

2023

2



**Materiali naturali: valorizzazione dei loro utilizzi**  
**Premi a giovani ricercatori SCI**



## ***Polynt: Plastificanti Polimerici per PVC con 100% di Materie Prime Rinnovabili***

Polynt conferma la propria leadership nei plastificanti speciali, aggiungendo alla gamma esistente un innovativo plastificante polimerico con contenuto di materia prima rinnovabile pari al 100%.

Il nuovo plastificante, commercializzato con marchio Polimix RNew, consente una riduzione di Carbon Footprint del 50% rispetto al plastificante equivalente, prodotto con materie prime di origine fossile.

Polimix RNew è incluso nei principali Inventory mondiali e, di conseguenza, può essere commercializzato in tutti i mercati che ne prevedano l'utilizzo.

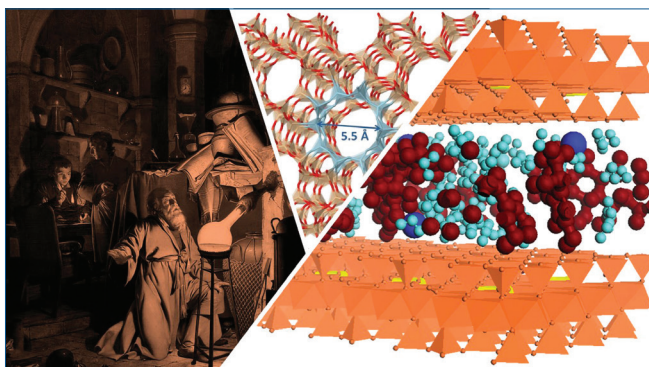
Polimix RNew può essere utilizzato senza alcuna variazione delle tecnologie produttive in compounding e negli altri processi tipicamente adottati nell'industria di trasformazione del PVC.

Le caratteristiche di efficienza durante il processo di lavorazione, il mantenimento di un'adeguata flessibilità in un ampio range di temperature di esercizio, e la resistenza ai solventi rendono Polimix RNew adatto all'impiego in applicazioni nei settori Automotive, Costruzioni ed in articoli in PVC destinati al contatto con alimenti.





# EX TERRA AURUM: LE TRASMUTAZIONI DEL XXI SECOLO



**G**li studiosi che in passato si dedicavano all'arte alchemica erano intenzionati a migliorare la materia e, tramite la materia, se stessi, elevando un materiale di partenza di scarso pregio ad uno stato superiore, più puro, più degno e più nobile, in un processo che non solo implicasse un innalzamento del valore pecuniario della materia trasformata (la famosa trasmutazione del piombo in oro), ma soprattutto comportasse un miglioramento dello stato spirituale e del valore morale dell'alchimista stesso.

Nei contributi che vediamo raccolti in questo numero, il processo di "nobilitazione" della materia appare analogo. Sicuramente c'è il medesimo interesse economico dell'alchimista, ma il miglioramento del chimico odierno è rivolto all'aumento del sapere non solo individuale. Sfruttando una più profonda conoscenza delle proprietà chimico-fisiche dei materiali, mosso da curiosità e innovazione, incentivato da obiettivi di economia circolare e/o valorizzazione di scarti, il chimico del XXI secolo dovrebbe sempre più spesso guardarsi intorno e vedere cosa la natura gli offre e su che cosa possa applicare la sua abilità di trasformatore. Vi sono, infatti, materie prime, soprattutto di origine minerale, usate per secoli per applicazioni di modesto valore aggiunto che stanno di recente acquistando, grazie ad un sapiente lavoro di ricerca e sviluppo ad opera di ricercatori accademici e industriali, un'importanza sempre maggiore in settori di pregio. Tra questi possiamo ricordare: l'ambito biomedicale umano e

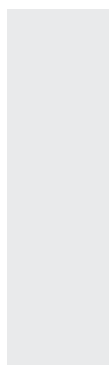
animale, le pratiche agronomiche sempre più rispettose dell'ambiente, la rimozione selettiva di inquinanti, il rilascio controllato di sostanze assorbite come aromi, fragranze, insetticidi, repellenti o disabituantanti per animali indesiderati o nocivi, la catalisi acido-base intrinseca dei materiali come tali o l'utilizzo dei solidi minerali stessi come supporto di sistemi catalitici metallici oppure organici.

Uno studio di Assomineraria (relativo al periodo pre-pandemia) mostra quanto siano pervasivi i minerali industriali nella vita di tutti i giorni di un cittadino europeo: ognuno di noi nell'arco della vita ne utilizza, in media, 460 tonnellate, di fondamentale importanza per praticamente tutti i principali comparti manifatturieri. In gran parte, questi materiali si incontrano in applicazioni già ben note, come nei preparati per l'edilizia, nell'industria cartaria o delle vernici. Ma le possibilità, nel presente o in un futuro prossimo, per un impiego ad elevatissimo valore aggiunto sono molteplici, come si può vedere negli articoli qui di seguito, che affrontano problematiche ed applicazioni già attuali o aprono prospettive concrete e di sicuro interesse industriale in un futuro assai prossimo. In molti casi i solidi inorganici di origine minerale presentano delle vere architetture nanostrutturate che non hanno nulla da invidiare ai sistemi di sintesi più complessi, in termini di elevate aree superficiali specifiche, strutture interconnesse micro e/o mesoporose e presenza di siti reattivi o catalitici multifunzionali. Zeoliti, argille, strutture porose usate solo fino a pochi decenni fa come solidi inerti e venduti nell'ordine delle tonnellate, stanno così ora trovando sempre maggiori nicchie di mercato, per usi settoriali nella scala dei chilogrammi, con un valore accresciuto, rispetto al minerale di partenza, di diversi ordini di grandezza. Alla fantasia e all'abilità del chimico il compito di trovare ulteriori interessanti applicazioni.

Si dice che l'alchimia sia la chimica del passato, ma forse è meglio dire che la chimica possa essere considerata l'alchimia del futuro!



6



16

## EDITORIALE

- 3 EX TERRA AURUM:  
LE TRASMUTAZIONI DEL XXI SECOLO**  
Matteo Guidotti, Oreste Piccolo

## FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

- 7 UTILIZZI DI OLI VEGETALI USATI  
COME MATERIE PRIME DA PARTE  
DELL'INDUSTRIA CHIMICA**  
Ferruccio Trifirò

## CHIMICA & MATERIALI

- 10 ARGILLE MINERALI: COSA SONO?  
DALLA MINIERA AGLI IMPIEGHI**  
Serena Riela, Marina Massaro

- 16 ZEOLITE: MINERALE DI IERI,  
RISORSA DEL DOMANI**  
Francesca Sorelli, Claudio Sansone,  
Guglielmo Bitossi

- 22 LA BENTONITE NELLA  
NOSTRA VITA QUOTIDIANA**  
Marco Bellezza, Gerardo Biricotti,  
Irene Cavallini, Francesco Criscitiello,  
Elena Menicagli, Claudio Traversi

- 27 RESIDUI MINERARI DI OSSIDI E ARGILLE**  
Simone Quaranta, Daniela Caschera,  
Cristina Elaine Paris

## CHIMICA & ANALITICA

- 32 ENZIMI HI-TECH: IL FUTURO DEI BIOSENSORI**  
Paolo Bollella

## CHIMICA & ELETTROCHIMICA

- 36 MATERIALI PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA**  
Williane da Silva Freitas, Barbara Mecheri,  
Alessandra D'Epifanio

- 40 FILLER IBRIDI PER BATTERIE AL LITIO**  
Lorenzo Mezzomo

- 44 MATERIALI SOSTENIBILI PER BATTERIE  
DI NUOVA GENERAZIONE**  
Daniele Versaci

## CHIMICA & ORGANICA

- 48 LA CHIMICA DEL BORO IN SINTESI ORGANICA**  
Valerio Fasano

- 50 PRISMARENI: NUOVI HOST MACROCICLICI**  
Rocco Del Regno

## CHIMICA & SISTEMI BIOLOGICI

- 54 UBIQUITINAZIONE DI TAU  
CON METODI SEMI-SINTETICI**  
Francesca Munari

## PREMIO LEVI GIOVANI

- 56 UN SENSORE PER RIDURRE  
LE PERDITE ALIMENTARI**  
Mario Prosa

- 60 GEL MULTICOMPONENTE  
PER CRESCERE CRISTALLI**  
Demetra Giuri

## PAGINE DI STORIA

- 64 ANNO DEL VETRO 2022: LA SCIENZA  
DEI MATERIALI S'INTERESSA  
DELLE GOCCE DEL PRINCIPE RUPERT**  
Marco Taddia

## DALLA LETTERATURA

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

## LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

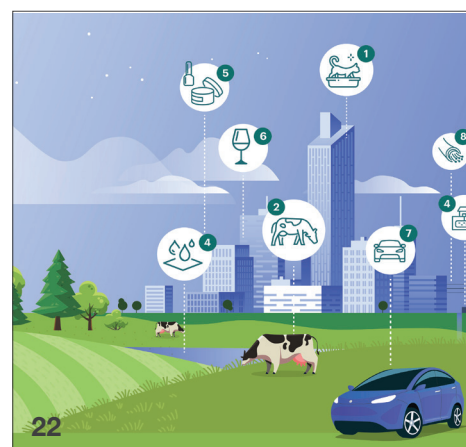
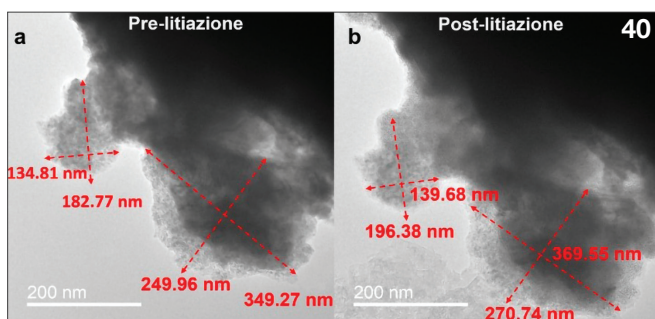
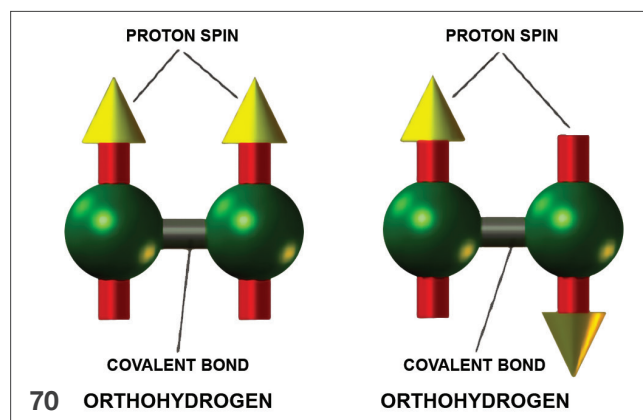
- 70 NATURALE O ARTIFICIALE**  
Claudio Della Volpe

## RECENSIONI LIBRI

- 72 RESEARCH BETWEEN SCIENCE,  
SOCIETY AND POLITICS**  
*The History and Scientific Development  
of Green Chemistry*  
Marco Taddia

## AIDIC

- 73 PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE  
GASSIFICAZIONE IN LETTO FLUIDIZZATO  
DI FANGHI CIVILI E INDUSTRIALI**  
Fabio Montagnaro



### DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

### VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

### REDAZIONE SCIENTIFICA

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

### COMITATO DI REDAZIONE

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

### COMITATO SCIENTIFICO

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

### HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,  
 Silvia Cauteruccio, Monica Civera

### PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

### CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl  
 Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)  
 Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256  
 domiciacipriani@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](http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo)

# Costruiamo insieme un futuro **SOSTENIBILE**



**DA OGGI PUOI FARE LA TUA PARTE**

Ora puoi anche scegliere di vivere a **impatto zero\*** sui cambiamenti climatici. I prodotti della nuova linea **ZERO Mapei** sono a emissioni residue di CO<sub>2</sub> interamente compensate, attraverso progetti di energia rinnovabile e di riforestazione. Un'attenzione alla qualità che permette di costruire e di recuperare gli edifici esistenti in modo durevole, pensando alle generazioni future, al benessere del pianeta e di chi lo vive. **Fai di ogni progetto una scelta di sostenibilità, con Mapei.**

\* Le emissioni di CO<sub>2</sub> misurate lungo il ciclo di vita dei prodotti della linea **ZERO** per l'anno 2023 tramite la metodologia LCA, verificate e certificate con le EPD, sono state compensate con l'acquisto di crediti di carbonio certificati per supportare progetti di energia rinnovabile e protezione delle foreste. Un impegno per il pianeta, le persone e la biodiversità.



**È TUTTO OK,  
CON MAPEI**

Scopri di più su [zero.mapei.it](https://zero.mapei.it)



# UTILIZZI DI OLI VEGETALI USATI COME MATERIE PRIME DA PARTE DELL'INDUSTRIA CHIMICA

**G**li oli esausti vegetali, utilizzati come materie prime alternative agli oli vegetali alimentari e agli oli di origine petrolifera, sono già utilizzati da alcune industrie in Italia [1, 2] e tre di queste sono ricordate in questa nota.

Gli oli alimentari esausti, perlopiù derivanti da processi di frittura, sono rifiuti molto inquinanti, che perdono la loro biodegradabilità ossidandosi e inglobando al loro interno residui di alimenti carbonizzati e che possono compromettere gli ecosistemi acquatici, qualora vengano riversati accidentalmente o intenzionalmente in fiumi, laghi e mari. La rimozione di questi fluidi oleosi delle acque inquinate è molto complessa e, per questo motivo, per non danneggiare l'ambiente, gli oli esausti devono essere tenuti separati e raccolti in appositi contenitori per essere consegnati agli enti che li ricicleranno. L'olio esausto, dopo una preliminare filtrazione meccanica, viene rigenerato tramite reazioni chimiche specifiche, fino ad arrivare ad un prodotto intermedio. Ogni anno in Italia si producono circa 260 mila tonnellate di oli esausti, sia vegetali che animali, la maggior parte delle quali (166 mila tonnellate) in ambito domestico. Di queste ultime, solo un quarto viene correttamente conferito, mentre tutto il resto viene disperso nell'ambiente oppure gettato negli scarichi fognari. Gli oli di recupero vengono utilizzati come materia prima in sostituzione dei più comuni oli vergini vegetali, provenienti principalmen-

te dall'Asia. Grazie al loro uso sarà possibile, oltre che produrre nuove materie prime da fonti rinnovabili, ridurre l'impatto ambientale di queste sostanze grasse nelle acque reflue e i problemi tecnici che creano agli impianti di depurazione. Questi oli, sottoposti ad opportuni processi di trattamento e pulitura, possono essere immessi nuovamente sul mercato come prodotti di partenza per scopi industriali e trovare applicazione in alcune filiere produttive, come in quelle indicate di seguito.

### L'utilizzo di oli esausti da parte di Eni per produrre biodiesel

Da diversi anni Eni ha realizzato a Marghera la prima bioraffineria al mondo e la seconda a Gela per produrre biodiesel a partire da oli vegetali, trasformando una precedente raffineria di petrolio [3]. In questi impianti si produce HVO (Hydrotreated Vegetable Oil), con una tecnologia che può trattare grassi animali e vegetali di scarto provenienti



dall'industria alimentare con due fasi successive: idrogenazione e isomerizzazione. Nella prima fase, la miscela oleosa di partenza viene trattata con idrogeno per eliminare l'ossigeno e saturare i doppi legami. Nella seconda fase, le paraffine ottenute vengono isomerizzate per migliorarne le proprietà a freddo. Alla fine del processo si ottiene il biocarburante idrogenato HVO.

Con la recente approvazione della “Renewable Energy Directive” dell'Unione Europea è stato fissato per il 2030 l'obiettivo di eliminare l'utilizzo dell'olio di palma nella produzione di biodiesel, per evitare la deforestazione nei Paesi tropicali (in particolare Malesia e Indonesia) dove viene coltivato, e, a partire dal 2023, dovrà diminuire il suo utilizzo. Le alternative all'olio di palma sono principalmente: gli oli vegetali esausti, gli scarti dei grassi animali, alcuni oli vegetali non alimentari coltivati in aree agricole marginali e l'olio microbico derivante da saccarificazione e successiva fermentazione di scarti agricoli e forestali da parte di microrganismi oleaginosi. Eni ha già firmato nel 2017 un accordo a Roma con il Conoe, Consorzio nazionale di raccolta e trattamento degli oli esausti, in presenza del ministro dell'Ambiente, Gian Luca Galletti, per utilizzarli nelle raffinerie di Marghera e di Gela e produrre biodiesel in alternativa agli oli vegetali [4]. Nel novembre 2018, Eni ed Hera, azienda di Bologna per la raccolta e il trattamento dei rifiuti, hanno siglato un accordo [5] per trasformare oli vegetali esausti in carburanti. L'accordo prevede che gli oli vegetali esausti da uso domestico, come i grassi di frittura, recuperati da Hera attraverso i contenitori stradali e i centri di raccolta, debbano essere inviati alla bioraffineria di Porto Marghera: il biocarburante prodotto è destinato ad alimentare i mezzi stradali di Hera per la raccolta dei rifiuti urbani. È, inoltre, interessante ricordare che nel 2019 [6] nella raffineria Eni di Sannazzaro de' Burgondi (PV) sono stati raccolti gli oli alimentari usati prodotti dai dipendenti nelle loro abitazioni per trasformarli in olio combustibile.

### **Premio Responsible Care a Erca per la produzione di ausiliari per fibre tessili da oli vegetali esausti**

Erca SpA [7] ha ricevuto il premio “Responsible Care 2022” [8] per il progetto “From grey we make



green” con la seguente motivazione ufficiale: “Diciotto prodotti per preparazione, tintura e finissaggio delle fibre tessili formulati a partire da olio vegetale esausto da cucina, un rifiuto problematico, di cui in Italia si producono ogni anno 260 mila tonnellate. L'olio di recupero viene utilizzato come sostanza in sostituzione dei più comuni oli vergini vegetali, provenienti principalmente dall'Asia. Il rifiuto diventa così una nuova risorsa, secondo criteri ecologici e sostenibili”.

Con il termine finissaggio si intende l'insieme delle operazioni di lavorazione che si applicano ai tessuti, allo scopo di migliorarne l'aspetto e di apportare ai vari materiali tessili qualità e caratteristiche tali da garantire un comportamento ottimale in confezione e durante l'uso.

