permetta una lunga permanenza del costrutto SMDC nel tumore e massimizzi il rilascio del farmaco nel sito patologico. A questo proposito, un'interessante tematica di ricerca prevede lo sviluppo di ligandi in grado di creare **interazioni covalenti** con la proteina bersaglio. Ad esempio, questa può presentare in alcuni casi dei residui amminoacidici nucleofili, situati in prossimità della tasca dove avviene l'interazione ligando-proteina (Fig. 2B). È stato recentemente verificato che la modifica del ligando con gruppi funzionali elettrofili può portare ad un sensibile aumento dell'affinità di legame, risultante dalla sinergia tra l'affinità intrinseca del ligando per la proteina bersaglio e la com-



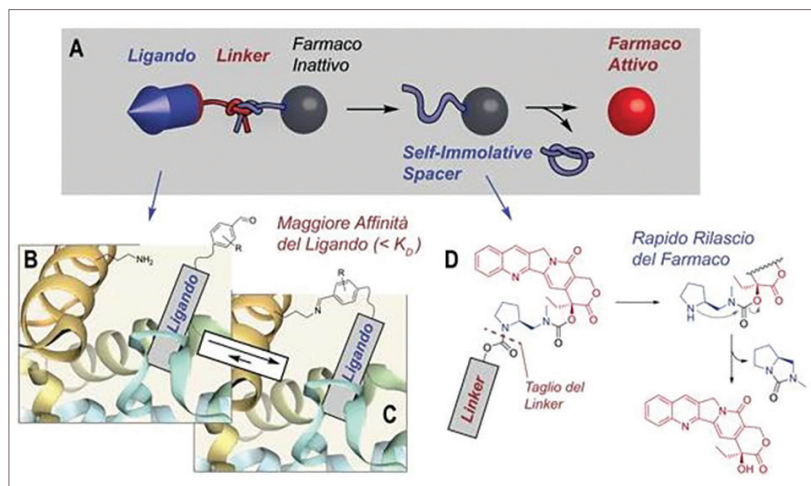


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del meccanismo di rilascio di farmaci da parte di coniugati covalenti (A, rottura del *linker* e degradazione del *self-immolative spacer*) con esempi di recenti sviluppi strutturali per l'aumento di affinità di un ligando per il suo recettore (B, C formazione di legami covalenti reversibili con la proteina bersaglio [3]) o per aumentare la velocità di degradazione del *self-immolative spacer* (D, *spacer* diamminico derivato dalla prolina [5])

ponente del legame covalente formato tra il gruppo elettrofilo e la proteina (Fig. 2C) [3].

Altri progressi delle tecnologie di ADC e SMDC hanno recentemente riguardato la sintesi e l'indagine di nuovi farmaci che, oltre alla forte citotossicità, presentino caratteristiche particolarmente funzionali all'attività terapeutica, come la stimolazione del sistema immunitario a contribuire alla neutralizzazione del tumore (si parla in questo caso di “**immunogenic cell death**”) o la capacità di esercitare un'azione citotossica nei confronti di diversi tipi di cellule tumorali, indipendentemente dalla loro espressione della proteina bersaglio (il cosiddetto effetto di “**by-stander killing**”). Inoltre, lo sviluppo di nuovi *linker* è attualmente una tematica di grande interesse sia in ambito industriale che accademico ed è mirata ad un rilascio del farmaco sempre più efficace e controllato. Per esempio, sono stati recentemente sviluppati nuovi tipi di *linker* in cui il legame covalente con il farmaco viene tagliato a seguito dell'irradiazione con luce ultravioletta o nel vicino infrarosso, il che apre ad interessanti applicazioni terapeutiche nel caso di tumori visibili e superficiali, come quelli della pelle [4]. Inoltre, i progressi nel campo dei *linker* sono strettamente connessi allo sviluppo di nuovi *self-immolative spacer* che, come menzionato sopra, permettono connessioni *linker*-farmaco versatili, con una progressiva riduzione dei vincoli di compatibilità

tra gruppi funzionali. Il nostro gruppo ha recentemente lavorato sulla struttura dei *self-immolative spacer* per le connessioni di *linker* a gruppi ossidrilici presenti su farmaci. In particolare, è stato sviluppato un nuovo *spacer* che si connette al farmaco mediante un legame carbammato molto stabile, ma che viene rapidamente degradato dall'attacco intramolecolare di un gruppo amminico generato dalla rottura del *linker*, dando luogo alla formazione di un'urea ciclica e alla liberazione del gruppo ossidrilico del farmaco (Fig. 2D) [5].

In conclusione, lo sviluppo di coniugati covalenti per il rilascio selettivo di farmaci è un settore di ricerca molto ampio, la cui validità concettuale è già stata certificata a livello clinico e che potrà essere

ulteriormente migliorato in futuro, attraverso la sinergia di competenze in diversi ambiti scientifici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] a) A. Dal Corso, D. Neri *et al.*, *J. Control. Release*, 2017, **264**, 211; b) A. Dal Corso, S. Cazzamalli, D. Neri, *Innovations for Next-Generation Antibody-Drug Conjugates*, Springer, New York, 2018, 299.
- [2] S. Cazzamalli, A. Dal Corso, D. Neri *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 1617.
- [3] A. Dal Corso, M. Catalano *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 17178.
- [4] A. Dal Corso, C. Gennari *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 14740.
- [5] A. Dal Corso, C. Gennari *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 4176.

Targeted Delivery of Chemotherapeutics

Emerging therapeutic strategies in oncology consist in the covalent conjugation of cytotoxic agents to specific vehicles (e.g. antibodies, peptides, etc.) capable of selective binding to tumor-associated antigens. While some of these constructs have already gained marketing authorization, chemical research efforts are being made to improve each individual component of their modular structure.



Adriano Intiso^a, Raffaele Cucciniello^b

^aIntiso Chemicals Srl, Solofra (AV)

Consigliere del Gruppo Interdivisionale di Diffusione della Cultura Chimica
intisochemicals@gmail.com

^bDipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli"

Università di Salerno

rcucciniello@unisa.it

CHIMICA CONCIARIA ED ECONOMIA CIRCOLARE?