Erca ha creato il marchio “Revecol” [9] per gli ausiliari per l'industria tessile che utilizzano oli vegetali usati e che hanno anche ricevuto nel 2021 dall'Istituto per la Certificazione etica ed Ambientale (ICEA), con sede a Bologna, il certificato Global Recycle Standard (GRS). Questo certificato è riconosciuto come il più importante standard internazionale per la produzione sostenibile di indumenti e prodotti tessili realizzati con materiali da riciclo ed è promosso da “Textile Exchange”, una delle più importanti organizzazioni no-profit internazionali per lo sviluppo responsabile e sostenibile nel settore tessile. Il premio ottenuto da Erca aveva l'obiettivo di riconoscere l'importanza del riciclo per la crescita di un modello di produzione e consumo sostenibile, per favorire la riduzione del consumo di risorse (materie prime vergini, acqua ed energia)





e aumentare la quantità dei prodotti riciclati. Gli ausiliari per le fibre tessili con il marchio “Revecol” da oli vegetali esausti assicurano un ottimo controllo dell’assorbimento del colore, permettono una distribuzione uniforme dei coloranti per la tintura di fibre di poliestere, di fibre poliammidiche e proteiche e loro miscele. In particolare, questi articoli trovano impiego come agenti disperdenti e livellanti per la tintura di fibre di poliestere, livellanti non ionici per la tintura di fibre poliammidiche e proteiche con coloranti acidi e complessi metallici e come livellanti anionici con bilanciate proprietà bloccanti per la tintura di fibre poliammidiche e proteiche.

Erca SpA è un’azienda presente in Europa, in Asia e in America Latina con sette impianti; in Italia lo stabilimento è sito a Grassobbio (BG) [7] ed è attivo nel campo delle specialità e degli intermedi chimici, essenzialmente per il settore tessile e del cuoio, ma anche nell’ambito della manifattura delle plastiche, delle carte, dei prodotti per la cura personale e dei cosmetici. Le tecnologie chimiche utilizzate dall’azienda sono: etossilazione, esterificazione, amidazione, quaternizzazione e polimerizzazione con uretani. L’azienda è associata ai gruppi merceologici di AISPEC di Federchimica ed ha realizzato un fatturato di 30 milioni di euro nel 2021.

### **Isuschem, una start-up per produrre inchiostri da oli vegetali esausti**

Isuschem Srl è una start-up napoletana, spin-off creato da ricercatori di Chimica e di Chimica Industriale dell’Università “Federico II” di Napoli, per utilizzare oli esausti vegetali ed oli non derivati da

coltivazioni alimentari e produrre cosmetici e inchiostri. I prodotti che l’azienda intende mettere sul mercato sono realizzati a partire da oli vegetali esausti e sono a base di esteri utilizzabili come solventi innovativi nell’ambito della stampa, della grafica e della cosmesi [10, 11]. Questi ingredienti possono essere anche utilizzati come tensioattivi ed emulsionanti ecosostenibili o come additivi per cosmetici nel settore tricologico e delle creme solari. Isuschem ha conseguito due brevetti in questo settore, in particolare per l’utilizzo dell’acido pèlargonico, un acido grasso che si viene a formare durante il processo di frittura dell’olio e che finora non aveva nessun utilizzo particolare, per produrre inchiostri da stampa offset.

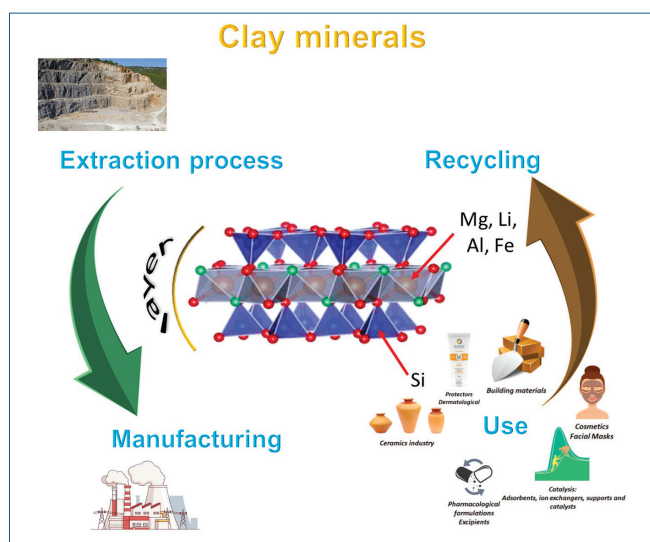
### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] **In Italia c’è una miniera d’olio da rigenerare e valorizzare - Linkiesta.it**
- [2] **Olio alimentare esausto: in Italia solo un terzo viene riciclato - LifeGate**
- [3] **Biocarburanti: il biodiesel sostenibile a base di oli vegetali esausti (rinnovabili.it)**
- [4] **<https://www.eni.com/it-IT/media/comunicati-stampa/2017/05/eni---conoe-sottoscritto-accordo-per-trasformare-gli-oli-vegetali-esausti-in-biocarburanti-di-alta-qualita.html>**
- [5] **Hera ed Eni: si rafforza la partnership, per raccogliere 1.500 tonnellate all’anno di oli vegetali esausti da trasformare in biocarburante**
- [6] **Eni: nella raffineria di Sannazzaro inizia la raccolta di oli alimentari esausti prodotti nelle abitazioni dei dipendenti. Saranno trasformati in biocarburante**
- [7] **ERCA Group**
- [8] **Responsible Care®: industria chimica, 2% del fatturato investito in salute, sicurezza, ambiente (federchimica.it)**
- [9] **New generation of textile auxiliaries based on recycled raw materials (ercagroup.com)**
- [10] **<https://innovando.it/inchiostro-oli-scarto-innovazione-sostenibile-isuschem/> (innovando.it)**
- [11] **Isuschem: come creare inchiostri e cosmetici da olii esausti - Acta Non Verba**



# ARGILLE MINERALI: COSA SONO? DALLA MINIERA AGLI IMPIEGHI

**Le argille minerali, materiali bio ed ecocompatibili, disponibili in grande quantità a basso costo e riciclabili, rappresentano una risorsa a cui guardare sia per la salvaguardia dell'ambiente e della salute umana che per il ruolo di primo piano che esse possono avere per uno sviluppo tecnologico sostenibile.**



## Introduzione

*“Nulla si crea, nulla si distrugge, tutto si trasforma”  
 Antoine-Laurent de Lavoisier*

La grande sfida del XXI secolo è focalizzata sullo sviluppo sostenibile dei processi industriali, centrato sui principi dell'economia circolare, che si basa sull'estrazione di materie prime per creare prodotti finali che possano essere recuperati, riciclati e riutilizzati in nuovi cicli produttivi [1]. In tale contesto le argille minerali, materiali di origine naturale, bio- ed eco-compatibili, di facile reperibilità e a basso costo, sono considerate delle risorse a cui guardare per uno sviluppo sostenibile in svariati ambiti applicativi [2]. Esse fanno parte della terra fin dalle sue

origini, dove si pensa che abbiano avuto un ruolo fondamentale per la loro capacità di incapsulare, proteggere dalle radiazioni UV e catalizzare reazioni di piccole molecole organiche alla base dell'origine della vita [3, 4]. Argille minerali, di composizione chimica molto simile a quelle esistenti sulla Terra, sono state rinvenute sul pianeta Marte e questo potrebbe rappresentare una prova indiretta della presenza su questo pianeta sia dell'acqua che di forme di vita primordiale [5, 6]. L'utilizzo delle argille per scopi curativi risale all'*Homo erectus* e all'*Homo Neanderthalensis*, e, successivamente, vi sono testimonianze anche in Mesopotamia e nell'antico Egitto; in quest'ultimo, le argille, costituenti del limo del Nilo, erano utilizzate anche per la mummificazione dei cadaveri, nella produzione di vasellami, per scopi agricoli e per la cosmesi [7]. I popoli precolombiani, come i Maya, utilizzavano le argille minerali, abbondantemente distribuite nel loro territorio, in presenza di una matrice vegetale in cui si

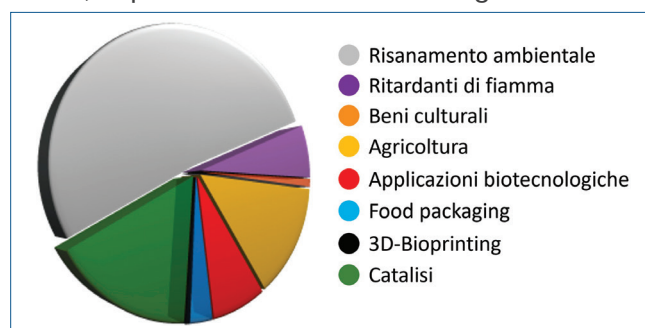


Fig. 1 - Applicazioni delle argille minerali

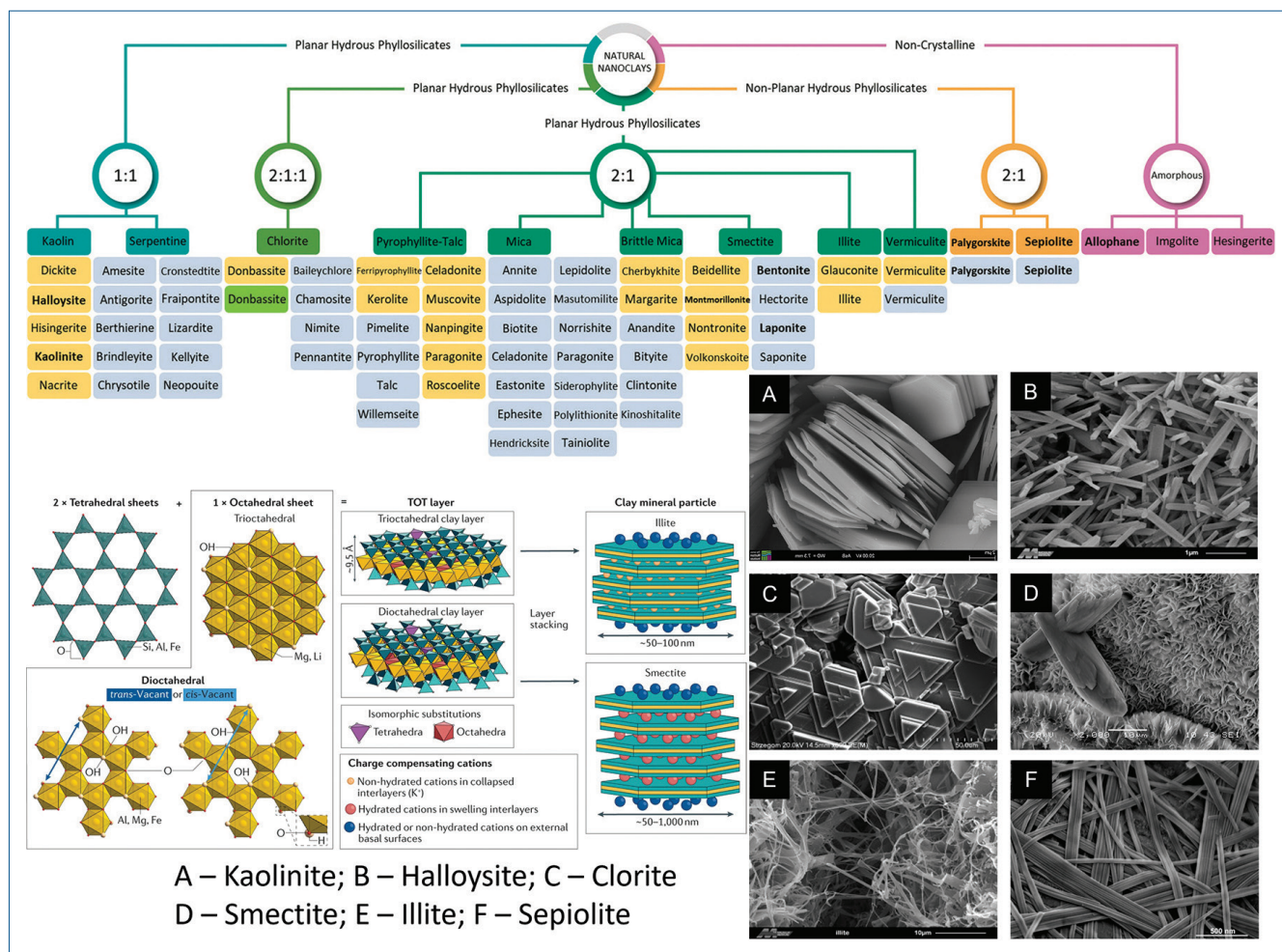
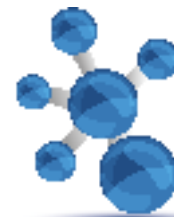


Fig. 2 - Classificazione delle argille minerali. Adattata da [12, 13]

trovava l'indaco, per ottenere il colore detto *blu di Maya* con cui decoravano le pareti dei templi, che, in questo caso risultava essere resistente ai raggi solari e alle intemperie [8]. Oggi le argille minerali sono impiegate in vari ambiti, oltre a quello delle ceramiche, con un mercato per l'anno 2019 valutato intorno ai 1,2 miliardi di US \$, valore destinato a incrementarsi del 5,5% fino al 2027 [9]. Una vasta ricerca di base è attiva, oltre a quella prettamente dell'ambito geologico, come dimostrato dal sempre più crescente numero di pubblicazioni scientifiche presenti (55.160, utilizzando Scopus come motore di ricerca, dal 2000 ad oggi) con applicazioni prevalentemente in ambito ambientale (Fig. 1).

### Struttura e proprietà

Da un punto di vista chimico, le argille minerali sono dei fillosilicati [10] costituiti da *foglietti* di Si coordinato tetraedricamente,  $((\text{SiO})_4)^{-4}$ , che si alter-

nano con *foglietti* che nella maggior parte dei casi sono costituiti da Al o Mg, più comuni, coordinati ottaedricamente,  $((\text{MOH})_6)^{-6}$ , che, legati tra loro, attraverso la condivisione degli ossigeni apicali del Si, formano degli *strati* a stechiometria 1:1 (Si/Al o Mg) o 2:1 a seconda dell'argilla considerata. Inoltre, nello *spazio tra gli strati*, possono essere presenti cationi metallici idratati e no, che compensano la carica negativa dei foglietti. La composizione chimica, la disposizione spaziale dei foglietti e la modalità di impilamento degli strati determinano argille con differente morfologia (piatta, lamellare, fibrosa, tubolare ecc.) (Fig. 2) [11].

Esempi di argille minerali di tipo 1:1 sono kaolinite, halloysite e serpentine; mentre esempi di argille a stechiometria 2:1 sono talco, montmorillonite, hectorite, sepiolite ecc.

Le argille minerali, a causa della struttura precedentemente descritta posseggono un'area superficiale

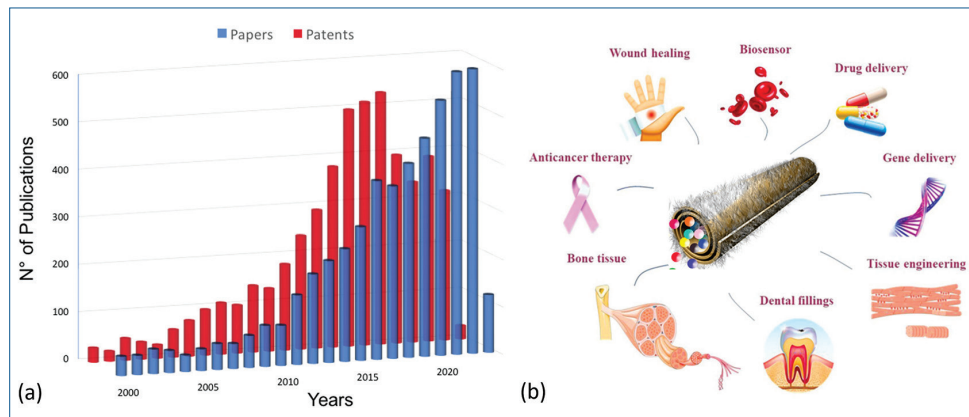


Fig. 3 - a) Numero di pubblicazioni (articoli e brevetti) inerenti l'halloysite ottenuto utilizzando il termine "halloysite" nel motore di ricerca SciFinder dal 2000 fino a febbraio 2023; b) diversi campi di applicazione in ambito biomedico dell'halloysite

equivalgono alla rottura dei gruppi silossanici (Si-O-Si) con formazione di gruppi silanolici (Si-OH). La diversa composizione chimica e disposizione dei foglietti fa sì che l'halloysite presenti, in un intervallo di pH compreso tra 3 e 8, una parziale carica positiva sulla superficie interna e una parziale carica negativa sulla superficie esterna.

molto ampia, piccole dimensioni delle particelle (che vanno dalla nano- alla micro-scala) e differente carica superficiale, caratteristiche che comportano interazioni elettrostatiche relativamente forti e che ne determinano le capacità disperdenti in mezzi acquosi. Inoltre, alcune tra le argille minerali con stechiometrica 2:1, al contrario di quelle 1:1, hanno in ambiente acquoso proprietà di rigonfiamento e formano gel tissotropici, che sono di fondamentale importanza per il loro utilizzo come additivi in svariati ambiti applicativi.

L'halloysite è un'argilla minerale, appartenente al gruppo del kaolino, di tipologia 1:1, con composizione chimica della kaolinite, originata da quest'ultima attraverso un processo di caolinizzazione [14], in cui gli strati della kaolinite (tipicamente 10-15 doppi strati) si avvolgono e formano un'argilla con morfologia prevalentemente tubolare; grazie a questa morfologia essi solitamente prendono il nome di nanotubi di halloysite (HNT).

Da un punto di vista dimensionale, gli HNT posseggono lunghezze comprese tra 0,2 e 1,5  $\mu\text{m}$  e diametri interno ed esterno rispettivamente di circa 10-30 nm e 40-70 nm. Chimicamente gli HNT mostrano una superficie esterna ricca in gruppi silossanici e una interna, *lume*, costituita da gruppi alluminolici. Inoltre, nel passaggio dalla *piatta* kaolinite al tubo di halloysite si generano dei difetti sulla superficie esterna, che, da un punto di vista strutturale,

## Applicazioni

L'utilizzo di metodi spettroscopici avanzati, la definizione della composizione chimica e la struttura delle argille minerali hanno incrementato l'uso commerciale di questi materiali, che oggi trovano largo impiego come materiali assorbenti, mangimi per animali, prodotti farmaceutici, trattamento delle acque reflue, riempitivi per vernici e plastiche, pellicole per la conservazione degli alimenti e, in ambito catalitico, come catalizzatori o supporti per essi [15].

Negli ultimi anni, tra tutte le argille minerali l'halloysite, grazie alle sue interessanti proprietà, quali basso costo, eccellente biocompatibilità, come mostrato da diversi studi sia *in vitro* che *in vivo*, e capacità di attraversare le membrane cellulari, localizzandosi principalmente nella regione perinucleare, è stata una tra le argille più studiate per applicazioni in campo biomedico (Fig. 3).

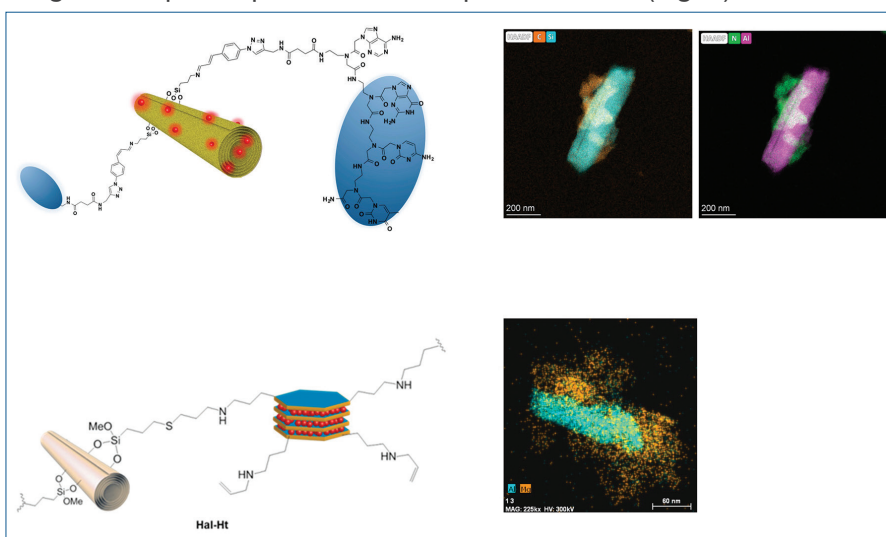


Fig. 4 - Esempi di modifiche superficiali dell'halloysite. Adattata da [17, 18]

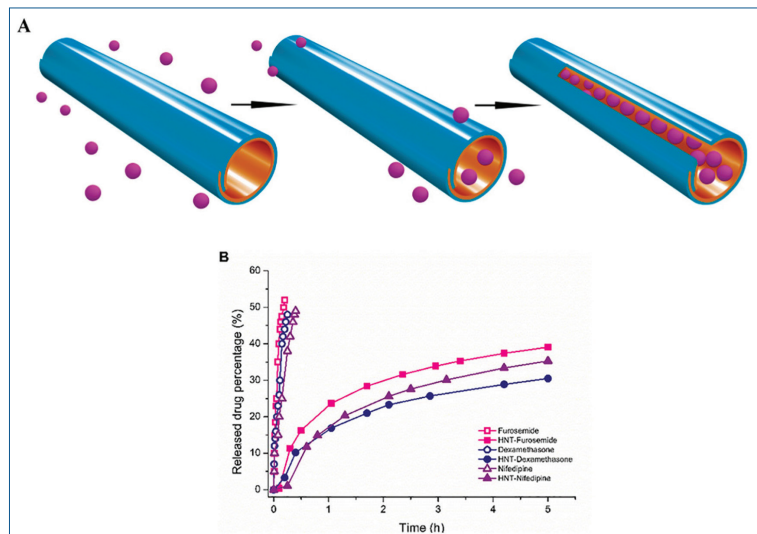
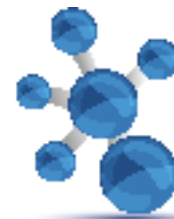


Fig. 5 - Esempi di rilascio di farmaci dal *lume* allositico. Adattata da [25, 26]

Negli anni, sfruttando la diversa chimica delle superfici degli HNT, sono stati introdotti nuovi gruppi funzionali che hanno migliorato le già notevoli proprietà chimico-fisiche del nanomateriale, aumentandone i campi di applicazione [16]. Le modifiche covalenti della superficie dell'halloysite sfruttano la chimica del silicio, per quanto riguarda la superficie esterna, grazie alla presenza dei gruppi Si-OH (Fig. 4) o quella dell'alluminio per quella interna. Per le applicazioni in ambito biologico, il vantaggio dell'utilizzo degli HNT come carrier per farmaci è legato, oltre alla capacità di aumentare la biodisponibilità delle molecole idrofobiche in mezzi fisiologici, ad un rilascio lento e prolungato nel tempo (Fig. 5) [19]. Sull'halloysite sono state caricate molecole con proprietà biologiche di diversa natura come, ad esempio, antitumorali, quali doxorubicina, metotressato [20], proteine, come lipasi [21], insulina [22], o molecole naturali con attività bio-

logica come, ad esempio, quercetina, curcumina, silibinina e resveratrolo [23, 24] (Tab. 1). Attraverso le modifiche superficiali, inoltre, è stato possibile sviluppare dei nanomateriali basati su HNT con elevata emocompatibilità, ad esempio attraverso l'ancoraggio di chitosano, o che hanno mostrato capacità di rilascio modulate da uno stimolo esterno, nella fattispecie sensibili al pH, all'ambiente redox o alla temperatura [24].

L'introduzione di molecole o specie fluorescenti, sia nel *lume* che sulla superficie esterna degli HNT, ha, inoltre, permesso lo sviluppo di nanomateriali con potenziale applicazione in diagnostica. Ad esempio, l'introduzione di una molecola alocromica nel *lume* degli HNT, ha permesso lo sviluppo di un nanomateriale capace di discriminare tra cellule sane e cellule tumorali [27].

Farmaci caricati nel <i>lume</i> degli HNT				
Farmaco	Modifiche su HNT	Caricamento (%p/p)	Rilascio	Proprietà
Amoxicillina e clavulanato di potassio	-	-	95% di farmaco rilasciato dopo 5 h	-
Aspirina	3-amminopropil trietossisilano	12	Rilascio dell'68% dopo 1 h e poi un rilascio prolungato per 600 min	Aumentata velocità di dissoluzione
Carvacrolo	Polietilene a bassa densità	3,1	Lento rilascio per almeno 6 settimane	Aumentata stabilità termica
Clorexidina	-	-	85% di farmaco rilasciato in 4 h	-
Doxorubicina	b-CDs-(SH) <sub>7</sub> e glicole polietilenico	14	40% di rilascio in 79 h	Target specifico
Doxiciclina	-	-	98% di rilascio in 4 h	-
Desametasone	-	12	Veloce rilascio in 10 min, lento rilascio per 7 h	-
Furosemide	-	-	Rilascio veloce in 10 min, dopo lento rilascio per 6-10 h	-
Ibuprofene	3-amminopropil trietossisilano	-	Grazie alla funzionalizzazione riduzione del veloce rilascio iniziale	-
Kellina	-	-	Rilascio iniziale in 4 h, poi lento rilascio per 192 h	-
Nifedipina	-	-	Veloce rilascio in 10 min, lento rilascio per 6-10 h	-
Paclitaxel	Polimero pH sensibile	7,5	Rilascio inizia dopo 6 h, lento rilascio per 24 h	Rilascio rallentato a pH acidi
Iodopovidone	-	-	96% di farmaco rilasciato dopo 6,5 h	-
Resveratrolo	Rivestimento LbL con poli(allylammina idrocloreuro) e poli(4-stirene-sulfonato di sodio)	-	Veloce rilascio in 15 min, lento rilascio per 48 h	-
Vancomicina	3-amminopropil trietossisilano	-	15% di farmaco rilasciato in 30 min, 70% dopo 24 h	-

Tab. 1 - Esempi di molecole caricate nel *lume* degli HNT [19]

Infine, una nuova frontiera nell'ambito delle modificazioni covalenti consiste nella possibilità di legare tra loro due argille che abbiano caratteristiche complementari, ad esempio halloysite (1:1) ed hectorite (2:1) [18]. In tal caso, oltre alle proprietà derivanti dai singoli componenti, si osservano proprietà derivanti dall'effetto sinergico della combinazione di queste.

## Conclusioni

Le argille minerali, materiali molto versatili di origine naturale, a basso costo e disponibili in termini di tonnellate, con proprietà chimico-fisiche riproducibili, rappresentano una risorsa per uno sviluppo sostenibile. La funzionalizzazione con additivi di diversa natura, che possono far variare la natura dei cationi scambiabili, lo spazio fra gli strati, la porosità, l'idrofobicità/idrofilia, aumenta i loro campi di applicazione, che variano dalla rimozione d'inquinanti a quello biomedicale, con metodi di attuazione che rispondono ai principi della *green chemistry*. L'halloysite è, per la sua caratteristica morfologia tubolare, un materiale unico nel suo genere, rappresentando un caso raro in cui un minerale naturale, utilizzato da sempre come componente delle porcellane, è stato riscoperto, negli ultimi vent'anni, principalmente per il suo enorme potenziale come eccipiente/componente attivo in forme di dosaggio farmaceutico. La ricerca di base di questo materiale è in grande crescita e, in ambito farmaceutico, è prevedibile che questo porti all'ottenimento di forme farmaceutiche con modi di somministrazioni e concentrazioni che vadano a minimizzare effetti collaterali indesiderati del principio attivo stesso. Infine, la semplicità dei metodi utilizzati per la preparazione di tali eccipienti/componenti attivi potrebbe consentire un rapido *scale-up* industriale.

## BIBLIOGRAFIA

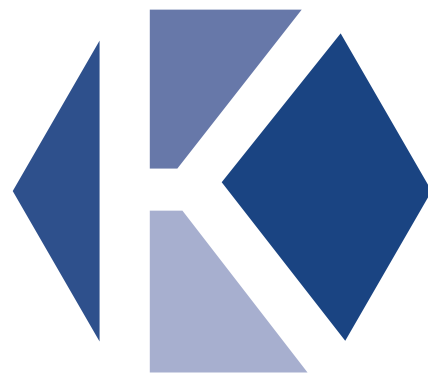
- [1] [https://sna.gov.it/fileadmin/files/2020\\_DIBECs/Pagine/Pagina\\_monografica\\_Economia\\_circolare\\_e\\_Sviluppo\\_sostenibile.pdf](https://sna.gov.it/fileadmin/files/2020_DIBECs/Pagine/Pagina_monografica_Economia_circolare_e_Sviluppo_sostenibile.pdf)
- [2] M. Massaro, G. Cavallaro *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, 2018, **6**, 3415.
- [3] J.T. Klopogge, H. Hartman, *Life*, 2022, **12**, 259.
- [4] [https://www.treccani.it/enciclopedia/argille-e-origine-della-vita\\_%28Frontiere-della-Vita%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/argille-e-origine-della-vita_%28Frontiere-della-Vita%29/)
- [5] [https://www.nasa.gov/home/hqnews/2011/nov/HQ\\_11-369\\_Martian\\_Clay.html](https://www.nasa.gov/home/hqnews/2011/nov/HQ_11-369_Martian_Clay.html)
- [6] <https://mars.nasa.gov/resources/8196/>

## clay-mineral-crystal-structure-tied-to-composition/

- [7] M.I. Carretero, *Appl. Clay Sci.*, 2002, **21**, 155.
- [8] C. Ouellet-Plamondon, P. Aranda *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 98834.
- [9] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bleaching-clay-market>
- [10] S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clay Minerals*, 1995, **30**, 257.
- [11] X. Liu, C. Tournassat *et al.*, *Nat. Rev. Earth Environ.*, 2022, **3**, 461.
- [12] <https://cfleonline.org/foto-file-microscopic-images-of-clay-and-minerals/>
- [13] V.V.T. Padil, K.P. Akshay Kumar *et al.*, *Green Chem.*, 2022, **24**, 3081.
- [14] W.D. Keller, *Clays and Clay Minerals*, 1961, **10**, 333.
- [15] J. Konta, *Appl. Clay Sci.*, 1995, **10**, 275.
- [16] M. Massaro, G. Lazzara *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, 2017, **5**, 2867.
- [17] M. Massaro, E. Licandro *et al.*, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2022, **620**, 221.
- [18] M. Massaro, C.V. Iborra *et al.*, *Nanomaterials*, 2021, **11**, 1.
- [19] A.C. Santos, C. Ferreira *et al.*, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 2018, **257**, 58.
- [20] M. Massaro, P. Poma *et al.*, *Coll. Surf. B*, 2022, 213.
- [21] J. Tully, R. Yendluri, Y. Lvov, *Biomacromolecules*, 2016, **17**, 615.
- [22] M. Massaro, G. Cavallaro *et al.*, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2018, **524**, 156.
- [23] V. Vergaro, Y.M. Lvov, S. Leporatti, *Macromol. Biosci.*, 2012, **12**, 1265.
- [24] M. Massaro, R. Noto, S. Riela, *Molecules*, 2020, 25.
- [25] N.G. Veerabadran, R.R. Price, Y.M. Lvov, *Nano*, 2007, **2**, 115.
- [26] R. Yendluri, Y. Lvov *et al.*, *J. Pharm. Sci.*, 2017, **30**, 1.
- [27] M. Massaro, M. Notarbartolo *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, **5**, 13729.

## Clay Minerals: What are They? From Mine to Utilization

Clay minerals, bio-, eco-compatible and reusable materials, available in large amount at low cost, are an important natural resource which can be useful both to protect environment and human health and for the role that they can play for a sustainable technological development.



**KAHLBERG  
CONSULTING**

# UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA

## REACH Europeo

**REACH** – Gestione e supporto amministrativo di consorzi/lead registrant

**POLIMERI** – Registrazione REACH

**POLIMERI** – Gestione e supporto amministrativo

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

**KKDIK** – REACH Turco

**UK REACH**

**K-REACH** – Corea

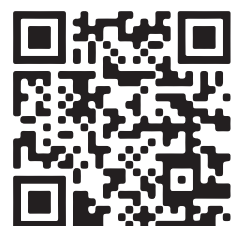
**COSMETICA**

**BIOCIDI**

**MOCA** – Materiali/oggetti a contatto con alimenti

EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - RESTO DEL MONDO

[www.kahlbergconsulting.com](http://www.kahlbergconsulting.com)





## ZEOLITE: MINERALE DI IERI, RISORSA DEL DOMANI

*La zeolite è un allumino-silicato cristallino idrato che presenta proprietà chimico-fisiche particolari e innovative. Negli ultimi anni l'agricoltura si è trovata a far fronte a carenze idriche, inquinamento da metalli pesanti sia nel terreno che nelle acque, diminuzione del benessere all'interno degli allevamenti; queste difficoltà possono essere gestite anche con la zeolite. Le proprietà di questo minerale, infatti, trovano un largo utilizzo in un'agricoltura moderna e attenta all'ambiente.*



### Introduzione

L'agricoltura nel corso dei secoli ha influenzato in modo rilevante la conformazione dei paesaggi europei, che possono attualmente essere definiti "ambienti seminaturali unici" spesso dotati di un'ampia varietà di habitat e di specie, la cui sussistenza dipende dal proseguimento delle attività rurali. L'agricoltore, infatti, è il custode naturale dell'ambiente, il cui mantenimento avviene grazie alla multifunzionalità dell'agricoltura.

Dalla fine del XIX secolo, l'esplosione demografica e la forte competizione che si è generata sui mercati, hanno progressivamente trasformato l'attività primaria nei Paesi avanzati in un'agricoltura industrializzata, basata su un impiego molto elevato di "agrochimici" (fertilizzanti ed agrofarmaci). In particolare, il fertilizzante sintetico ha permesso agli agricoltori di ottenere un elevato incremento delle

produzioni, sia coltivando terreni poco fertili sia sfruttando il suolo con monoculture. D'altra parte, l'industria dei fertilizzanti è considerata una fonte di metalli pesanti e radionucleotidi [1, 2] causando l'accumulo di questi nel suolo e nelle piante.

Nel corso del tempo è altresì apparso evidente come il degrado ambientale causato dall'agricoltura condotta con i sistemi convenzionali, producesse e produca danni all'ecosistema. Al riguardo, durante gli ultimi trent'anni, il concetto di sviluppo sostenibile è molto cambiato: ad un concetto di sostenibilità, vista prevalentemente in termini economici, si è aggiunta una dimensione ambientale collegata anche ad una coscienza sociale [3]. Consapevolezza rafforzata, oltre che da uno scenario di esaurimento delle risorse del suolo (danni causati dai fertilizzanti), anche da un cambiamento climatico ormai evidente [4, 5]. Riscaldamento globale che aumenta





la frequenza di esposizione a temperature estreme nelle colture, aumentando il rischio di carenze idriche, provocando danni alla produzione e alla qualità [6, 7] in termini di evapotraspirazione della pianta (capacità di ottenere e utilizzare l'umidità) [8].

In questo contesto, l'utilizzo della zeolite naturale ha assunto un grande significato; infatti, come insegnatoci dagli agricoltori giapponesi che utilizzano tale roccia ormai da anni, la zeolite è un valido strumento per il controllo degli stress idrici in ambito agricolo, nonché per la riduzione dei metalli pesanti nel suolo, ma anche nell'ambito dei rifiuti zootecnici e in acquacoltura [9-11].

### Struttura fisico-chimica della zeolite, origine di provenienza e caratteristiche

Al momento attuale sono stati identificati più di 50 diversi tipi di zeoliti naturali appartenenti a questo gruppo minerale [12], di cui fanno parte clinoptilolite, chabasite, phillipsite, erionite, stilbite.

La zeolite è un allumino-silicato idrato di elementi alcalini (essenzialmente Na e K) e alcalino-terrosi (essenzialmente Ca e Mg), strutturalmente appartenente ai tetrasilicati [13-15]. Si estraggono da rocce di origine vulcanica, poiché i giacimenti (Fig. 1 e 2) si formano proprio grazie ai depositi di lava sedimentata. È possibile, inoltre, trovarla anche in rocce sedimentarie di origine marina, per cui sono presenti in tutti gli oceani. Il nome "zeolite" deriva dal greco e



Fig. 1 - Fotografia di zeolite clinoptilolite allo stato naturale

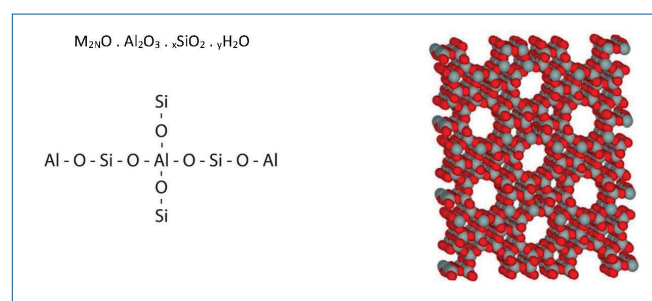


Fig. 2 - Struttura cristallina della zeolite con relativa formula chimica [11]

significa "pietra che bolle". Si tratta, infatti, di rocce in grado di rilasciare acqua quando vengono riscaldate, da qui l'origine del nome [16, 17].