Il settore conciario è uno delle poche realtà industriali, nel quale il concetto di "Made in Italy" è fortemente apprezzato in tutto il mondo. In questo articolo illustreremo come l'industria del cuoio, molto spesso considerata estremamente inquinante, ed economia circolare, non sono realtà tra di loro così distanti.

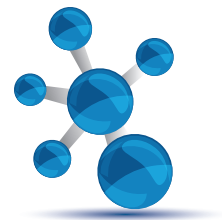
L'adozione dei principi dell'economia circolare ha assunto negli ultimi anni una maturazione significativa. La prospettiva di crescita e sviluppo fondata sull'uso consapevole e responsabile delle limitate risorse che la Terra offre rappresenta il punto di partenza di una nuova visione. Una visione che presuppone un orizzonte dove non esistono rifiuti ma soltanto risorse che possono essere trasformate, utilizzate, riciclate e trasformate ancora per nuovi impieghi. Al contempo, l'abbandono del concetto di economia lineare, insostenibile e senza prospettiva futura, è la logica e tardiva conseguenza che ci si auspica possa mettere la parola fine ad anni di scelte scriteriate che hanno compromesso in maniera marcata la prospettiva di vita sulla Terra per i prossimi secoli. Questo approccio è guidato con un ruolo predominante dalla chimica che, sin dall'emanazione dei Principi della Green Chemistry nel 1998, ha assunto un ruolo centrale in tale cambiamento epocale [1]. Ovviamente, occupandosi dello studio della composizione, della struttura e delle trasformazioni della materia, la chimica guida i processi legati allo sviluppo di un qualsiasi prodotto o materiale in tutte le fasi del ciclo di vita. Questi passaggi sono cruciali per indirizzare un processo tecnologico verso i principi dell'economia circolare.

Alcuni semplici ma significativi esempi di come la chimica guidi questi processi che riguardano la vita quotidiana sono rappresentati dagli imballaggi che contengono gli alimenti (materiali plastici, metalli, materiali compositi), progettati e prodotti per massimizzarne il riciclo al termine dell'utilizzo, oltre a

garantire elevate prestazioni che assicurino al contempo la qualità del prodotto contenuto in essi. Un altro esempio interessante è fornito dal riutilizzo di solventi impiegati in processi di sintesi o di estrazione, favorendo, quindi, un ciclo virtuoso che prevede l'ottimizzazione delle risorse utilizzate al fine di prevenire la produzione di eventuali sottoprodotti. Questo approccio trova fondamento nelle parole di August Wilhelm von Hoffman (1848) che considerava uno dei principi cardini dell'economia circolare più di un secolo fa: *"in an ideal chemical factory there is, strictly speaking, no waste but only products. The better a real factory makes use of its waste, the closer it gets to its ideal, the bigger is the profit"* [2].

Il mondo scientifico ha sposato da tempo i principi dell'economia circolare e ne suggerisce, anche se ancora con troppa timidezza, l'applicazione al mondo politico e industriale. Basti pensare ai processi rivolti al recupero e all'impiego dell'anidride carbonica come base molecolare per la preparazione di solventi (es. glicerolcarbonato), polimeri termoplastici come i policarbonati oppure per la preparazione di metanolo. A tale scopo è imprescindibile considerare circuiti industriali chiusi che prevedano l'utilizzo sostenibile e quantitativo delle risorse impiegate. In questo contesto, assumono un ruolo fondamentale i processi di recupero e il riciclaggio dei composti e dei prodotti semilavorati che possono favorire lo sviluppo di nuovi processi volti a valorizzarli, mediante impiego diretto o conversione, in prodotti a valore aggiunto.

Questo risultato può essere ottenuto sfruttando l'arte di disegnare molecole da parte dei chimici:



un'arte che sa ben sposarsi con le sfide ambientali ed economiche del futuro. Un'arte in grado di procurarsi i colori per disegnare il futuro sulla Terra considerandone l'origine dei composti di partenza (da fonti rinnovabili anziché dal petrolio), il destino del composto preparato (utilizzo) e la sua degradazione ambientale o il suo riciclo al termine del ciclo di vita [3].

L'industria del cuoio rappresenta uno dei settori della chimica comunemente associato a fenomeni di inquinamento e lontano dal concetto di economia circolare.

Il settore conciario è una delle realtà industriali note fin dall'antichità. Il processo di "concia" delle pelli, permette la produzione di un materiale funzionale e stabile, a partire dagli scarti di lavorazione dell'industria della carne. Dal secondo dopoguerra ad oggi, la pelle è diventata un materiale estremamente utilizzato per realizzare prodotti di largo consumo. Nonostante l'avvento delle materie plastiche, esso mantiene intatto il suo mercato: ciò in parte è dovuto alle proprietà uniche che presenta e in parte all'impressione di qualità e lusso che offre al consumatore (sedili delle auto in pelle, pellicce, arredamento di interni, calzatura, pelletteria, abbigliamento ecc.) [4].

L'industria conciaria italiana (in Fig. 1 si riportano i diversi poli industriali), i cui prodotti sono riconoscibili per stile e qualità di lavorazione ("Made in Italy"), è storicamente considerata leader indiscussa del settore a livello internazionale. Nonostante la concorrenza sleale di alcuni Paesi extra UE e la fase di recessione globale, ad oggi, l'Italia realizza il 66% della produzione europea e il 16% di quella mondiale, con una quota del 27,8% in termini di export mondiale [5]. L'industria conciaria italiana, principalmente costituita da una rete di piccole e medie imprese, è fortemente radicata sul territorio. Nel 2016, 1218 aziende con più di 17.000 impiegati erano presenti nel nostro Paese, con un valore della produzione annuale pari a 5 miliardi di euro, di cui 3,8 legati all'export.

Il processo conciario è piuttosto lungo e complesso. È sostanzialmente un processo chimico suddiviso in più fasi intervallate da operazioni meccaniche; esso viene generalmente diviso in tre fasi principali:

1. concia (solfato di cromo, cloruro di sodio, bicarbonato di sodio ecc.);

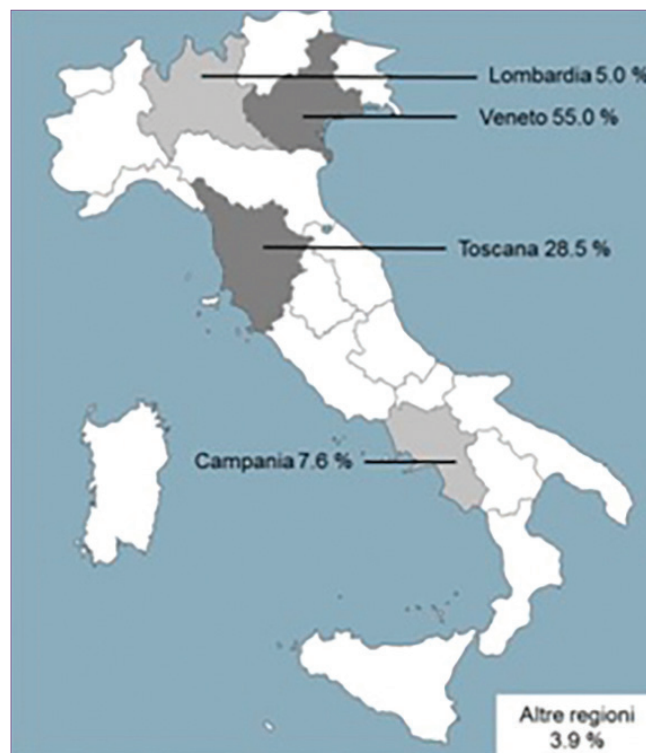


Fig. 1 - Contributo dei distretti conciari alla produzione nazionale annuale

2. riconcia, tintura e ingrasso (tannini naturali e sintetici, sali di titanio, zirconio, alluminio, oli naturali e sintetici, resine acriliche e viniliche, coloranti acidi e metallorganici);
3. rifinitura (caseina, albumina, pigmenti organici e inorganici, nitrocellulosa, cere naturali e sintetiche, solventi organici).

La maggior parte delle operazioni conciarie avviene all'interno di macchinari rotanti noti con il nome di bottale (Fig. 2) [6].

L'azione meccanica di rotazione aiuta la penetrazione dei prodotti chimici (concianti, ingrassi, coloranti, filler, resine ecc.) all'interno della pelle, favorendo il processo conciario sia in termini di qualità dell'articolo sia in termini di tempi di realizzazione. Tutte queste operazioni richiedono diverse sostanze chimiche, alcune di esse pericolose e nocive (ammoniaca, solfuro di sodio, calce, acido formico, acido solforico, acido cloridrico, solventi clorurati, enzimi proteolitici ecc.) per realizzare un materiale con le specifiche richieste.

Attualmente uno dei problemi più importanti del settore conciario è l'elevato impatto ambientale legato



Fig. 2 -Bottale generalmente impiegato durante il processo di concia

al processo industriale [7]. Il ciclo di vita del cuoio presenta una struttura complessa, coinvolgendo quattro fasi principali: concia delle pelli per la produzione del cuoio, realizzazione degli articoli finali in cuoio, distribuzione e vendita al dettaglio e smaltimento dei prodotti a fine vita (Fig. 3) [8].

È evidente come la produzione del cuoio presenta molti impatti ambientali associati, tra cui: grandi volumi di effluenti pericolosi e di rifiuti in cuoio che contengono cromo che possono essere pericolosi per la salute e l'ambiente se gestiti in modo non corretto.

In risposta alle diverse problematiche sopra citate, negli ultimi anni, si sta diffondendo una cultura della sostenibilità, sia in termini di azioni di disinquinamento sia di prevenzione del rischio associato ai vari processi [9-11]. A tal proposito molti sono i marchi della moda (Gruppo Kering, Louis Vuitton, Burberry) che stanno investendo per la realizzazione di articoli *chrome-free* e *metal-free*. L'obiettivo finale è quello di abbinare moda e design, con ambiente e crescita sostenibile [12].

“La conceria è un esempio storico e consolidato di economia circolare”: così pochi anni fa Fulvia Bacchi, Direttore Generale di UNIC (Unione Nazionale Industria Conciaria) e amministratore della fiera LineaPelle, descriveva

l'impegno dell'industria conciaria sui temi della sostenibilità ambientale.

Negli ultimi anni diversi sono stati i progetti di valorizzazione degli scarti dell'industria conciaria che hanno valutato la conversione dei sottoprodotti (sia liquidi che solidi) in materie prime o semilavorati per altri settori industriali. Esempi significativi sono rappresentati dall'impiego di gelatine e chiarificatori di bevande nel settore alimentare o dall'uso del collagene in quello cosmetico [13, 14].

Altro aspetto fondamentale riguarda la gestione delle acque, in quanto la maggior parte delle operazioni conciarie avviene in fase acquosa e, quindi, consumo e depurazione della stessa al termine del processo rappresentano due aspetti con impatti ambientali importanti da valutare. Nei diversi distretti della concia in Italia sono stati creati dei consorzi *ad hoc* per la depurazione degli scarichi provenienti dalle diverse concerie [15]. Nonostante la gestione unica dei reflui idrici, negli ultimi anni, l'incidenza dei costi di smaltimento è aumentata considerevolmente. Per ridurli e aiutare i consorzi, permettendo loro di trattare quantità significative di reflui, le aziende