Sono famose, inoltre, per l'elevato potere di scambio cationico (CSC), adsorbimento e disidratazione reversibile [18, 19]. Un'altra utile proprietà è la selettività cationica, specifica per cationi quali potassio, cesio e ammonio [20]. A seguire alcune proprietà tra le più note della zeolite: ampio volume vuoto (50%) nonché bassa densità quando disidratato [21]; capacità di rimozione di metalli pesanti [22]; buona conducibilità elettrica [23]; adsorbimento di gas e vapori [24]; proprietà catalitiche [25].

### Ruolo della zeolite in agricoltura

Le zeoliti rappresentano un ottimo strumento di supporto all'agricoltore nella risoluzione di diversi problemi: inquinamento delle acque e del suolo, contaminazione dei metalli pesanti, perdita di nutrienti e di efficienza dell'uso dell'acqua nelle zone aride [26].

La zeolite trova ampio utilizzo anche come potenziatore delle difese delle piante, come sostanza di origine naturale che migliora la resistenza delle piante agli stress biotici e abiotici (Fig. 3).

La zeolite, quando micronizzata, grazie alla particolare struttura fisica delle particelle, riduce l'umidità presente sulla vegetazione e sui frutti, velociz-



Fig. 3 - Trattamento su melo con zeolite clinoptilolite micronizzata

zando il processo di asciugatura; crea una barriera protettiva contro insetti e funghi, migliora la biodisponibilità e l'assorbimento dei nutrienti; favorisce la cicatrizzazione delle micro lesioni su foglie, rami e frutti causate, per esempio, da ife fungine o batteri; produce un'azione disidratante sulla superficie tra foglie e frutti e sfavorisce l'insediamento di funghi, insetti, acari e nematodi [27-29]. Queste caratteristiche rendono tale materiale un ottimo potenziatore delle difese delle piante. Studi recenti, infatti, hanno dimostrato l'efficacia della zeolite su *Vitis vinifera L.* per il controllo simultaneo sia del marciume radicale, della muffa grigia e *L. botrana* [30]. Inoltre, la zeolite micronizzata, essendo di colore chiaro, è in grado di riflettere la luce del sole e mitigare l'innalzamento delle temperature percepite dalla pianta, prevenendo scottature e gli effetti provocati da stress termici [31]. In più, è in grado di assorbire molecole di anidride carbonica e rilasciarla gradualmente nell'ecosistema, potendo andare ad aumentare così la quantità di anidride carbonica vicino agli stomi fogliari, migliorando l'attività fotosintetica nelle piante C3 (per es. pomodoro, vite, melo, arancio) andando a diminuire le perdite di anidride carbonica dal sistema fotorespiratorio: aumento del tasso di produzione della superficie fogliare e diminuzione del tasso di traspirazione [32].

Uno degli usi principali della zeolite in agricoltura è come ammendante: migliora, infatti, le caratteristiche del terreno favorendo l'adsorbimento, la disponibilità e la mobilità dei minerali presenti nel suolo, in particolare azoto (N), fosforo (P) e potas-

sio (K) [33, 34]. Questo effetto riduce la quantità e la frequenza necessaria delle concimazioni; studi dimostrano che l'impiego di zeoliti miscelate con fertilizzanti inorganici porta ad un notevole aumento di assorbimento da parte delle piante di N, P, K che, conseguentemente, conduce ad un miglioramento dell'efficienza di radici, foglie e fusto [34] (Fig. 4 e 5).

Dai composti azotati, come urea e solfato d'ammonio, e dai composti a base di potassio, come KCl, la zeolite assorbe  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  tra i vari cationi per rilasciarli successivamente in modo graduale ogni volta che la fonte di nutrimento diminuisce. L'utilizzo della zeolite ammendante ridurrà perciò significativamente l'utilizzo dei prodotti a base di microrganismi, trattenendo i nutrienti benefici nella zona delle radici [35]. Le zeoliti, grazie all'alta capacità di scambio cationico e alla capacità di attrazione di ioni con carica positiva, possono essere utilizzate per catturare i metalli pesanti quali: Cd, Pb, Cr, Zn, Cu ecc. [36] e, infine, grazie all'elevata porosità della loro struttura cristallina, sono in grado di trattenere le molecole di acqua fino al 60% del loro peso [37], andando ad aumentare il contenuto idrico del suolo [38]. Migliorano, infatti, l'efficienza di utilizzo dell'acqua aumentando la capacità di ritenzione idrica del suolo e rendendo disponibile alle coltivazioni l'acqua presente nel terreno [39, 40].

### Ruolo della zeolite in ambito zootecnico

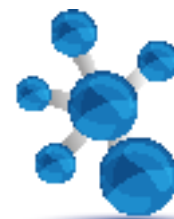
In questi ultimi anni, in campo zootecnico, vengono utilizzati diversi composti inorganici che pos-



Fig. 4 - Zeolite clinoptilolite granulometria 0,7-2 mm



Fig. 5 - Zeolite clinoptilolite granulometria 2-5 mm



sono essere incorporati nei mangimi o impiegati direttamente negli ambienti di allevamento; comprendono differenti tipi di argille che possono essere divise in due gruppi:

- fillosilicati (comprendenti le bentoniti, le caoliniti e le sepioliti), che hanno una struttura lamellare;
- tectosilicati (comprendenti le zeoliti), che possiedono una struttura tridimensionale.

Le zeoliti vengono impiegate in ambito zootecnico per la stabulazione degli animali da reddito in forma di regolare aggiunta ai tradizionali mangimi zootecnici.

In natura esistono ben 191 tipologie di zeolite differenti che trovano un vasto impiego nell'industria alimentare, farmaceutica, chimica e agricola.

La zeolite clinoptilolite, in particolare, risulta essere la più efficace, apportando benefici ed effetti decisamente significativi sia per la salute umana che veterinaria. Il minerale è anche in grado di sottrarre gli ioni ammonio dalle deiezioni, annullando quasi completamente gli odori e le esalazioni ammoniacali tipiche degli allevamenti intensivi. L'impiego come integratore nell'alimentazione ha dato, infine, benefici dimostrati nell'uomo e in alcuni allevamenti zootecnici [41].

Sperimentazione *in vivo* sull'utilizzo di zeoliti come additivo tecnologico hanno evidenziato [41]:

- un netto miglioramento dell'indice FEV (= aumento in peso /cibo ingerito escluso zeolite);
- un'importante riduzione del contenuto in azoto ammoniacale e fosforo dei liquami e, quindi, dell'emissione di cattivi odori e gas serra (ammoniaca e ossidi di azoto);
- una riduzione delle malattie e del tasso di mortalità tra gli animali;
- un aumento di batteri "utili" e diminuzione dei batteri "dannosi";
- un sostanziale aumento della struttura ossea.

Nei moderni allevamenti ittici intensivi e non a sistema chiuso ad alta intensità l'azoto ammoniacale rappresenta il principale rifiuto azotato, derivante dalla deiezione degli animali [42]. Grazie alla loro forte selettività di catturare l'ammoniaca, le zeoliti sono in grado di migliorare il benessere degli animali andando a ridurre la concentrazione ammoniacale prima che raggiunga il livello di tossicità per la fauna ittica [43]. Tale lavoro viene svolto in particolar modo dalle zeoliti clinoptilolite [44].

### Ruolo della zeolite nella depurazione dei reflui civili, zootecnici e industriali

La zeolite trova un largo consumo anche nella depurazione dei reflui civili, zootecnici e industriali: in particolar modo la zeolite per la filtrazione delle acque è una risorsa estremamente versatile. È possibile utilizzarla sia in forma pura come agente adsorbente, che in forma chimicamente modificata come filtrante selettivo. Grazie alle sue caratteristiche è in grado di assorbire metalli pesanti, il sodio dalle acque ad uso irriguo, nonché ridurre l'ammonio nelle acque ad uso potabile, di scarico urbano e dai depuratori biologici. Studi recenti hanno infatti dimostrato che la zeolite clinoptilolite è in grado di ottenere, dall'acqua di mare, una soluzione con un pH neutro e con basso livello di salinità, rendendo così l'acqua utilizzabile per le coltivazioni [45].

### Conclusioni

Nell'ottica di un'agricoltura attenta e sostenibile, intesa non soltanto come produzione ma anche come custode di un ecosistema, la zeolite può rappresentare per l'agricoltore lo strumento utile per risparmiare i fertilizzanti, ridurre i consumi idrici, migliorare il benessere animale e ridurre gli effetti inquinanti di un'agricoltura moderna. L'utilizzo della zeolite rappresenta una sfida da cogliere non soltanto per chi opera in pieno campo, ma anche per i settori specializzati come la zootecnia, l'acquacoltura e il floro-vivaismo.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Adhikari, R.C. Gowda *et al.*, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2020, **52**, 389.
- [2] B. Wang, C. Chu *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2020, **267**, 115411.
- [3] A. Peruzzi (a cura di), Strategie e macchine innovative per il controllo fisico della flora spontanea su pomodoro e cavolo coltivati nella bassa Valle del Serchio, I quaderni del Centro Enrico Avanzi dell'Università di Pisa, n. 10, 2010.
- [4] V. Salewski, W.M. Hochachka *et al.*, *Oecologia*, 2010, **162**, 247.
- [5] G.S. Malhi, M. Kaur *et al.*, *Sustainability*, 2021, **13**, 1318.
- [6] J.R. Porter, *Nature*, 2005, **436**, 174.
- [7] E. Cataldo, L. Salvi *et al.*, *Plant Physiol. Biochem.*, 2021, **164**, 247.

- [8] W.R. Cline, *Financ. Dev.*, 2008, **45**, 1.
- [9] K. Ramesh, D.D. Reddy, *Adv. Agron.*, 2011, **113**, 219.
- [10] A.C.C. Bernardi, J.C. Polidoro *et al.*, in 16<sup>th</sup> World congress of CIEC Technological Innovation For a Sustainable Tropical Agriculture, October 20-24, 2014, Rio de Janeiro, Brazil.
- [11] C. Sangeetha, P. Baskar, *Agricultural Reviews*, 2016, **37**, 101.
- [12] G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili *et al.*, Natural zeolites, Ellis Horwood Ltd., New York, USA, 1992, 295.
- [13] Z. Ghasemi, I. Sourinejad *et al.*, *Rev. Aquac.*, 2018, **10**, 75.
- [14] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 857.
- [15] S.A.A. Nakhli, M. Delkash *et al.*, *Water Air Soil Pollut.*, 2017, **228**, 1.
- [16] M. Mahesh, J. Thomas *et al.*, *IJCMAS*, 2018, **7**, 2912.
- [17] E. Polat, M. Karaca *et al.*, *J. Fruit Orn.*, 2004, **12**, 183.
- [18] Y. Lee, T. Vogt *et al.*, *Nature*, 2002, **420**, 485.
- [19] Zeolites in Catalysis: Properties and Applications, R.E. Morris, P. Nachtigall (Eds.), Royal Society of Chemistry, London, UK, 2017.
- [20] L.B. Sand, F.A. Mumpton, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, and Use, Pergamon Press, Inc., Elmsford, New York, USA, 1978.
- [21] J.M. Newsam, M.M. Treacy *et al.*, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.*, 1988, **420**, 375.
- [22] G. Blanchard, M. Maunaye *et al.*, *Water Res.*, 1984, **18**, 1501.
- [23] D.C. Freeman Jr, D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 799.
- [24] R.G. Gevorkyan, H.H. Sargsyan *et al.*, *Geochemistry*, 2002, **62**, 237.
- [25] A. Feliczak-Guzik, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **259**, 33.
- [26] I.P. Glisic, T.M. Milosevic, *Land and Degraded Development*, 2008, **20**, 33.
- [27] C.I. Rumbos, M. Sakka *et al.*, *J. Stored Prod. Res.*, 2016, **68**, 93.
- [28] G.D. Floros, A.I. Kokkari *et al.*, *J. Econ. Entomol.*, 2018, **111**, 482.
- [29] C. De Smedt, E. Someus *et al.*, *Pest. Manag. Sci.*, 2015, **71**, 1355.
- [30] F. Calzarano, G. Valentini *et al.*, *Phytopathol. Mediterr.*, 2019, **58**, 307.
- [31] E.A. Ainsworth, A. Rogers, *Plant Cell Environ.*, 2007, **30**, 258.
- [32] S.P. Long, E.A. Ainsworth *et al.*, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2004, **55**, 591.
- [33] Z. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **61**, 181.
- [34] O.H. Ahmed, G. Sumalatha *et al.*, *Int. J. Phys. Sci.*, 2010, **5**, 2393.
- [35] M. Kralova, A. Hrozinkova *et al.*, Synthetic and Natural Zeolites Affecting the Physicochemical Soil Properties, Rostlinna Vyroba-UZPI, Praha, Czech Republic, 1994.
- [36] P. Kumar, P.D. Jadhav *et al.*, *Curr. Sci.*, 2007, 512.
- [37] E. Cataldo, L. Salvi *et al.*, *Agronomy*, 2021, **11**, 1547.
- [38] S.A.A. Nakhli, M. Delkash *et al.*, *Water Air Soil Pollut.*, 2017, **228**, 1.
- [39] H. Xiubin, H. Zhanbin, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2001, **34**, 45.
- [40] M. Gholamhoseini, A. Ghalavand *et al.*, *Soil Tillage Res.*, 2013, **126**, 193.
- [41] F. Di Ianni, I. Pelizzone *et al.*, *AIVPA Journal - Italian journal of companion animal practice*, 2015, **1**, 20.
- [42] D. Bergero, M. Boccignone *et al.*, *Aquac. Res.*, 1994, **25**, 813.
- [43] Z. Ghasemi, I. Sourinejad *et al.*, *Rev. Aquac.*, 2018, **10**, 75.
- [44] M.A.S.D. Barros, A.S. Zola *et al.*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2003, **20**, 413.
- [45] W. Takaaki, *International Journal of GEOMATE*, 2019, **56**, 21.

### Zeolite: Yesterday's Mineral, Tomorrow's Resource

The zeolite is a hydrate crystalline aluminium silicate which has particular and innovative physicochemical properties. In the last years agriculture has been forced to face many hydric deficiencies, heavy metal pollution both in the ground and in the waters, lack of comfort inside the farms; these difficulties can also be managed with zeolite. The properties of this mineral, indeed, are particularly suitable and are largely used in a modern agriculture attentive to the environment.



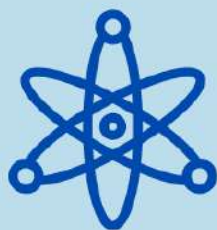
# THE SAFER THE BETTER

## Regulatory Affairs Services

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



**CHEMICAL**



**PHARMA**



**FOOD**



**MEDICAL  
DEVICES**



## Chemsafe srl

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

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

Tel.: +39 0125 538888

E-mail: [chemsafe@chemsafe-consulting.com](mailto:chemsafe@chemsafe-consulting.com)



Marco Bellezza, Gerardo Biricotti, Irene Cavallini,  
 Francesco Criscitiello, Elena Menicagli, Claudio Traversi  
 Laviosa Chimica Mineraria Srl  
 Livorno  
 elena.menicagli@laviosa.com

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.2.22>

## LA BENTONITE NELLA NOSTRA VITA QUOTIDIANA

**Laviosa Chimica Mineraria, azienda familiare da quattro generazioni, è una delle principali aziende nel mondo attive in ricerca, estrazione, lavorazione e commercializzazione di bentonite. Con i suoi nove stabilimenti produttivi dislocati in Italia, Francia, Spagna, Turchia, India e Cina, è attiva e presente sui mercati a livello mondiale. La particolare struttura e la composizione chimica sono responsabili delle molteplici caratteristiche della bentonite che, grazie a questo, è protagonista in molti aspetti della nostra vita quotidiana perché impiegata in molteplici settori industriali: pitture e plastiche, tecnologie di impermeabilizzazione, ingegneria civile, perforazioni e tunnel, lettieri per gatti, fonderia, detergenza, cosmetica, mangimistica, bevande, trattamento acque e altre applicazioni.**



La bentonite nella vita quotidiana: 1) lettieri per animali domestici, 2) mangimistica animale, 3) agricoltura, 4) costruzioni e impermeabilizzazione, 5) cosmetica, 6) enologia, 7) coating, 8) nanocompositi

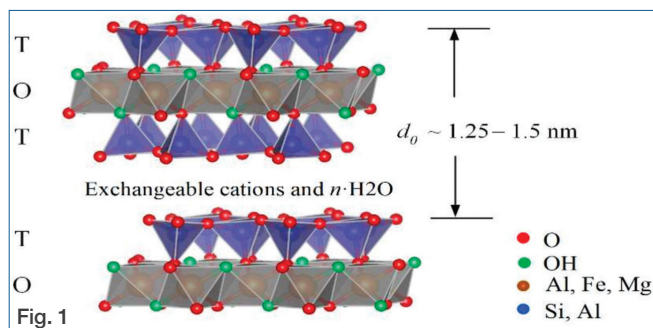
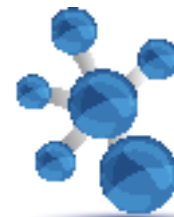
Il termine bentonite è stato usato per la prima volta per un'argilla plastica rinvenuta intorno al 1890 nei pressi della località di Fort Benton, nel Montana. Tuttavia, le proprietà uniche della bentonite erano già conosciute e sfruttate almeno 2500 anni fa nell'antica Grecia e a Cipro: intorno al 400 a.C., la bentonite proveniente dall'isola greca di Kimolos era già

ampiamente utilizzata in tutto il Mediterraneo per pulire la lana, come componente del sapone e come medicinale, come ben documentato da Aristofane; in epoca romana la si utilizzava per la follatura dei tessuti (da cui il termine Terra da Follone, o quello inglese *Fuller Earth* usato tuttora quale sinonimo di bentonite in Gran Bretagna); con pratiche simili, i nativi americani usavano la bentonite per pulire le pelli degli animali e, più tardi, i primi coloni americani la usavano per pulire i vestiti e come grasso per i carri durante l'emigrazione verso ovest [1].

Fino alla fine del XIX secolo, la bentonite sembra quindi essere stata utilizzata principalmente per scopi di pulizia e medicina, in piccole

quantità. È nel corso del XX secolo che i suoi usi, così come il volume estratto e consumato, sono aumentati esponenzialmente.

Oggi, con il termine bentonite si intende qualsiasi roccia argillosa che sia composta principalmente da un minerale argilloso della famiglia della smectite e le cui proprietà dipendano direttamente da quelle



di questo minerale. Quarzo, opal, feldspati, calcite, biotite, gesso e zeolite, nonché altri minerali argillosi quali caolinite, illite e minerali argillosi a strati misti, sono spesso presenti come minerali accessori.