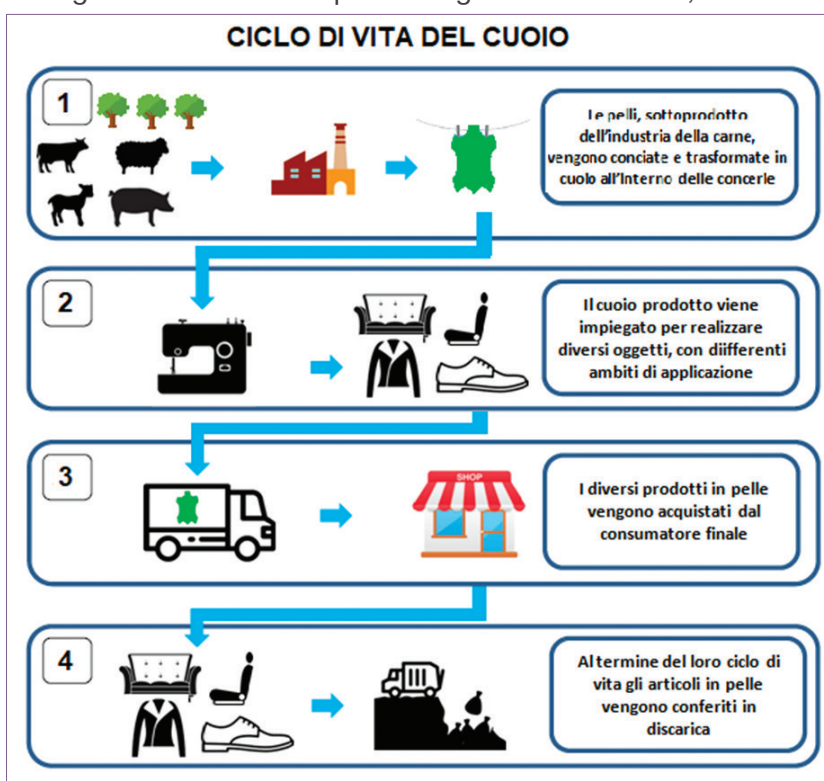
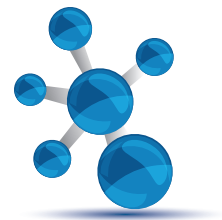


Fig. 3 - Ciclo di vita del cuoio



stanno intervenendo nella fase di progettazione del processo di concia con un approccio che prevede la riduzione del livello di inquinanti negli scarichi idrici e la riduzione del consumo di acqua. Ad esempio, nel distretto conciario di Santa Croce (PI), attraverso opportuni trattamenti chimico-fisici (grigliatura, basificazione, filtropresse e acidificazione), è possibile recuperare il cromo contenuto nei bagni di concia, riducendone la concentrazione nelle acque reflue [16, 17]. Il cromo, recuperato come solfato di cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (recupero di oltre il 90%, con una produzione giornaliera pari a circa 20 t) viene riconsegnato alle imprese in base ai volumi di acque di processo trattate. Questo approccio determina una serie di benefici tra i quali:

- a) re-impiego di cromo ad un costo minore rispetto a quello di mercato;
- b) vantaggio per l'ambiente grazie alla sensibile riduzione della sua concentrazione nei fanghi di risulta;
- c) un minore sfruttamento dei giacimenti del metallo in natura.

Per quanto riguarda la concia al vegetale (sempre presso il distretto toscano), in maniera analoga alla concia al cromo, è stato messo a punto un sistema di ultrafiltrazione dei bagni di concia; con questa tecnologia è stato possibile recuperare i tannini non fissati alla pelle, permettendo un loro riutilizzo ed evitando il loro convogliamento negli scarichi idrici.

Per quanto riguarda la riduzione dei consumi idrici, invece, diversi sono i lavori in cui si reclama l'impiego di sistemi di "concia rapida", che permetterebbero un risparmio di acqua dal 50 fino all'80%. Ciò comporterebbe una notevole riduzione dei metri cubi prelevati. Inoltre, la riduzione dei tempi di processo e dei volumi di acqua utilizzata consentirebbero un'importante riduzione del consumo energetico. Per quanto riguarda l'efficienza del sistema conciario, si stima che solo il 20-25% della materia prima in ingresso, è trasformata in un prodotto finito [15]. La restante parte, a seconda della natura e della fase di produzione è costituita per il 48,4% da sottoprodotti di origine animale, per il 21,7% da fanghi di depurazione e per il 20,9% da liquidi di concia. Per quanto riguarda gli scarti in pelle, a seconda della fase del ciclo di vita, possiamo distinguere tre tipologie di rifiuto:

- scarto di conceria;
- scarto del processo di lavorazione del prodotto in cuoio;
- scarto alla fine del ciclo di vita.

In Fig. 4 si riportano le tipologie di trattamento, alcune di esse perfettamente integrate nell'ottica dell'economia circolare, dei rifiuti in pelle ottenuti durante le diverse fasi del ciclo di vita [4, 8].

Vari sono gli esempi virtuosi di riutilizzo degli scarti ottenuti dal settore conciario in altre filiere produttive o all'interno dello stesso ciclo. Ad esempio, il pelo ottenuto dalle operazioni di riviera può essere riutilizzato come feltro [15].

Il carniccio, residuo animale ottenuto durante le fasi di scarnatura può essere opportunamente trasformato in prodotti destinati a diversi mercati, come quello dell'agricoltura, dei saponi e della depurazione. È il caso del Consorzio Sgs in Toscana e della Sicit SpA in Veneto che, a partire dagli scarti di lavorazioni conciari, producono fertilizzanti per il settore agricolo e industriale.

Per quanto concerne gli scarti della rasatura e smerigliatura del pellame conciato diverse tecnologie sono state proposte per l'estrazione e il recupero del collagene e della gelatina, che trovano ampio mercato in diversi settori, dalla cosmetica fino ad applicazioni biomediche.

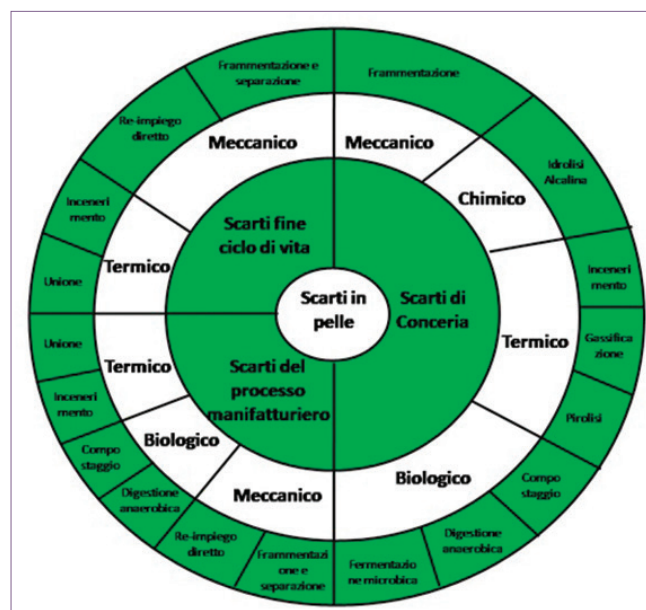


Fig. 4 -Tipologie di scarto in pelle e principali tipologie di trattamento

La produzione del cuoio rigenerato è un'altra modalità di re-impiego degli scarti della filiera conciaria. Questo materiale composito viene prodotto a partire dagli scarti conciari e dei calzaturifici (principalmente scarti di rasatura di pelle bovina conciata al cromo o vegetale), tramite un opportuno trattamento con leganti chimici, con tecniche di produzione più affini all'industria cartaria che a quella del cuoio.

Un grande volume di rifiuti si ottiene dai processi di rifilatura e assemblaggio dei prodotti in pelle. Questi scarti rappresentano una parte di prodotto finito, dalle ottime prestazioni, che non viene inglobato nell'articolo finale. In questo contesto diversi sono i progetti di recupero di questi materiali. Nel distretto toscano l'azienda BISBAG produce borse e accessori a partire dagli scarti in pelle provenienti dal tessuto manifatturiero locale.

Riguardo i fanghi di depurazione, nella maggior parte dei casi il conferimento in discarica è l'unica opzione percorribile, con elevati costi connessi allo smaltimento. Negli ultimi anni diverse sono le tecnologie innovative di trattamento realizzate, con l'obiettivo di recuperare e valorizzare questo rifiuto: in particolare, tramite opportuni trattamenti è possibile trasformare i fanghi di concia al cromo, in filler per l'edilizia e nella produzione di calcestruzzi. In altri casi è stato possibile convertire i fanghi di concia al vegetale in fertilizzanti da impiegare nel settore agricolo.

In conclusione è possibile affermare che nonostante l'industria conciaria presenti un notevole impatto ambientale, negli ultimi anni sono stati compiuti degli enormi progressi per rinnovare ed innovare un settore strategico e fondamentale per l'economia italiana. Chimica verde ed economia circolare sono parole entrate nella quotidianità degli addetti ai lavori. Nonostante questo, rimangono aperte diverse sfide e obiettivi che la ricerca (industriale ed accademica) dovrà portare avanti per mantenere il primato che, ad oggi, vede l'Italia e il Made in Italy protagonisti sulla scena mondiale.

Bibliografia

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York (USA), 1998.
- [2] R. Cucciniello, D. Cespi, *Recycling*, 2018, **3**, 22, doi: [10.3390/recycling3020022](https://doi.org/10.3390/recycling3020022)
- [3] T. Keijer, V. Bakker, J.C. Sloopweg, *Nature Chemistry*, 2019, **11**, 190.
- [4] Y. Li, R. Guo *et al.*, *J. Leat. Sci. & Eng.*, 2019, **1**, 6.
- [5] Documento Lineapelle, "Il settore Conciario Italiano nel 2016", numero 57.
- [6] G. Martignone, *Manuale di Pratica Conciaria*, Editma Editore, 1997.
- [7] Integrated Pollution and prevention control, EU document, 2003.
- [8] P. Tringle, *Establishing a Circular Economy Approach for the Leather Industry*, PhD Thesis, 2017.
- [9] B. Notarnicola, R. Puig *et al.*, *LCA of Italian and Spanish bovine leather production system in an industrial ecology perspective*, 2007.
- [10] G. Krishnamoorthy, S. Sadulla *et al.*, *J. Haz. Mat.*, 2012, **215-216**, 173.
- [11] For more details please see the website <http://www.nsecosolution.com/>
- [12] J. Hu, Z. Xiao *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2011, **19**, 221.
- [13] E. Braw, Southwest Airlines upcycles 80,000 leather seats into bags, shoes and balls [online], 2014, available from: <http://www.theguardian.com/sustainablebusiness/southwest-airlines-upcycle-leather-seats-aeroplane-bags-shoes-balls>
- [14] Ecodomo, Gallery [online], 2015, available from: <http://ecodomo.com/gallery/>
- [15] Documento Greenitaly, *La Concia reti, territori e sostenibilità*, 2011.
- [16] For more details: <http://www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/2012/220-12/220-12-lo-stabilimento-cromochim-di-santa-croce-sullarno-pi>
- [17] For more details: <http://www.cuoiodepur.it/wp-content/uploads/2016/06/DISTRETTO1BIS.pdf>

Leather Industry and Circular Economy?

Tanning industry is one of the few industrial sector, in which the term "Made in Italy" is highly appreciated all over the world. In this paper we will show, how leather industry, very often considered extremely polluting, and circular economy, are not concepts so far apart as they seem.

Change is here

ChemPubSoc Europe has transformed into Chemistry Europe.



Our mission is

to evaluate, publish, disseminate and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

We represent 16 European chemical societies and support their members at every stage of their careers as they strive to solve the challenges that impact humankind. We value integrity, openness, diversity, cooperation and freedom of thought.

Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Who co-own 16 scholarly journals
- And represent over 75,000 chemists
- With 109 Fellows recognized for excellence in chemistry
- 13 million downloads in 2019
- 9,800 articles published in 2019

www.chemistry-europe.org

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA

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

Nanocatalizzatori per la produzione di idrogeno da complessi ammina-borano

L'idrogeno rappresenta una fonte energetica alternativa ai combustibili fossili, potenzialmente molto promettente, ad esempio nel campo automobilistico, tenendo presente che l'idrogeno possiede un elevato contenuto energetico per unità di massa rispetto ai comuni carburanti (gasolio o benzina) e mostra un'eccellente efficienza di combustione. Da un punto di vista ecologico, l'idrogeno risulta molto vantaggioso dal momento che la sua combustione, in presenza di ossigeno nelle camere di combustione dei motori o nelle pile a combustione, produce come unico prodotto finale l'acqua. D'altra parte, il problema dell'immagazzinamento o stoccaggio dell'idrogeno è ancora oggi una delle cause principali che ne limitano il suo impiego. Infatti, l'idrogeno ha una bassa densità (0,0708 g/cm³ a -253 °C) e questo richiede l'utilizzo di serbatoi molto grandi per il suo trasporto all'interno delle autovetture, la cui efficienza risulta quindi fortemente limitata. Inoltre, l'idrogeno diatomico è una piccola molecola altamente reattiva, che tende facilmente a diffondere attraverso i materiali di rivestimento utilizzati per il suo contenimento, portando all'imbibizione di idrogeno dello stesso materiale, oppure al deterioramento nel tempo del contenitore.