Il più importante e più comune minerale della famiglia della smectite è la montmorillonite. Altri minerali del gruppo sono la beidellite, la nontronite, la saponite e l'hectorite.

Le smectiti sono fillosilicati idrati, costituiti da un reticolo T-O-T (due tetraedri ed un ottaedro) che formano uno strato 2:1. A causa di sostituzioni isomorfe nelle posizioni ottaedriche e tetraedriche, si crea una carica negativa che viene compensata da cationi scambiabili (principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ).

La struttura, la composizione chimica, il tipo di catione scambiabile e le piccole dimensioni dei cristalli sono i responsabili delle molteplici caratteristiche della bentonite, tra cui la superficie chimicamente attiva, l'elevata capacità di scambio cationico, il rigonfiamento, la capacità di modificare fortemente il comportamento dei liquidi, la possibilità di reagire con composti organici ed inorganici.

In funzione del tipo di catione scambiabile dominante, la bentonite può essere definita come calcica o sodica. Le due varietà presentano proprietà marcatamente diverse e quindi diversi usi industriali: la bentonite sodica è caratterizzata dalla sua capacità di assorbire grandi quantità di acqua, rigonfiare varie volte il proprio volume e formare sospensioni tissotropiche viscosi; la bentonite calcica, al contrario, è caratterizzata da inferiore capacità di assorbimento d'acqua e nulla o quasi capacità di rigonfiamento. Attraverso un processo di attivazione alcalina è altresì possibile trasformare le bentoniti calciche in bentoniti sodiche attivate (Fig. 1).

Ma la bentonite è davvero così presente nella nostra vita quotidiana?

## Lettiere per animali domestici

Sia le bentoniti calciche che quelle sodiche (naturali o attivate) sono da sempre utilizzate quali componenti di lettiere per gatti. La bentonite viene essiccata, frantumata e opportunamente vagliata per ottenere il prodotto finito. Le bentoniti calciche sono utilizzate nella produzione di lettiere assorbenti, per la capacità di assorbire liquidi e odori mentre le bentoniti sodiche sono utilizzate nella produzione di lettiere agglomeranti per la loro capacità di rigonfiare al contatto con le deiezioni, formando un *clumping*, o palla, facilmente rimovibile.

## Mangimistica animale

Le micotossine sono metaboliti fungini, tossici per vertebrati e altri gruppi di animali anche a basse concentrazioni e spesso si ritrovano contemporaneamente nelle derrate a causa delle condizioni ambientali e del substrato. Una delle strategie per ridurre l'esposizione alle micotossine consiste nel diminuire la loro biodisponibilità includendo nei mangimi dei materiali inerti, indigeribili e con attività adsorbente [2-4].

La bentonite agisce come enterosorbente che lega in maniera molto forte e selettivamente le aflatossine nel tratto gastrointestinale degli animali, diminuendo la loro biodisponibilità e la tossicità associata, evitando così immunodepressione, calo della fertilità, ridotta digestione e, quindi, un calo produttivo. Le bentoniti come agenti adsorbenti sono utilizzate come componenti dei mangimi (additivi tecnologici) oppure per prevenire il cracking e per migliorare le proprietà tecnologiche dei mangimi per animali (Fig. 2).

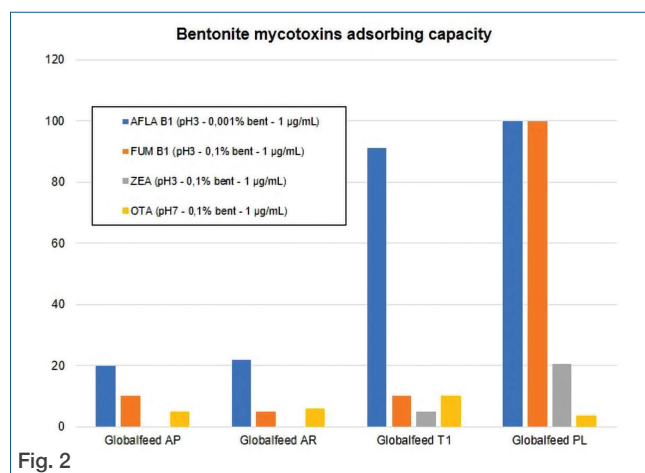


Fig. 2

## Agricoltura

La bentonite, grazie alle sue numerose proprietà, viene impiegata nell'ambito agricolo [5], tal quale come corroborante delle difese naturali delle piante, o miscelata ad altre sostanze, lavorando in sinergia con esse. Viene usata, ad esempio, come agente di supporto (*carrier*) per altri principi attivi oppure come agente aggregante per la granulazione di fertilizzanti e fitofarmaci. In presenza di acqua e/o umidità, la bentonite tende ad adsorbirla, evitando quindi le numerose problematiche legate all'eccesso idrico che porterebbe a fisiopatie e malattie fungine, quindi, ad una minore resa produttiva. Grazie alla capacità di espansione dovuta all'adsorbimento dell'acqua, i prodotti a base di bentonite vengono utilizzati anche come cicatrizzanti e protettori di frutti e bacche, protegge quindi efficacemente gli acini dell'uva dall'insediamento di *Botrytis cinerea* e altri patogeni fungini e batterici. Inoltre, le bentoniti chiare sono efficaci nel riflettere i raggi solari, evitando ustioni fogliari. Limita l'attacco delle drupe dell'ulivo da parte di *Bactrocera oleae*. Se integrata in un suolo agricolo sabbioso, la bentonite ne regola la permeabilità evitando un eccessivo dilavamento e può essere efficacemente impiegata anche per correggere il pH in suoli acidi.

## Costruzioni e impermeabilizzazione

Nella realizzazione di opere di ingegneria civile, durante le varie fasi di scavo, la bentonite rappresenta un elemento indispensabile per l'esecuzione di tali lavori. L'utilizzo dei fanghi bentonitici, base acqua, risulta funzionale nelle perforazioni di: pozzi di petrolio, pozzi di gas naturale, pozzi d'acqua, esplorazione mineraria, fondazioni e tunnelling. Per queste opere, la fase di scavo, deve essere condotta con supporto di fango bentonitico, il quale ha la funzione di rimuovere i detriti scavati tramite circolazione, sostegno delle pareti di scavo, sigillatura delle formazioni di terreno permeabile, mantenimento della stabilità delle pareti dello scavo, raffreddamento utensili da scavo e loro lubrificazione. La bentonite è presente anche in alcune specifiche malte da iniezione nel suolo atte a formare diaframmi plastici e malte da riempimento sonde geotermiche bassa entalpia.

Si trova, inoltre, nei geocomposti bentonitici come

le geomembrane, prodotti impermeabilizzanti, utilizzati come isolanti per le discariche o per impermeabilizzare i fondi di bacini e laghi artificiali.

## Cosmetica

La bentonite è utilizzata in molte formulazioni cosmetiche per aumentare l'effetto idratante di un cosmetico trattenendo molta acqua e aiutando a mantenere la pelle idratata e confortevole per lunghe ore senza le sensazioni appiccicose, date dalle materie prime a base di olio [6-11].

Grazie alla struttura lamellare la bentonite conferisce piacevole setosità al tatto, molto diversa da quella associata alla maggior parte di cellulosa, polimeri ed addensanti a base di polisaccaridi.

La bentonite è ingrediente principale nella peloidocosmesi, ovvero la sinergia tra l'idrococosmesi e le componenti argillose dei peloidi minerali.

La bentonite agisce principalmente come agente di conservazione e trasferimento del calore e come veicolo che facilita la liberazione controllata e l'azione duratura dei principi attivi che si fissano tra le lamelle di argilla durante la preparazione del peloide.

## Enologia

Nella produzione di vino bianco, la bentonite, sotto forma di polvere oppure di granulare, viene utilizzata in aggiunta con acqua per la formazione di un gel che serve per chiarificare il vino e per dare stabilità proteica [12, 13].

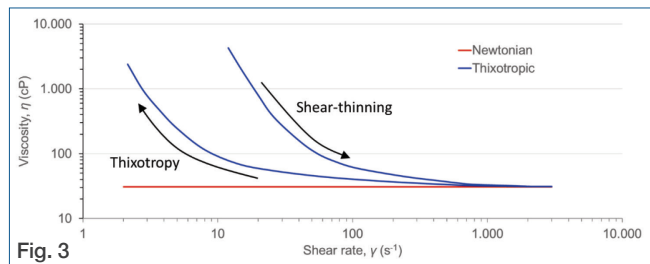
La stabilizzazione proteica è forse la fase più delicata nella chiarifica di un vino bianco in quanto si va ad effettuare una pulizia dal vino delle proteine che potrebbero dare degli intorbidimenti.

Le proteine hanno carica elettrica positiva al pH del vino e quindi per eliminarle serve qualcosa con carica elettrica negativa: la bentonite, una volta rigonfiata in acqua o in vino, assume una carica superficiale negativa e si lega alle proteine del vino permettendone la rimozione.

La bentonite miscelata con acqua crea una massa gelatinosa che, immessa nel vino, è capace di legare a sé le sostanze da eliminare formando dei flocculi che si depositano sul fondo.

Un ulteriore uso della bentonite è quello durante il tiraggio per la preparazione di un vino spumante con metodo classico; piccole dosi di bentonite vengono aggiunte alla *liqueur* per far sì che i lieviti





non aderiscano alla parete della bottiglia. La bentonite viene inoltre utilizzata per la chiarifica dei succhi di frutta trasparenti, quali succhi di mela, di mirtillo, di lampone ecc. e, grazie alla granulometria ultrafine, viene utilizzata negli impianti di ultrafiltrazione.

### Coating

La bentonite trova un largo impiego, grazie alla sua particolare reologia, anche nel settore delle vernici e della produzione di compositi e nanocompositi [14-16].

Le dispersioni di questo minerale presentano un comportamento tixotropico, in grado cioè di abbassare la propria viscosità all'aumentare della forza di taglio impartita e di rialzarla quasi ai valori iniziali una volta che tale forza viene rimossa, come si può evincere dal grafico di Fig. 3.

La bentonite calcica viene resa maggiormente tixotropica attraverso un processo di attivazione, cioè della sostituzione meccanica degli ioni calcio nello spazio interlamellare con quelli sodio, più solvabili rispetto ai primi, che riescono quindi a favorire l'essfoliazione e la formazione di strutture tridimensionali. Tali strutture sono, infatti, responsabili dell'aumento di viscosità in stato di quiete, mentre il loro disfacimento porta all'abbassamento di questa proprietà durante l'agitazione. Nel settore del coating questo si riflette in una miglior lavorabilità delle vernici in fase di produzione e in un miglioramento della loro resistenza alla sedimentazione.

Nel settore dell'edilizia i prodotti a base di bentonite attivata sono in grado di agire come ispessenti, aggiungendo però una migliore lavorabilità e facilità di applicazione rispetto ad ispessenti comuni come la cellulosa.

Le proprietà reologiche, che sono valide per la bentonite in fase acquosa, possono essere trasferite in fase organica? Certamente sì e si sfrutta una reazione di scambio ionico a tal proposito. Gli

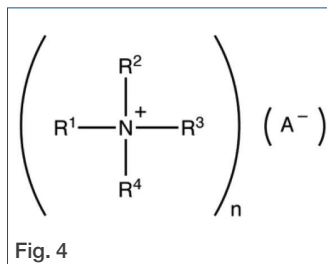


Fig. 4

ioni sodio, presenti negli spazi interlamellari possono essere scambiati con altre specie cationiche come i sali quaternari di ammonio in grado di compatibilizzare il minerale con

qualsiasi solvente a seconda della struttura chimica del sale organico (Fig. 4).

Le vernici al solvente beneficiano della presenza di questi composti, detti *organoclay*, nella stessa misura di quelle all'acqua. Viene cioè migliorata la loro lavorabilità, la sedimentazione viene rallentata, ma anche l'applicazione viene facilitata. La forza di taglio necessaria ad abbattere la viscosità può anche essere impartita da un pennello che scorre su una superficie rendendo il prodotto stendibile e, una volta rimosso il pennello, la viscosità del prodotto applicato aumenterà di nuovo evitando colature.

### Nanocompositi

Una delle applicazioni più recenti delle nanoargille è senz'altro quella relativa alla produzione di compositi e nanocompositi [17].

Riuscire ad essfoliare i singoli foglietti, nanomateriali 2D, in una matrice polimerica riesce a garantire proprietà barriera (Fig. 5) e ad aumentare notevolmente le proprietà antifiama (Fig. 6) del manufatto finale, utilizzando percentuali di aggiunta molto basse (1-2% al massimo). L'intercalazione meccanica è la più utilizzata industrialmente con questo

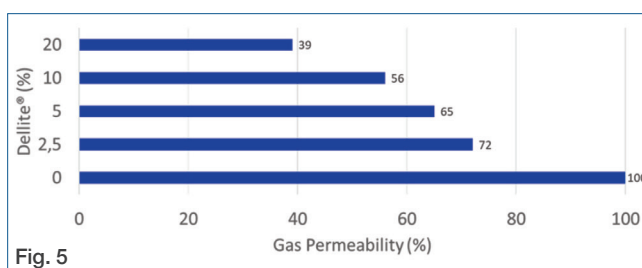


Fig. 5

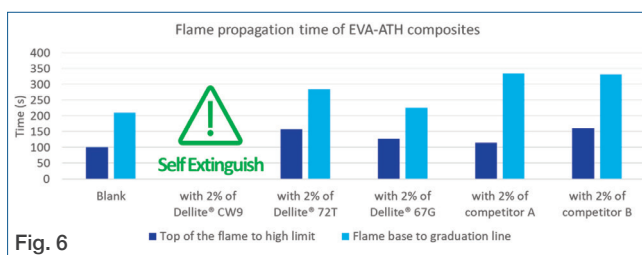


Fig. 6

tipo di materiali, soprattutto nella produzione di rivestimenti per cavi elettrici a base di EVA e poliolefine, ad esempio.

## Terre di formatura di fonderia

La bentonite ricopre un ruolo centrale nel processo produttivo delle fusioni/getti (motori di autoveicoli, dischi freno, pompe, artistica ecc.) con il metodo della 'formatura a verde', essendo il legante inorganico argilloso che permette di tenere insieme la sabbia silicea durante tale processo.

La terra da formatura, ottenuta mescolando bentonite, sabbia silicea e acqua, viene messa all'interno di contenitori specifici, detti staffe, e in questi verrà colato il metallo liquido per creare getti di varie forme e dimensioni.

La bentonite darà un'elevata resistenza meccanica alla terra (coesione) quando verrà sottoposta a stress a causa delle elevate temperature del metallo con cui entra in contatto. Darà, inoltre, una buona plasticità alla terra a verde, consentendone un ottimale adattamento alle forme del modello. Inoltre, grazie alle sue proprietà colloidali (rigonfiamento e limite di liquidità), permetterà alla terra di rimanere con la giusta umidità durante tutto il processo che precede la fase di colata del metallo.

Queste sono alcune delle applicazioni della bentonite che quotidianamente possiamo trovare intorno a noi. Ovviamente la ricerca e lo sviluppo di nuove applicazioni industriali è sempre attivo e il focus dei prossimi anni sarà la sostenibilità, con particolare attenzione alle acque e all'energia, perché la bentonite, grazie alle sue peculiari proprietà, rimane un prodotto naturale molto versatile che continuerà a sorprenderci.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Novelli, *La Chimica e l'Industria*, 1983, **65**(2), 102.
- [2] V. D'Ascanio, D. Greco *et al.*, *Applied Clay Science*, 2019, **181**, 105209.
- [3] Y. Li, G. Tian *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, 2018, **163**, 299.
- [4] P. Vila-Donat, S. Marín *et al.*, *Food Chem. Toxicol.*, 2018, **114**, 246.
- [5] D.R. Teshaeva, R.G. Yomgirovna, International Conference on Innovations in Applied Sciences, Education and Humanities, Barcelona (ES), 2023, pag. 9-14, <https://conferencea.org>
- [6] M. Centini, M.R. Tredici *et al.*, *International Journal of Cosmetic Science*, 2015, **37**, 339.
- [7] F. Veniale, A. Bettero *et al.*, *Applied Clay Science*, 2007, **36**, 141.
- [8] F. Tateo, C. Agnini *et al.*, *Applied Clay Science*, 2010, **50**(4), 503.
- [9] M.I. Carretero, *Applied Clay Science*, 2003, **21**, 155.
- [10] S.H. Emami-Razavi, N. Esmaeili *et al.*, *Acta Med. Iran.*, 2006, **44**, 235.
- [11] A. López-Galindo, C. Viseras, *Applied Clay Science*, 2007, **36**(1-3), 51.
- [12] X. Sun, C. Li Chun *et al.*, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, **15**(5), 632.
- [13] K.F. Pocock, F.N. Salazar, E.J. Waters, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2011, **17**, 280.
- [14] H.H. Murray, in H.H. Murray (Ed.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2007, Vol. 2, pag. 180.
- [15] E.J.M. Hensen, B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12664.
- [16] J.L. McAtte Jr., *Baroid The American Mineralogist*, 1959, **44**(Nov.-Dec.), 1230.
- [17] E. Passaglia, M. Bertoldo *et al.*, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 1296

## Bentonite Clay in our Daily Life

Laviosa Chimica Mineraria, a family business for four generations, is one of the leading companies in the world active in the research, extraction, processing and marketing of bentonite. It has nine production plants located in Italy, France, Spain, Turkey, India and China, it is active and present on the world markets. The particular structure and chemical composition is responsible of the many characteristics of bentonite and thanks to these characteristics, bentonite is present in many aspects of our daily life because it is used in many industries: paints and plastics, waterproofing technologies, civil engineering, perforations and tunnels, cat litter, foundry, detergent, cosmetics, food, beverages, water treatment and other applications.