Per questo motivo c'è un interesse ancora molto vivo a sviluppare e ottimizzare nuovi sistemi di produzione e stoccaggio dell'idrogeno, con particolare attenzione allo studio di composti a basso peso molecolare con alto contenuto di idrogeno, come idruri metallici e borani, che rappresentano dei "contenitori microscopici" per l'immagazzinamento dell'idrogeno molto efficienti e facilmente trasportabili. Numerosi borani sono stati

studiati a questo scopo, essendo sistemi molto stabili e caratterizzati da un alto contenuto di idrogeno (10,8% per NaBH₄ e 19,6% per complessi ammina-borano). Inoltre, l'impiego di opportuni catalizzatori, soprattutto nanosistemi ibridi di natura inorganica, facilita la produzione di idrogeno in condizioni blande. Il gruppo di Sen ha recentemente messo a punto due sistemi catalitici molto efficienti a base di metalli transizione per la deidrogenazione del complesso dimetilammina-borano (DMAB) a temperatura ambiente (Fig. 1).

Il primo sistema è un catalizzatore eterogeneo costituito da nanoparticelle a base di rutenio e platino supportate su *Vulcan carbon* (PtRu@VC) in grado di deidrogenare DMAB in acqua con elevati valori di turn-over iniziale [TOF_{in} = 14926,2 mol H₂/(mol catalizzatore x h)] ed elevata conversione (>99%) [F. Sen, *Sci. Rep.*, 2020, **10**, 7149]. Il nanosistema PtRu@VC non presenta fenomeni di aggregazione o rilascio di metallo nelle condizioni di deidrogenazione e, grazie a questa stabilità, può essere utilizzato per dieci volte mantenendo un'attività catalitica fino al 64%. Il secondo catalizzatore è invece costituito da un sistema bimetallico a base di oro e nichel supportato su silice (AuNi@SiO₂) e presenta anch'esso una notevole stabilità, potendolo impiegare fino a cinque volte con un'attività catalitica dell'84% [F. Sen, *Sci. Rep.*, 2020, **10**, 7215].

Poli-farmacologia: un nuovo approccio computazionale basato su FRASEs

Grandi famiglie di proteine come i recettori GPCR o le chinasi hanno un elevato grado di similarità

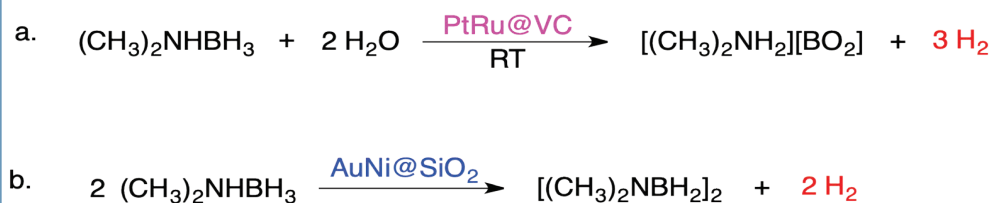
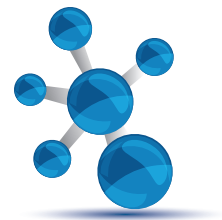


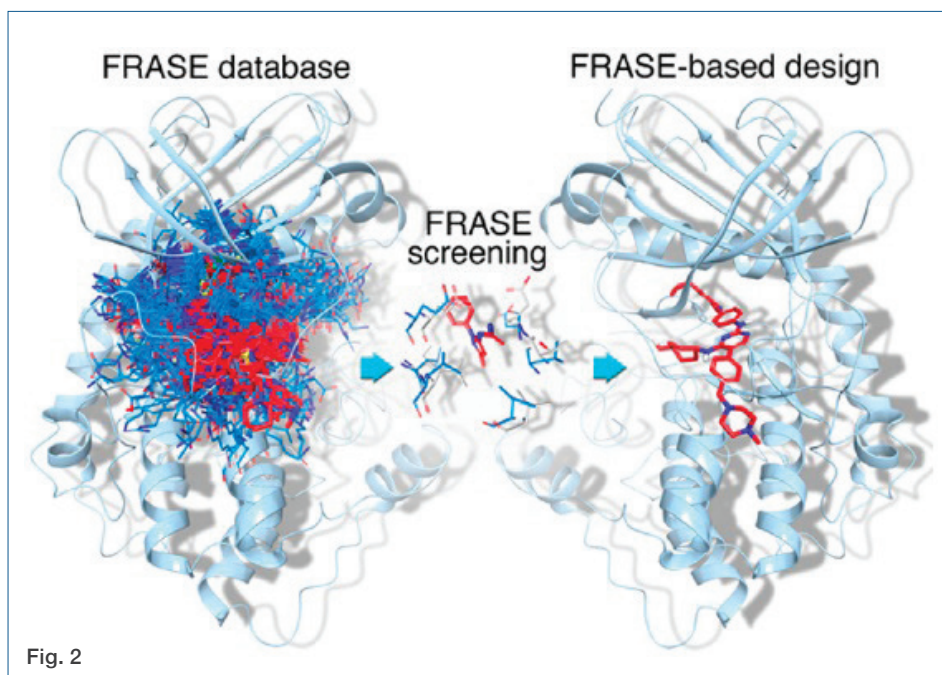
Fig. 1



strutturale e funzionale che li rende dei target ideali per la poli-farmacologia, dove un singolo farmaco è progettato per legarsi a più di un membro di una stessa famiglia di proteine, amplificando e migliorando così la risposta terapeutica. Sulla base del concetto che macromolecole simili legano composti simili, diversi approcci computazionali sono stati applicati in questo settore, evidenziando però alcune limitazioni dei classici metodi di *drug design*. Le tecniche *ligand-based* non possono prevedere l'attività biologica per target "orfani", mentre quelli *structure-based* hanno ancora molta strada da fare prima che sia possibile valutare, con una precisione adeguata e in un tempo ragionevole, centinaia di ligandi contro centinaia di targets. In questo lavoro, si propone un nuovo approccio computazionale basato sui FRASEs [C. Da, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(39), 15700], una tipologia di descrittori strutturali di frammenti. Un singolo FRASE incapsula le informazioni strutturali 3D (prese da una struttura sperimentale) e, implicitamente, SAR e dati di allineamento delle sequenze proteiche. I ligandi presenti nei complessi 3D sono divisi in frammenti e combinati con l'informazione strutturale dei residui più vicini. I FRASEs così definiti sono catalogati in un database (un tipico FRASE contiene, quindi, la posa 3D di un frammento e i relativi residui più vicini). I FRASEs possono essere ri-combinati per creare nuovi ligandi, in accordo con l'ipotesi che se un frammento si lega bene ad una proteina, si legherà bene anche in qualsiasi altra tasca strutturalmente simile.