# RESIDUI MINERARI DI OSSIDI E ARGILLE

***Le diverse problematiche legate allo stoccaggio convenzionale dei rifiuti minerari nei bacini di decantazione richiedono un approccio più attento all'ambiente. In questo articolo, vengono presentate possibili applicazioni degli scarti minerari come materiali da costruzione, recupero di precursori chimici e loro conversione in nanomateriali per l'accumulo di energia e il risanamento ambientale.***

La crescita delle moderne tecnologie legate alla Green Economy (dall'industria elettronica, all'energetica ed ai trasporti), richiede un enorme uso di risorse minerarie e, allo stesso tempo, induce l'industria estrattiva mineraria a generare alte quantità di RAE (rifiuti da attività estrattiva) che hanno un forte impatto ambientale. Dal 2008, per limitare la dipendenza da materie prime provenienti da Paesi extra-comunitari, l'Unione Europea ha intrapreso un'azione volta all'approvvigionamento sostenibile delle materie prime non destinate alla produzione energetica o agricola (Raw Materials Initiative). Inoltre, viste le limitazioni al trasferimento dei materiali in epoca post-COVID, sta diventando sempre più necessario il riutilizzo di scarti produttivi in un'ottica di economia circolare rigenerativa [1]. L'Italia ha una lunga storia mineraria, con 3015 siti in attività nel periodo compreso tra il 1870 ed il 2018. Di questi, 794 siti riguardano l'estrazione di minerali metalliferi, diffusi soprattutto nelle Alpi, Toscana, Calabria e Sardegna [2]. Nel corso dello sfruttamento estrattivo di questi siti, però, è sempre stata prestata scarsa attenzione alla prevenzione e al contenimento dell'impatto ambientale, sia *in operam* sia *post operam*, con abbandono di ingenti quantitativi di scarti minerari. Questi siti dismessi, sebbene attualmente spesso attenzionati anche per scopi museali, costituiscono quindi delle "bombe ecologiche" a causa di:

1. dispersione nell'ambiente di metalli pesanti, diffusi per via aerea e, soprattutto, per via chimica tramite il circuito delle acque superficiali e sot-

terranee (drenaggio acido), non solo negli impianti operativi ma anche in quelli già dismessi. Infatti, elevati quantitativi di metalli pesanti sono contenuti nei bacini di decantazione dei fanghi di laveria, dove il materiale estratto veniva frantumato, macinato e flottato in acqua o in acidi per la separazione dei metalli [3];

2. possibile rilascio di fanghi contaminati a causa di perdite o crollo delle strutture di contenimento (vedi catastrofe del 19 luglio 1985 in Val di Stava) [4];
3. operazioni scriteriate e illecite che causano squilibri idrogeologici: per es. nelle Miniere di Campiano (GR) gli scarti di lavorazione e ceneri ematitiche Nuova Solmine sono state illegalmente utilizzate per colmare vuoti di miniera. Le acque di miniera sono fuoriuscite nel fiume Merse con un importante afflusso di metalli pesanti.

Questi scarti possiedono però un notevole valore aggiunto, perché spesso contengono elementi chimici che, al tempo dell'estrazione, non erano ricercati o il cui sfruttamento era considerato antieconomico. Tentativi di riutilizzare residui inquinanti dell'industria estrattiva mineraria per la produzione di nanomateriali ad alto valore aggiunto si sono focalizzati nel corso degli anni su:

- produzione di nanomateriali a partire da residui del trattamento fisico o chimico (fango rosso derivante dal processo Bayer) della bauxite (fonte di Al e Fe) mediante trattamenti idrotermali da utilizzare nella sintesi di idrossidi lamellari doppi (anche note come argille anioniche) ed eventualmente zeoliti [5, 6];

- rivalorizzazione del caolino tramite disidratazione e formazione di metacaolino, che è un noto precursore per la sintesi idrotermale delle zeoliti [7, 8];
- riutilizzo dei residui dell'estrazione dei minerali di manganese. Tale approccio è stato utilizzato solo sporadicamente, e solo in alcuni casi specifici (regione amazzonica brasiliana), per la sintesi di nanomateriali, quali ossidi di manganese ottaedrici a struttura lamellare e a tunnel (setacci molecolari ottaedrici) [9, 10].

Finora, anche nei casi elencati, spesso gli studi sono stati limitati alla sola sintesi e caratterizzazione dei materiali ottenuti, ma è sempre più stringente la necessità di valide proposte di sviluppo di alternative sostenibili tese a recupero e riutilizzo degli scarti di estrazione mineraria, utilizzandoli tal quali o dopo minimi trattamenti chimici, così da ridurre l'impatto ambientale, e come materie prime (precursori) per la produzione di nanomateriali. Di seguito sono forniti alcuni esempi di riutilizzo di scarti derivanti da processi di concentrazione e arricchimento (lavaggio, comminuzione, separazione elettrostatica e magnetica, flottazione) di minerali metalliferi e non, messi in opera al fine di separare la componente mineraria di interesse dalla ganga. Circa il 90% dell'estrazione e raffinazione di minerali di manganese alimenta l'industria dell'acciaio e delle leghe metalliche e la grande disponibilità di minerali di manganese del tipo "high-grade" (contenuto di manganese che raggiunge anche l'85%) provenienti dal Sudafrica ha portato all'utilizzo di processi pirometallurgici (al posto di raffinazioni idro-metallurgiche) anche nella produzione di sali di manganese dedicati alle applicazioni più disparate (accumulo elettrochimico, fertilizzanti, additivi alimentari, composti per la raffinazione dell'uranio, etc.) [11]. Negli ultimi decenni però, la crescente domanda di solfato e ossidi di manganese per l'industria delle batterie sta aumentando l'importanza del recupero del manganese da fonti "low-grade" quali noduli di manganese dal fondo degli oceani, fonti secondarie (bromuro di cobalto e manganese utilizzato come catalizzatore nell'industria petrolifera, accumulatori al litio esausti, etc.) e non ultimo gli scarti di estrazione mineraria [12]. Si stima, inoltre, che durante l'estrazione, il trasporto e la concentrazione (macinazione, selezione granu-

lomtrica, separazione per gravità, arricchimento mediante metodo *sink-and-float* in un mezzo liquido ad alta densità quale una sospensione acquosa di ferro-silicio o barite) circa il 30% dei minerali ad alto contenuto di manganese siano trasformati in scarto e scaricati in bacini di decantazione.

Un interessante esempio di rivalorizzazione in tal senso riguarda i residui di estrazione provenienti dalla regione brasiliana del Carajas (Amazzonia) che sono caratterizzati da un contenuto relativamente alto di Mn (fino al 40%) e di specie di ossidi di manganese non stechiometriche/idrate con strutture a tunnel (criptomelano e todorokite), lamellari (birnessite), o intercresciute (nsutite) che vengono intrappolate nella ganga di caolinite durante la separazione *sink-and-float*. Queste proprietà hanno consentito il riutilizzo di tale scarto come *filler per bitumi* al fine di migliorare le caratteristiche di resistenza meccanica e invecchiamento degli asfalti. La bassa densità del residuo, risultata comparabile a quella di riempitivi standard per il bitume, come il carbonato di calcio, e la presenza di specie idrofiliche quali ossidi di manganese, gibbsite, goethite e la stessa caolinite favoriscono l'interazione del filler (tramite gruppi -OH degli ossidi, idrossidi e ossi-idrossidi) con la componente polare del bitume (asfalteni e resine). Di conseguenza, ingenti quantitativi di scarto (fino al 10% in peso) sono stati inglobati nei bitumi senza alcun ulteriore trattamento e senza generare instabilità (agglomerazione o precipitazione) nella miscela. Inoltre, è stato dimostrato che l'aggiunta dello scarto di manganese ha migliorato tutti i parametri meccanici più importanti della miscela bituminosa quali componenti elastica ed inelastica del modulo complesso (viscoelasticità), parametro di ormaimento, temperatura di transizione da comportamento pseudoplastico a fluido [13].

Lo scarto di estrazione di manganese della regione amazzonica brasiliana si presta, inoltre, al recupero selettivo dell'Mn (separazione dal ferro) attraverso fusione alcalina e lisciviazione tesa all'ottenimento del manganato di potassio ( $K_2MnO_4$ ). La relativa inerzia chimica della caolinite a temperature relativamente basse (300 °C) durante la fusione consente di mantenere basso il quantitativo di  $AlO_2^-$  e  $SiO_4^{4-}$  nella soluzione di manganato da cui si può precipitare  $MnO_2$  (generalmente non stechiometrico).

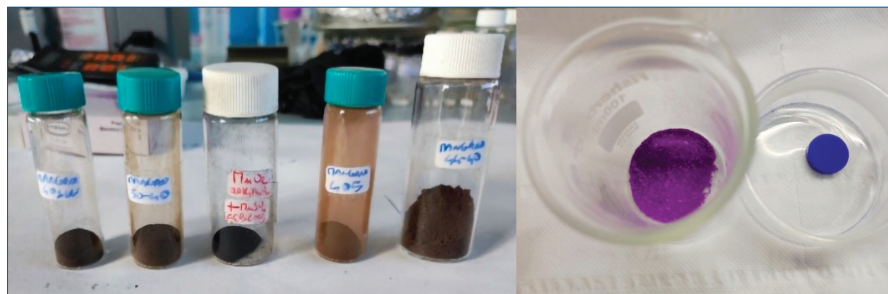
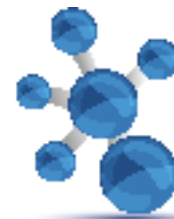


Fig. 1 - Sinistra: differenti ossidi di manganese ottenuti per riduzione del manganato di potassio ottenuto dai residui di estrazione mineraria provenienti dal nord del Brasile. Destra: pigmenti contenenti Mn(III) ricavati da scarto di estrazione minerario della foresta amazzonica: "Manganese violetto" ( $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ ) e "YInMn blue" ( $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ). Il colore blu brillante (talvolta commercializzato con il nome di "Bluetiful" si ottiene per  $x=0,1$ )

trico e idrato) sia per disproporzione sia per riduzione con acqua ossigenata, alcoli, zuccheri o sali di manganese (II) [14]. Variando opportunamente le condizioni sperimentali (temperatura, tempo di invecchiamento del precipitato e concentrazione reagenti), il tipo di riducente od il pH finale della disproporzione è possibile ottenere diverse tipologie di ossidi che vanno da un materiale quasi-amorfo ad alto grado di idratazione con struttura del tipo  $\delta\text{-MnO}_2$  (tipo "Permanox", ottenuti come sottoprodotti dell'industria della saccarina e un tempo utilizzati come depolarizzanti nelle pile zinco-carbone e alcaline [15]) a composti più cristallini contenenti pirolosite e nsutite (Fig. 1, riquadro a sinistra).

Tali ossidi sono attualmente in fase di studio per un loro potenziale impiego come materiali attivi in dispositivi elettrochimici quali *batterie ricaricabili e supercondensatori*. Il residuo derivante dalla fusione alcalina dello scarto di estrazione di manganese, invece, potrebbe trovare applicazione come adsorbente di inquinanti allo stato gassoso e in soluzione acquosa, additivo di micronutrienti nella formulazione di fertilizzanti e materiale da costruzione grazie al suo contenuto di caolinite, ossidi di ferro e idrossidi di alluminio e minerali di manganese.

Gli ossidi di manganese ottenuti dal recupero del residuo di estrazione minerario possono anche essere utilizzati come intermedi nella sintesi di pigmenti a base di  $\text{Mn}^{3+}$  (Fig. 1, riquadro di destra) come il "manganese violetto" (pirofosfato di ammonio e manganese) o il YInMn Blue ( $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ). Una possibile applicazione di questi pigmenti è nel settore *agritech*. Il manganese violetto può essere utilizzato come marcatore colorato di *fertilizzanti* e, inoltre, può al contempo liberare micro-(Mn) o ma-

cro-nutrienti (N, P) in formulazioni di fertilizzanti acide (per esempio con 2% di acido citrico). Il secondo pigmento, per via dell'alto valore di riflettanza (prossimo al 100%) nella regione del vicino infrarosso (800-2500 nm), ben si presta come materiale per la realizzazione di elementi costruttivi, inclusi serre di coltivazione in regioni particolarmente aride (per esempio Africa del nord o il Sertão brasiliano), per permettere

una migliore termoregolazione interna [16].

Inoltre, dal trattamento degli scarti di estrazione di manganese è possibile ottenere argille anioniche (Fig. 2) contenenti  $\text{Mn}^{2+}$  del tipo shigaite ( $\text{NaAl}_3(\text{Mn}^{2+})_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{18}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), un idrossido doppio lamellare ancora scarsamente caratterizzato. Il processo specifico, a basso costo, prevede la lisciviazione acida dello scarto al fine di liberare manganese divalente in soluzione acquosa, seguito da co-precipitazione (per aggiunta di solfato di alluminio in ambiente alcalino) [17]. Con una metodologia analoga è stata inoltre recentemente sintetizzata l'argilla anionica piroaurite (contenente ferro e alluminio come ioni trivalenti e magnesio come divalente) partendo dai residui di lavaggio della bau-

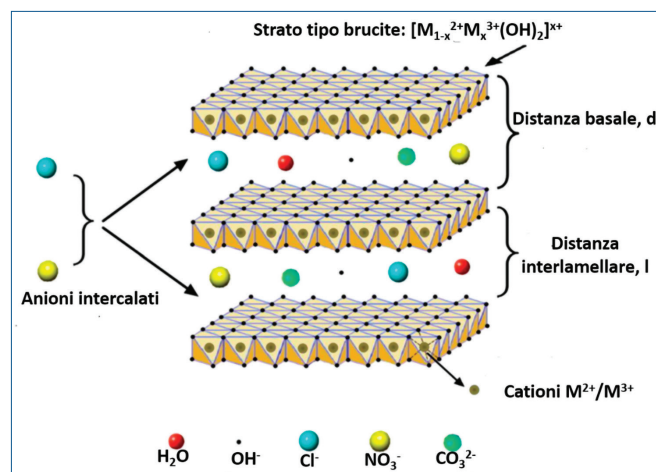


Fig. 2 - Rappresentazione della struttura degli idrossidi doppi lamellari basata sul modello della brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). A causa della loro struttura lamellare (tipo argilla) e delle proprietà di scambio ionico dovute all'inserzione di cationi trivalenti tali composti sono anche chiamati argille anioniche. Nonostante siano di origine prevalentemente sintetica, le argille anioniche si trovano anche in natura e la idrotalcite  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  è il minerale più diffuso della serie. Immagine adattata da [18]

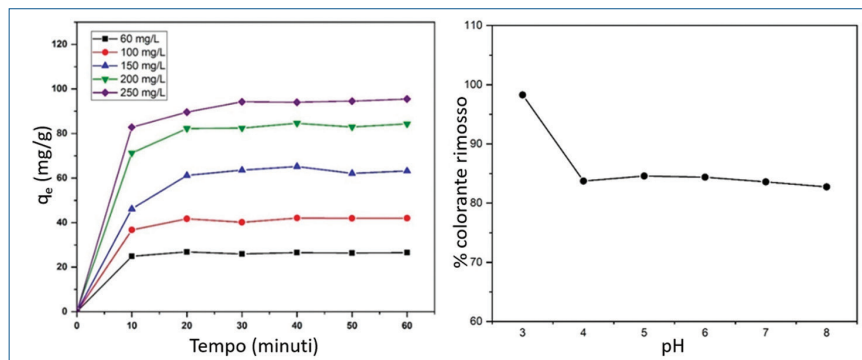


Fig. 3 - Sinistra: effetto del tempo di contatto e della concentrazione iniziale di colorante nell'adsorbimento dell'eritrosina B su piroaurite ottenuta a partire da residui di lavaggio della bauxite.  $q_e$  rappresenta la capacità di rimozione del colorante per grammo di adsorbente. Destra: effetto del pH della soluzione sulla percentuale di colorante adsorbito. Immagine adattata da [19]

xite (composizione approssimativa  $Fe_2O_3=23,46\%$  e  $Al_2O_3=31,26\%$ ). Il materiale risultante si è rivelato essere una fase singola ad elevata cristallinità con una distanza interlamellare di  $8,09 \text{ \AA}$  e una distanza tra i centri metallici (atomi di Mg, Fe o Al) tra ottaedri adiacenti pari a  $3,09 \text{ \AA}$ .

In virtù delle proprietà di scambio anionico degli idrossidi doppi lamellari derivanti dall'eccesso di carica positivo insito nella struttura brucitica sostituita con ioni trivalenti, tali argille possono trovare impiego come *materiale adsorbente per inquinanti organici in soluzioni acquose*. Pertanto, l'argilla anionica piroaurite ottenuta dagli scarti dell'arricchimento della bauxite è stata studiata in termini di capacità di rimozione del colorante alimentare eritrosina B (composto anionico) da soluzioni acquose (Fig. 3). Tale processo si è dimostrato particolarmente rapido (quantitativi rilevanti di colorante sono stati adsorbiti nei primi venti minuti di contatto) ed efficace (più 80% dell'eritrosina B è stata rimossa per un intervallo di pH tra 4 e 8). La rimozione è risultata essere basata essenzialmente su un meccanismo di adsorbimento superficiale (piuttosto che su di un'intercalazione vera e propria nella struttura lamellare) [19]. Quindi l'area superficiale specifica abbastanza elevata ( $81 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e l'alta mesoporosità (con una distribuzione delle dimensioni dei pori centrata a  $20,2 \text{ \AA}$ ) si sono dimostrati fattori cruciali nel favorire l'adsorbimento dell'eritrosina B.

Al fine di ovviare alle limitazioni degli adsorbenti di inquinanti in forma di polvere, specialmente in termini di recupero dello stesso dal mezzo acqua-

so, sono in corso studi sull'impiego, come *adsorbente* di coloranti, di residui di estrazione mineraria di *caolino*. Questo materiale deriva da una roccia composta per circa il 95-98% dal minerale caolinite ed è generalmente destinato all'industria della carta come riempitivo, sotto forma di "pastiglie" o cubi pressati (Fig. 4) e sinterizzati a temperature relativamente basse ( $800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), in modo da non pregiudicarne le caratteristiche di resistenza meccanica a causa delle transizioni allotropiche a carico

dell'ossido di zirconio presente nel residuo. Infatti, l'uso del caolino come riempitivo nell'industria della carta pone requisiti stringenti in termini di lucentezza, purezza e granulometria del minerale.

Durante i trattamenti di purificazione del caolino con metodi fisici e/o chimici si producono quindi ingenti quantitativi di scarto: a) scarto ad alto contenuto di quarzo (pari a circa il 10% della produzione totale) derivante dalla comminazione della roccia e dal setacciamento (dimensioni delle particelle superiori a  $44 \text{ }\mu\text{m}$ ) o comunque dai processi "a secco" di raffinazione della materia prima di partenza; b) residuo (pari a circa il 30% della produzione totale) originato dalla raffinazione umida del caolino. Quest'ultima tipologia di residuo viene generalmente impiegata per la sintesi di differenti tipi di zeoliti (A, P, cabasite) in ambiente alcalino e sotto condizioni idrotermali. Infatti l'alto contenuto di caolinite di tale residuo costituisce una fonte a

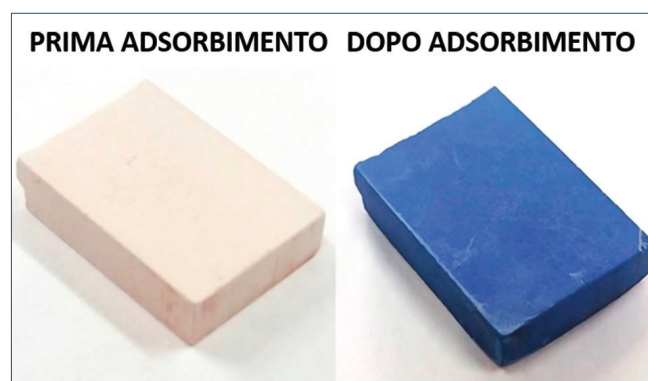
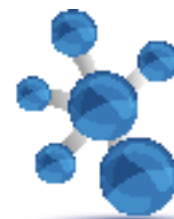


Fig. 4 - Residuo di estrazione mineraria di caolino (Vitória do Jari, Brasile), pressato e sinterizzato a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  prima e dopo l'adsorbimento del colorante blu di metilene



basso costo di allumina e silice, necessarie per la produzione di zeoliti sintetiche, che possono quindi essere impiegate in campo ambientale.

In conclusione, sono state presentate diverse strategie, nel contesto produttivo attuale mondiale, che illustrano la possibilità, per alcune specifiche tipologie di materiali, per il recupero di scarti di estrazione mineraria e il loro riutilizzo, per applicazioni che vanno dal recupero di metalli di importanza strategica (per esempio manganese, cobalto e nichel, necessari per implementare la transizione verso la mobilità elettrica), al miglioramento delle proprietà meccaniche di materiali compositi fino al risanamento ambientale. Tale pratica, ad oggi, è ancora scarsamente diffusa all'interno del territorio dell'Unione Europea e, in particolare, non esistono in Italia alternative allo stoccaggio in discariche e/o bacini di decantazione, sia per siti minerari attivi che per quelli abbandonati (o dismessi).

Attualmente, in Europa il maggiore progetto di recupero di scarti di estrazione mineraria si svolge presso il sito di Chvaletice (Repubblica Ceca), dove la ganga di estrazione della pirite abbandonata in un complesso minerario risalente ai tempi dell'Unione Sovietica contiene circa il 7-8% di manganese sotto forma di minerali carbonatici (rodocrosite e kutnohorite). Tale residuo viene trattato al fine di estrarre solfato di manganese e manganese elettrolitico come precursori di materiali per batterie al litio [20]. In linea di principio, le metodologie descritte in precedenza possono essere applicate anche a materiali provenienti da ex siti di estrazione italiani, come per esempio quelli del distretto della Val Gravaglia (Liguria), o le ex miniere di bauxite di Abruzzo, Puglia e Sardegna, al fine di valorizzare anche in Italia lo scarto dell'industria estrattiva mineraria, per applicazioni diverse dai riempitivi per l'edilizia.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Manifesto for a Resource Efficient Europe, European Commission. Retrieved 21 January 2013. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO\\_12\\_989](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_12_989)
- [2] ISPRA report sulle miniere in Italia, <https://www.isprambiente.gov.it/files2020/notizie/miniere.pdf>
- [3] K. Rambabu *et al.*, *Environmental Science*

- and Ecotechnology*, 2020, **2**, 100024.
- [4] I. Giordani *et al.*, Stava 1985 - Una documentazione, Centro di documentazione della "Fondazione Stava 1985", Curcu & Genovese, Trento, 2003, 96 pp.
- [5] C. Belviso *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **270**, 24.
- [6] M.V.P.O. Cunha *et al.*, *Cerâmica*, 2011, **57**, 85.
- [7] R. Menezes *et al.*, *Clay Minerals*, 2011, **52**, 83.
- [8] W.-R. Lim *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, **261**, 124230.
- [9] B.A.M. Figueira *et al.*, *Applied Clay Science*, 2013, **86**, 54.
- [10] B.A.M. Figueira *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **179**, 212.
- [11] A.H. Reidies *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, **16**, 123.
- [12] B. Liu *et al.*, *Minerals Engineering*, 2019, **131**, 286.
- [13] P. Calandra *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **614**, 277.
- [14] E. Narita, *et al.*, *Bulletin of Chemical Society Japan*, 1986, **53**, 525.
- [15] K.J. Euler *et al.*, *Journal of Power Sources*, 1979, **4**, 77.
- [16] L.F. Martins do Amaral *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2016, **28**, 1.
- [17] K.L. Marinho *et al.*, in *Industrial Waste: Characterization, Modification and Applications of Residues*, Herbert Pöllmann (Ed.), De Gruyter, Berlin, Boston, 2021, 541-552.
- [18] G. Arrabito, *et al.*, *Crystals*, 2019, **9**, 361.
- [19] R. Nascimento *et al.*, *Applied Clay Science*, 2022, **222**, 106482.
- [20] <https://www.mn25.ca/post/nr-2021-10>

### Oxide and Clay Mining Tailings

Sundry issues brought about by conventional storage of mining waste into tailings dams have been calling for more environmental-friendly solutions for the last few decades. Tailings application as fillers for construction materials, recovery of valuable chemical precursors and their conversion into nanomaterials for energy storage and environmental remediation are dealt with in the present paper.



# ENZIMI HI-TECH: IL FUTURO DEI BIOSENSORI

**L'attività di ricerca legata al 'Premio Giovane Ricercatore' 2022, assegnato dalla Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana, riguarda lo sviluppo di biosensori, con particolare riferimento agli studi che hanno portato all'individuazione di soluzioni innovative per il trasferimento elettronico diretto tra enzimi e superfici elettrodiche.**

La ricerca per la quale ho ricevuto il Premio 'Giovane Ricercatore' 2022 riguarda il lavoro svolto nell'ultimo decennio presso diverse istituzioni sia nazionali, quali l'Università degli Studi di Bari Aldo Moro e l'Università degli Studi di Roma 'La Sapienza', che internazionali, quali Lund University (Svezia), Åbo Akademi University (Finlandia) e Clarkson University (New York, USA). Il lavoro svolto in questi anni, si inserisce all'interno di un contesto di ricerca che va dagli aspetti concettuali verso l'applicazione tecnologica dei biosensori enzimatici. In particolare, ci siamo occupati dello sviluppo di nanomateriali e strategie innovative per l'immobilizzazione di enzimi su superfici elettrodiche al fine di ottenere biosensori *Point-of-Care* (PoC) basati sul *direct electron transfer* (DET). Quest'ultimo ha il vantaggio di poter minimizzare i potenziali interferenti analitici, massimizzare la sensibilità, la stabilità e la robustezza del metodo di analisi. Sono stati prodotti elettrodi modificati con nanomateriali carboniosi (es. nanotubi di carbonio e grafene) e metallici (es. nanoparticelle di oro o argento e oro altamente poroso) che hanno reso più efficienti i processi di immobilizzazione degli enzimi, aumentando sia la ricopertura superficiale ( $\sim 10^{12}$  molecole/cm<sup>2</sup>) che la velocità del trasferimento elettronico. L'aumento quantitativo di alcuni parametri chimico-fisici relativi all'interfacciamento enzima/elettrodo si traducono in un netto miglioramento delle figure di merito dei biosensori enzimatici con particolare riferimento alla sensibilità, robustezza, stabilità e riproducibilità.

La recente pandemia da Covid-19 ha evidenziato la necessità di sviluppare biosensori estremamente

sensibili e selettivi, affidabili e rapidi per consentire una diagnosi precoce di diverse malattie. L'altro aspetto importante riguarda il continuo monitoraggio di biomarker correlati a patologie croniche.

La ricerca nel campo dei sensori e biosensori ha avuto inizio a metà degli anni Cinquanta con l'elettrodo per la determinazione dell'O<sub>2</sub> disciolto nel sangue, sviluppato da Leland C. Clark Jr. (elettrodo di Clark). Successivamente, Clark e Lyons realizzarono il primo biosensore enzimatico presso il Children Hospital of Cincinnati partendo dall'immobilizzazione della glucosio ossidasi (GOx) all'interno di un sandwich di membrane idrofobiche che sono state depositate su un elettrodo di Clark in grado di misurare la variazione di ossigeno per effetto della reazione di ossidazione catalizzata dalla GOx. Successivamente, con l'introduzione degli elettrodi a stato solido, la ricerca è stata indirizzata verso lo sviluppo di nanomateriali cataliticamente attivi (es. nanoparticelle di Prussian Blue, mediatori elettrochimici a base di osmio o ferrocene) e strategie innovative per l'immobilizzazione di enzimi.

A questo punto, è necessario classificare i biosensori in quattro gruppi (Fig. 1): la prima generazione basata sul monitoraggio del consumo di O<sub>2</sub> o produzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (meccanismi di ossidazione/riduzione), la seconda generazione (gruppo A) basata su mediatori elettronici (es. polimeri a base di osmio, ferrocene ecc.) che trasportano gli elettroni da/verso l'elettrodo, la seconda generazione (gruppo B) basata su catalizzatori attivi verso l'ossidazione di nicotinammide adenina dinucleotide (NADH, forma ridotta) prodotto dalle ossidoreduttasi NAD dipendenti, e

A Paolo Bollella è stato assegnato Premio "Giovane Ricercatore" 2022 dalla Divisione di Chimica Analitica della SCI.



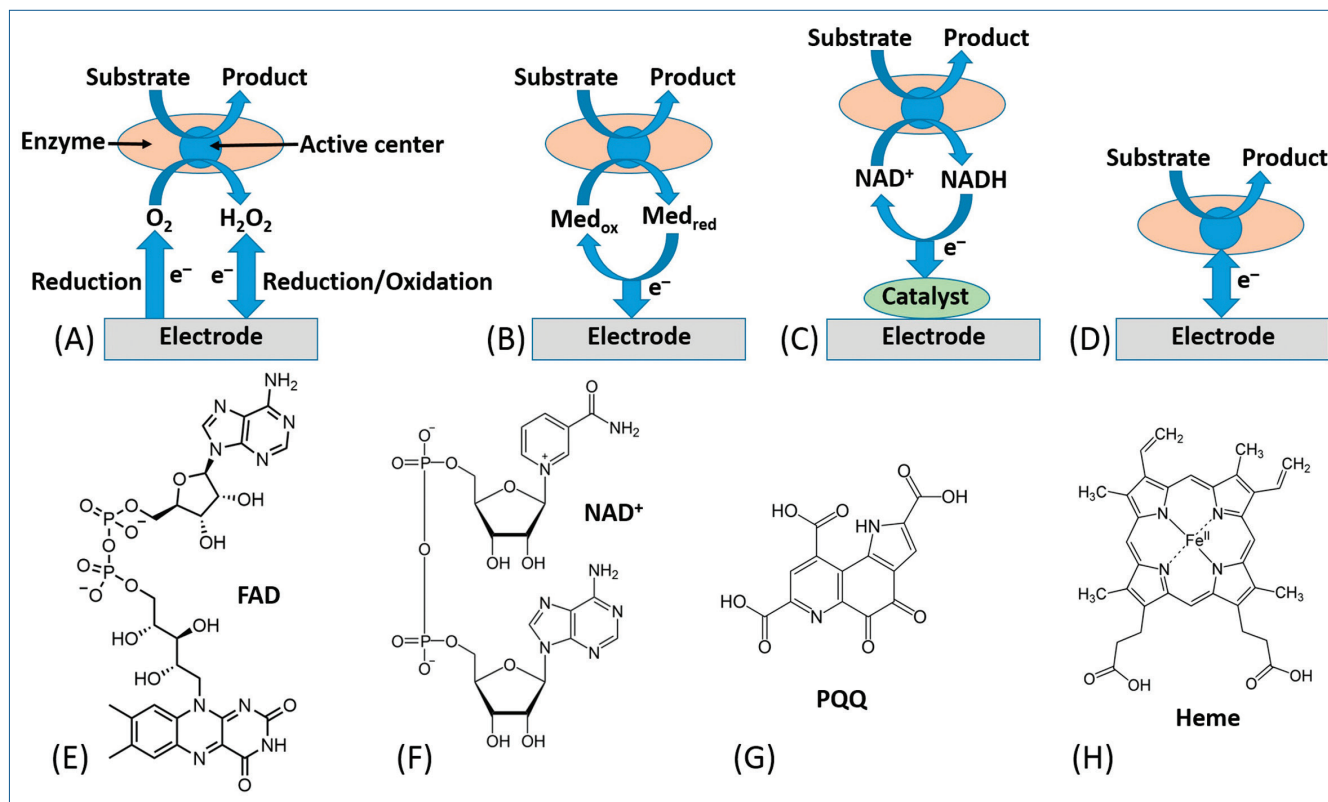
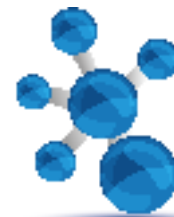


Fig. 1 - (A-D) Differenti meccanismi di trasferimento elettronico classificati come 1<sup>a</sup> generazione, 2<sup>a</sup> generazione (gruppo A), 2<sup>a</sup> generazione (gruppo B) e 3<sup>a</sup> generazione. (D-H) Strutture chimiche di alcuni gruppi prostetici contenuti negli enzimi redox. Immagine riprodotta in accordo con licenza Creative Commons Attribution (CC BY) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) da P. Bollella, E. Katz, *Sensors*, 2020, 20, 3517.

la terza generazione basata sul trasferimento diretto di elettroni da/verso l'elettrodo. Sulla base di queste definizioni, si potrebbe pensare in maniera quasi ottimistica di poter *'facilmente'* realizzare un biosensore di terza generazione. Tuttavia, solo 50 ossidoriduttasi su 3800 (ossia l'1,3%) sono in grado di trasferire elettroni direttamente da/verso l'elettrodo.

La continua ricerca di una soluzione a questo problema è stato il *leitmotiv* specialmente a inizio carriera, su cui ci siamo concentrati con i miei colleghi considerando aspetti più teorici e fondamentali in questo campo (es. determinazioni di costanti di trasferimento elettronico, parametri cinetici, energie di reazione ecc.), per poi *catalizzare* una evoluzione, durante il periodo post-dottorale, verso lo sviluppo di piattaforme applicative come biosensori indossabili, celle a biocombustibile, enzimi chimerici ed elettrodi *'sense-act-treat'*.

Inizialmente, siamo stati in grado di ottenere il trasferimento elettronico diretto da *Corynascus thermophilus* cellobiosio deidrogenasi (CDH) attraverso

so elettrodi con una nanostrutturazione ordinata. Quest'ultima è stata realizzata attraverso l'utilizzo di nanoparticelle d'oro ottenute con un approccio green, legate attraverso un linker bifunzionale ad un elettrodo d'oro, quasi a svolgere la funzione di antenna per l'orientazione delle molecole di enzima sulla base di interazioni elettrostatiche. Ciò ha permesso di favorire un'immobilizzazione efficiente della CDH, incrementando il loading enzimatico, la sensibilità (10 volte rispetto all'elettrodo non modificato, la stabilità (76% di risposta dopo 20 giorni) e la riproducibilità (valori di deviazione standard relativa <3,7% nei campioni reali). La ricerca è stata successivamente indirizzata verso l'elettrosintesi di nanomateriali, dapprima microparticelle di oro, per poi ottenere oro altamente poroso. Quest'ultimo ha permesso di aumentare l'area reale superficiale degli elettrodi di 3 ordini di grandezza ( $\times 10^3$ ), consentendo di aumentare illimitatamente il ricoprimento superficiale e stabilendo il record di densità di corrente estratta da un layer enzimatico su oro, ossia 1 mA/V

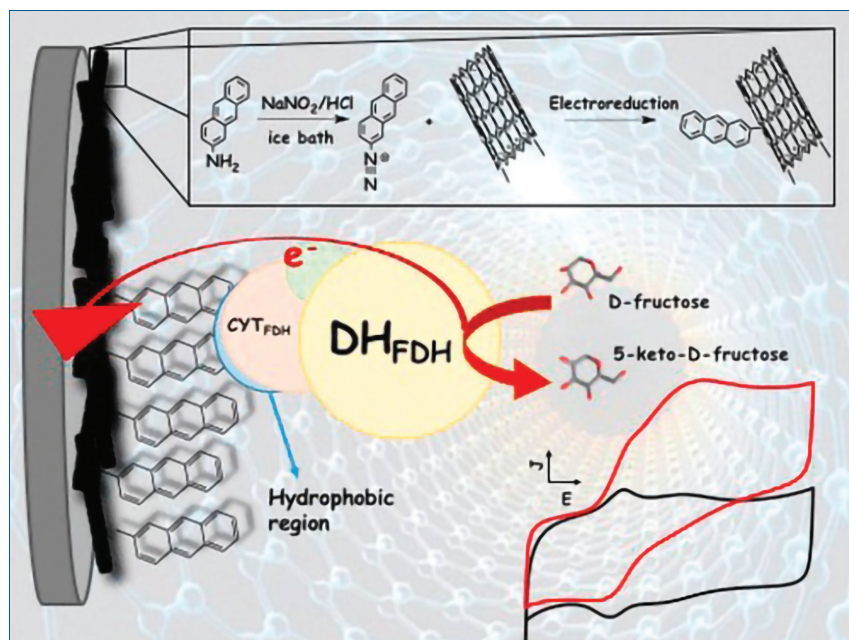


Fig. 2 - Meccanismo di elettrografting del sale di diazonio del 2-amminoantracene che ha permesso di isolare il contributo dei gruppi eme della FDH al DET. Immagine riprodotta con il permesso della American Chemical Society da P. Bollella *et al.*, *ACS Catalysis*, 2018, 8, 10279.

cm<sup>2</sup>. Alternativamente, per isolare il contributo dei singoli gruppi prostetici all'interno di una macchina enzimatica è stato elettrodepositato il sale di diazonio del 2-amminoantracene generato *in situ*. Questa molecola ad anelli condensati ha permesso di accedere a una tasca idrofobica dell'enzima fruttosio deidrogenasi (FDH) vicina ai gruppi eme 1 e 2 responsabili del DET dell'enzima stesso (Fig. 2).

Durante il periodo post-dottorale, l'attività sperimentale è stata focalizzata sullo sviluppo di dispositivi per il monitoraggio del lattato e del glucosio in fluido interstiziale utilizzando elettrodi a base di *microneedles* (collaborazione con il Prof. Anthony E.G. Cass, Imperial College of London) che sono stati testati in sistemi modello che permettevano di riprodurre il sistema circolatorio periferico (in prossimità del derma). Questo approccio è stato considerato recentemente dal nostro gruppo di ricerca per lo sviluppo di elettrodi *sense-act-treat* in grado di rilevare parametri vitali del paziente (es. pO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub>, pH, lattato) durante la fase di coma farmacologico che permettano di attivare in remoto un profilo terapeutico customizzato (collaborazione attiva con il Prof. Gaetano Perchiizzi, Uppsala University).