Da *et al.* hanno utilizzato il design basato su FRASE per lo sviluppo di inibitori selettivi per specifici membri della famiglia delle chinasi TAM, coinvolte nei tumori. Per generare i corrispondenti FRASEs, gli autori hanno combinato le informazioni strutturali con quelle disponibili nel database Uniprot al fine di selezionare solo le strutture contenenti ligandi molto attivi (per un totale di circa 230.000 FRASEs). Per generare un nuovo ligando per una specifica chinasi, i residui del sito attivo sono stati confrontati spazialmente con quelli contenuti nei FRASEs così da identificare i residui coincidenti. Quantificando questa sovrapposizione grazie al calcolo di un valore di *score* che è funzione della vicinanza dei residui si individuano i FRASEs più promettenti ed i frammenti contenuti nei FRASEs così selezionati possono essere combinati per generare dei nuovi inibitori selettivi.

Il razionale strutturale alla base di questo approccio è stato confermato dalla cristallografia a raggi X (Fig. 2).





UNA QUESTIONE DI LIMITI

La crisi che stiamo vivendo è una questione di limiti. Non ci credete?

Da dove viene fuori il coronavirus? Alla lettera viene fuori da un mercato di carne e animali vivi della Cina nord-orientale; sembra che, in effetti, il virus abbia fatto il salto di specie (lo *spillover*) da un pipistrello nel Guangdong, quasi sul mare, e che poi, grazie alle condizioni di affollamento e di clima, sia esploso a Wuhan 1.000 chilometri più a nord (come se il virus fosse arrivato in Calabria ma si fosse riprodotto in Lombardia), dove un pangolino sarebbe stato specie ospite. Da questa descrizione del problema si potrebbe anche pensare che il problema sia la scarsa igiene di questi "wet market" cinesi, che mettono insieme (in modo adesso inaccettabile per noi) animali morti e vivi di vario genere e altri prodotti naturali e preveda la macellazione dell'animale in loco, con la ovvia possibilità di scambio di componenti indesiderati. Colpa dunque della scarsa igiene. Con l'evidente conseguenza che si possa chiedere ragione ai cinesi di queste pratiche e anche i danni.



Il mercato del bestiame del Foro Boario di Bergamo al principio del Novecento. Sullo sfondo il macello

Ma questa è una descrizione puramente geografica e puramente letterale.

In realtà il coronavirus è il risultato della nostra invasione senza freni della biosfera.

I virus (e i batteri) mutano ad ogni riproduzione, con tempi velocissimi; la maggior parte delle mutazioni sono errori fatali, altre sono neutre e solo alcune

possono dare vantaggi. Uno *spillover* può avvenire solo nella circostanza in cui la mutazione sia disponibile ed un nuovo ospite adatto pure; altrimenti essa potrebbe scomparire del tutto, incapace di dare vantaggi; e comunque una volta avvenuto lo *spillover* non è detto che le caratteristiche del nuovo virus siano tali da favorirne la riproduzione.

Dunque un fenomeno casuale, che avviene da miliardi di anni e che conosciamo solo da qualche decennio. Ma sappiamo che tali fenomeni hanno segnato la storia umana. Che avvengono in continuazione, e conosciamo pure in quali circostanze; tanto è vero che ci sono stati libri, articoli e conferenze che ne denunciavano il rischio ben prima che l'attuale pandemia iniziasse. C'erano perfino state ben due precedenti epidemie da virus molto simili.

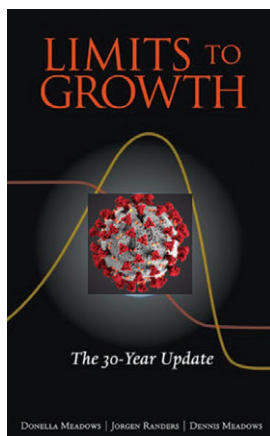
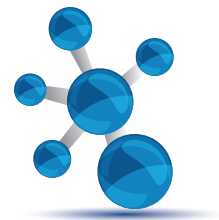
È un po' come un terremoto o un'eruzione; sappiamo che la Natura funziona così e dobbiamo tenerne conto: costruire edifici antisismici, oppure non costruire nelle vicinanze di un vulcano attivo o nel bacino di espansione di un fiume o una diga su un monte chiamato "Toc", ossia marcio.

Ora ancora si potrebbe dire: *vabbè però rimane che se fossero stati più attenti all'igiene...*

La questione è molto più complicata. Abbiamo avuto *spillover* in decine di Paesi e condizioni diverse; in tempi recenti almeno due si sono verificati in Paesi avanzati e, almeno in principio, attenti all'igiene: la febbre Q negli allevamenti di caprette del Brabant (Paesi Bassi), nel cuore dell'Europa avanzata, e il virus Hendra in Australia. Ma ce ne sono stati decine negli ultimi decenni, descritti magistralmente da David Quammen nel suo "Spillover" (nel 2012). Solo alcuni sono stati pandemie, ma è stato un caso.

Il problema è il modo in cui produciamo il cibo, con un peso esagerato della carne e con modalità di allevamento intensive che non solo mortificano gli animali, ma ne rendono certa la malattia e il trattamento con antibiotici che poi risulteranno inutili nell'uso umano o inquineranno le nostre acque di scarico.

Il problema è il modo in cui distruggiamo la foresta o, comunque, le residue zone del pianeta in cui do-



mina la Natura selvatica e che spesso riduciamo a fazzoletti inclusi in zone densamente abitate, nella condizione perfetta di massima frontiera possibile, incrementando gli scambi fra noi e i nostri animali e quelli selvatici. Il problema è la povertà endemica in molte zone del mondo, che trasforma le residue enclaves selvatiche in preziose miniere di sopravvivenza.

Non è un problema di igiene.

Le zoonosi, le malattie che ci vengono trasmesse dagli animali dal tempo che eravamo cacciatori e raccoglitori, sono state decine e continueranno a crescere se non stiamo attenti.

Noi ed i nostri animali costituiamo al momento fra il 95 ed il 98% della massa dei vertebrati terrestri; solo il residuo è costituito dagli animali selvatici da cui riceviamo gli *spillover*; è una logica conseguenza di questo totale dominio di massa che i virus trovino più comodo crescere nei *nostri* corpi, partendo dai pipistrelli, mammiferi molto simili a noi, che rappresentano quasi un quarto delle specie di mammiferi, ma con una massa totale ridicola.

Questa strage della biosfera si affianca all'alterazione massiva dei cicli di tutti gli elementi maggiori: carbonio, con la conseguenza del riscaldamento globale; e poi azoto e fosforo, che ormai non hanno più un ciclo vero e proprio, con la conseguenza di un massivo inquinamento delle acque oceaniche adiacenti alle zone più coltivate del pianeta.

E il resto degli elementi della Tavola periodica: nella maggioranza dei casi i cicli originali sono alterati. Il bello è che per recuperare il ciclo del carbonio abbiamo di fronte una prospettiva che è quella delle energie rinnovabili e per realizzarle abbiamo bisogno di molti elementi che finora avevamo lasciato quasi indisturbati, come il litio, per esempio: l'iniziale estrazione del litio nelle zone "desertiche" del Cile sta già distruggendo la loro delicata ecologia.

Dunque, inevitabile alterare ulteriormente la Natura allo scopo di recuperare i guasti che abbiamo fatto finora. La questione è che si rischia di vedere questa sia pur necessaria transizione alle rinnovabili solo

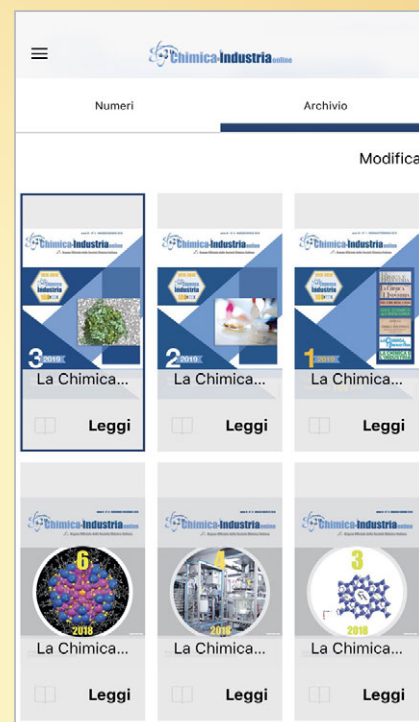
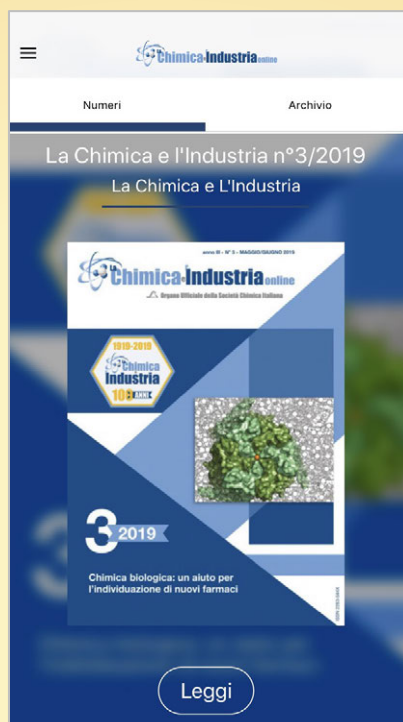
come un problema puramente tecnico: cambiamo sorgente primaria e vettore, energia dal Sole e dal vento e accumulo casomai elettrochimico *MA* continuiamo con il nostro modello aggressivo di crescita infinita. Quando sento dire che la questione è poniamo "l'auto elettrica" mi vengono i brividi. Un miliardo o due di auto elettriche private al posto di 1 miliardo o due di auto fossili private non cambierebbe nulla o quasi. Le auto elettriche pesano ciascuna il 50% più di una fossile e costruirne tante comporterà ulteriore dissesto ecologico: producendone numeri miliardari finiremo di alterare il resto del pianeta, quello finora lasciato intatto. La questione non è cambiare tecnologia di motorizzazione alle nostre auto private, *la questione è eliminare le auto private*, cambiare la mobilità da merce a servizio. Se avremo mai 2-3 miliardi di auto elettriche avremo distrutto le zone minerarie del litio, del manganese, del cobalto e le zone circostanti. Eliminare il viaggio aereo a basso costo: non esisteranno a breve e forse mai, aerei elettrici transatlantici alimentati dal Sole che possano supportare i viaggi di 20-30 milioni di persone al giorno! È un modo insostenibile di viaggiare, di visitare gli altri Paesi.

Quindi la questione non è tecnica ma sociale, economica; non un mercato, sempre in crescita dominato da pochi grandi player economici, ma una società ben governata, senza squilibri di reddito, che privilegi i bisogni di grandi masse di persone, a costo di cambiarne profondamente le abitudini di consumo. Il riciclo è necessario, ma non ci potrà consentire di mantenere i consumi attuali di materie prime; oggi noi abbiamo una tecnosfera, costituita da centinaia di miliardi di tonnellate di manufatti concentrate spesso in alcuni Paesi che occupano parte enorme della superficie terrestre. Il riciclo non cambierà questa situazione, al più allungherà i tempi del consumo di territorio. Dobbiamo ridurre le nostre pretese e per fare questo è indispensabile PRIMA o INSIEME ai cambiamenti tecnici fare cambiamenti sociali: riequilibrare le ricchezze, i consumi e i redditi, eliminare l'assurda necessità di crescere ogni anno.

I limiti naturali posti dall'ambiente e già valicati non saranno vinti da tecnologie innovative ma da innovazioni sociali anche radicali. L'alternativa è la catastrofe: il coronavirus con la sua esplosiva radicalità ce lo lascia immaginare.



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