Per quanto riguarda lo sviluppo di celle a biocombustibile ci siamo concentrati sul miglioramento delle

loro prestazioni tecniche, riuscendo a raddoppiare in alcuni casi il potenziale erogato attraverso la combinazione in serie di celle a biocombustibile singole in cui il catodo veniva opportunamente ottimizzato applicando diversi protocolli di biofunzionalizzazione (Fig. 3). Per l'alimentazione di dispositivi elettronici (es. sensore di temperatura), la cella a biocombustibile è stata connessa a un supercapacitore in grado di accumulare l'energia prodotta.

Una parte interessante della ricerca ha, inoltre, riguardato la possibilità di ingegnerizzare *ad hoc* enzimi redox introducendo delle funzionalità allosteriche che fossero in grado di modulare l'attività redox attraverso l'interazione con specifici antigeni o biomarker proteici. Questi enzimi sono stati definiti chimerici ripren-

dendo la definizione mitologica di una chimera ('*mostro leggendario nella mitologia greca, in quella romana e in quella etrusca formato con parti del corpo di animali diversi*'), ossia sono composti da una parte in grado di catalizzare reazioni redox (es. PQQ-glucosio deidrogenasi, modello di enzima utilizzato nei nostri studi) e una parte in grado di riconoscere selettivamente degli antigeni e attuare un cambiamento conformazionale (es. calmoduline modificate). Gli enzimi chimerici sono stati immobilizzati sugli elettrodi per fare sensing di biomarker proteici e genomici utilizzando un'unica macchina enzimatica al fine di registrare un segnale amperometrico senza ricorrere ad un label esterno (es. il glucosio è contenuto nella maggior parte dei fluidi biologici) ed evitando la formazione di un sandwich di anticorpi tipo ELISA.

Oltre a queste caratteristiche peculiari, gli enzimi chimerici presentano il grande vantaggio di interagire reversibilmente con il biomarker, quindi consentendo l'utilizzo dell'elettrodo per molteplici analisi a differenza degli assay immunometrici.

In particolare, questi enzimi sono stati impiegati per lo sviluppo di piattaforme *sense-act-treat* basate su operazioni logiche controllate attraverso l'algebra Booleana applicata agli enzimi chimerici.

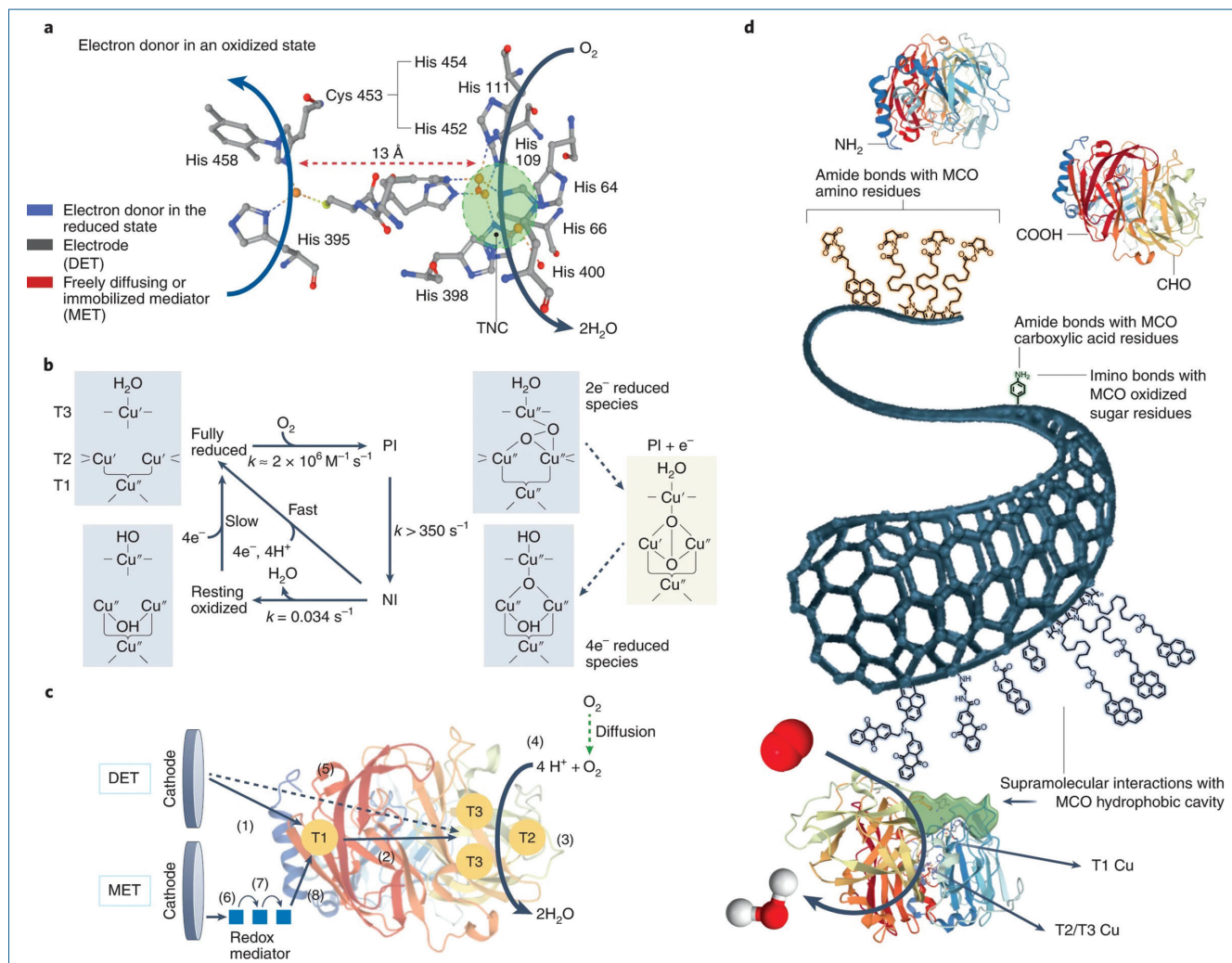


Fig. 3 - (A, B) Meccanismo di trasferimento elettronico in fase omogenea nelle Multi-Copper Oxidases (MCOs). (C) Meccanismo di trasferimento elettronico in fase eterogenea (enzima/elettrodo) nelle MCOs. (D) Differenti strategie di immobilizzazione delle MCOs. Immagine riprodotta con il permesso di SpringerNature da C. Santoro, P. Bollella *et al.*, *Nature Catalysis*, 2022, 5, 473.

Nell'ultima fase di contaminazione scientifica, insieme alla Prof.ssa Luisa Torsi, abbiamo pensato di estremizzare il concetto di sensibilità di un biosensore amperometrico, elaborando il concetto rivoluzionario di *wide-field single molecule electrochemistry* che consentirà di raggiungere il limite fisico di sensibilità, appunto la singola molecola, attraverso un doppio meccanismo di amplificazione basato sull'interfacciamento strumentale tra una cella a bicombustibile e un transistor a giunzione bipolare e il processo di *recycling* enzimatico. In conclusione, attraverso una ricerca multidisciplinare e la contaminazione trasversale sono state poste le basi per l'evoluzione futura dei biosensori enzimatici amperometrici.

### Ringraziamenti

La ricerca di alto profilo sviluppata in questi anni è frutto della collaborazione con esperti che hanno avuto un ruolo fondamentale nello sviluppo delle tematiche promosse dalla Divisione di Chimica Analitica che ringrazio sentitamente per il riconoscimento assegnato.

### Hi-Tech Enzymes: The Future of Biosensors

The research activity related to the 'Premio Giovane Ricercatore' 2022 of the Analytical Chemistry Division of the Italian Chemical Society refers to biosensors development particularly considering innovative approaches to investigate direct electron transfer mechanisms.



# MATERIALI PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA

**Questo studio riporta lo sviluppo di elettrocatalizzatori a base di metalli non nobili, per applicazioni in celle a combustibile microbiche (MFCs) e celle a combustibile a membrane a scambio anionico (AEMFCs). Diversi approcci di sintesi sono stati proposti e ottimizzati per ottenere materiali nanostrutturati funzionalizzati ad hoc altamente attivi e stabili.**

L'elevata domanda energetica e l'urgente necessità di una transizione verso un'economia circolare richiede strategie per ridurre l'impatto ambientale generato dal settore dei trasporti e da quello industriale responsabili per due terzi delle emissioni globali di CO<sub>2</sub>. L'idrogeno è un elemento centrale per raggiungere l'obiettivo di zero emissioni nette e può essere utilizzato come combustibile o vettore energetico e per l'accumulo energetico. In questo scenario, le celle a combustibile a membrana a scambio anionico (AEMFC) alimentate con H<sub>2</sub> figurano fra le più promettenti tecnologie per la decarbonizzazione del settore del trasporto, poiché offrono la possibilità di utilizzare strategie di chimica verde per la sintesi di materiali a un costo relativamente basso. L'ossigeno è ampiamente utilizzato come accettore di elettroni al catodo delle AEMFC, grazie alla sua abbondanza in natura ed elevato potenziale standard di riduzione; tuttavia, la cinetica lenta della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) richiede l'utilizzo di un catalizzatore del gruppo del platino (PGM) al catodo della cella [1-3]. I PGM sono ancora all'avanguardia per accelerare l'ORR nonostante siano responsabili di oltre il 50% del costo totale del dispositivo. Oltre ai costi elevati, sono anche soggetti a dissoluzione e facilmente avvelenabili da contaminanti portando ad una scarsa durabilità della prestazione elettrochimica [4].

La comunità scientifica ha dedicato molti sforzi negli ultimi anni allo sviluppo di catalizzatori non contenenti metalli del gruppo del platino (PGM-free). Materiali del tipo metallo-azoto-carbonio (M-N-C) sono stati identificati tra le alternative più promettenti per

la ORR. In questi materiali, i siti catalitici primari sono ispirati alla natura dell'emoglobina, in cui il metallo di transizione è coordinato da atomi di azoto (M-N<sub>x</sub>-C, x = 1-4, M = Fe, Co, Mn, Ni, Zn and Cu). Tra questi metalli, il ferro è quello che presenta un'attività catalitica superiore. I siti M-N<sub>x</sub>-C catalizzano la riduzione dell'ossigeno molecolare attraverso un percorso diretto a 4-elettroni (4e<sup>-</sup>). Tuttavia, può verificarsi anche un percorso indiretto (2 x 2e<sup>-</sup>) tramite siti meno attivi, portando alla formazione di perossido di idrogeno come intermedio di reazione, che contribuisce alla degradazione dell'elettrocatalizzatore. Nonostante i progressi compiuti, ci sono ancora numerose sfide da superare prima che i catalizzatori M-N-C siano effettivamente integrati nelle AEMFC, tra cui: costi per la sintesi, la densità, l'accessibilità e la durabilità dei siti attivi [5].

In questo lavoro abbiamo proposto diverse strategie di sintesi per ottenere catalizzatori M-N-C con elevata attività verso l'ORR e durabilità in condizioni operative di pH alcalino e neutro. Sono stati condotti studi di correlazione tra composizione, struttura e morfologia, proprietà termiche ed elettrochimiche attraverso tecniche spettroscopiche (FTIR, Raman e XPS), strutturali (XRD), microscopiche (SEM), TGA ed elettrochimiche (CV, LSV-RRDE, EIS). I materiali sono stati assemblati al catodo di AEMFC, dimostrando la loro potenzialità come sostituti di catalizzatori a base di platino.

Per modulare i siti attivi di catalizzatori Fe-N-C, sono stati combinati diversi precursori organici a base di azoto (dopamina, imidazolo (Im) o benzimidazolo (Bz)), un sale di ferro e un supporto conduttivo ad

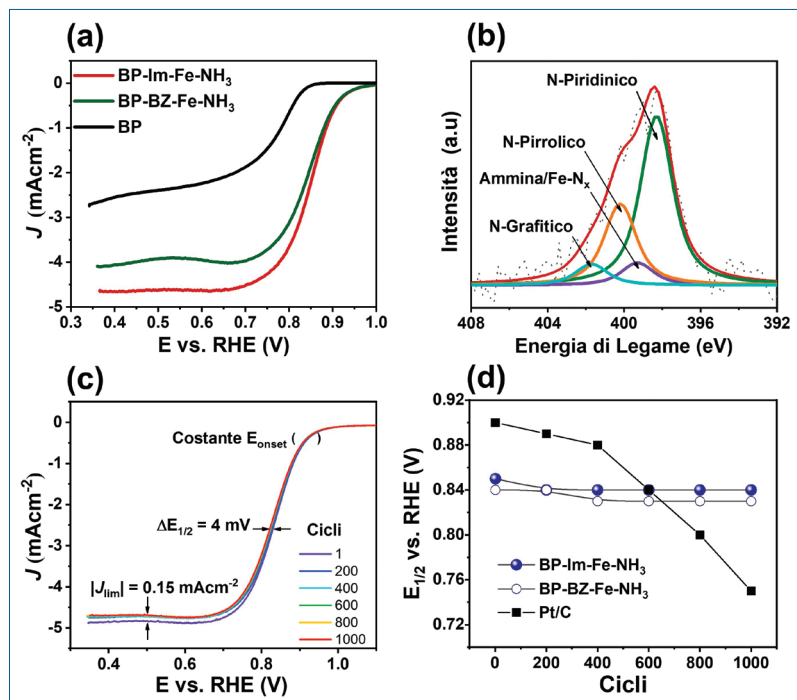
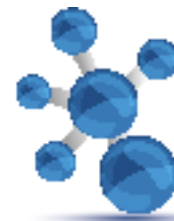


Fig. 1 - Voltammogrammi in elettrolita (KOH 0,1 M) saturo di  $O_2$  per i catalizzatori a base di Im e BZ ottenuti mediante pirolisi in  $NH_3$  (a); spettri XPS del N 1s (b); voltammogrammi *pre* e *post* ciclazione per BP-Im-Fe- $NH_3$  (c) e variazioni di  $E_{1/2}$  su 1000 cicli per BP-Im-Fe- $NH_3$ , BP-BZ-Fe- $NH_3$  e Pt/C (d)

elevata area superficiale (*carbon black pearls*). Sono stati utilizzati processi di impregnazione dei precursori e trattamenti termici (pirolisi) in atmosfera di gas inerte o reattivo (Ar o  $NH_3$ ). Questo studio ha dimostrato che il precursore organico e l'atmosfera di pirolisi portano ad una chimica superficiale diversa e, dunque, diversi meccanismi per l'ORR. In particolare, l'uso di  $NH_3$  come atmosfera di pirolisi ha consentito un incremento della superficie elettrochimica attiva (ECSA) dei materiali e la formazione di siti  $N_x-C$  più attivi, specialmente se utilizzato l'imidazolo come precursore azotato. Il campione BP-Im-Fe- $NH_3$  ha mostrato un potenziale onset e di mezz'onda più positivi (Fig. 1a) con numero di elettroni scambiati più vicino a 4, grazie alla presenza di siti catalitici altamente attivi come l'N-piridinico e Fe- $N_x-C$  (Fig. 1b), superando il catalizzatore stato dell'arte (Pt/C) in termini di durabilità (Fig. 1c e 1d) a pH=13 [2].

I catalizzatori Fe-N-C ottimizzati sono anche stati assemblati al catodo di celle a combustibile microbiche (MFC), per valutarne l'applicazione nel trattamento

delle acque reflue e recupero di energia elettrica. Le MFC hanno infatti una duplice funzionalità in termini di produzione di energia elettrica contestuale alla rimozione del carico organico in acque reflue sfruttando il metabolismo microbico di degradazione (ossidazione) di substrati organici [3]. Ulteriori test di durabilità in semi-cella sono stati realizzati mediante prove di avvelenamento in metanolo e tiocianato ( $SCN^-$ ), considerabili contaminanti modello per valutare la resistenza all'avvelenamento dei siti attivi Fe- $N_x-C$ . I test hanno dimostrato buona tolleranza al metanolo e al  $SCN^-$  [6]. I risultati hanno mostrato anche una ECSA stabile (>7.000 cicli) ed elevata ritenzione della densità di corrente (91,8%) nel tempo. Quando assemblati al catodo di una MFC a camera singola (Fig. 2a), i cicli di potenziale in funzione del tempo a lungo termine hanno indicato un'elevata durabilità (6 mesi)

in condizioni operative MFC. Inoltre, le curve di polarizzazione e potenza (Fig. 2b) hanno dimostrato prestazioni in MFC superiori a quelle ottenute con i catalizzatori a base di Pt e altri PGM-free studiati in condizioni simili. Ciò indica una potenziale applicazione di questi materiali per il trattamento delle acque reflue e la generazione di energia elettrica in MFC a pH neutro [7].

Nonostante le buone prestazioni ottenute per i catalizzatori a base di imidazolo a pH alcalino e neutro, è stato proposto anche l'utilizzo di *zeolitic-imidazolate-frameworks* (ZIFs), adottati come fonti 3D di siti  $N_x-C$  preformati, per cercare di potenziare l'attività

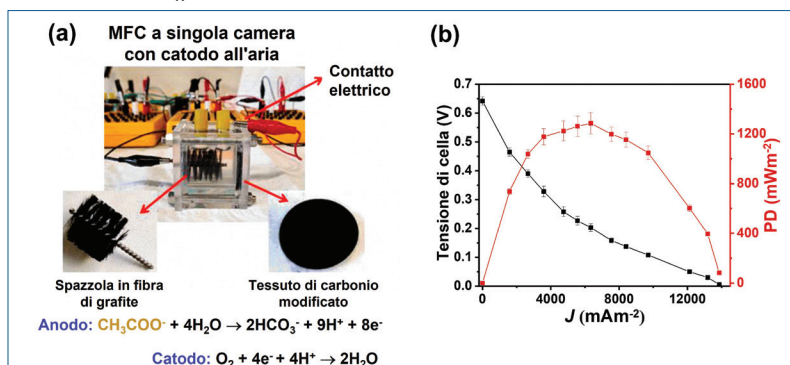


Fig. 2 - Prototipo della MFC a camera singola utilizzata nei test (a); curva di polarizzazione e densità di potenza per il catalizzatore Fe-N-C a base di imidazolo (b)



Fig. 3 - Schemi per AEMFC e veicolo elettrico (a), curva di polarizzazione e densità di potenza per una AEMFC alimentata con H<sub>2</sub>, utilizzando al catodo Fe-N-C-1000 o Pt/C (b)

ORR dei materiali M-N-C, aumentando la densità dei siti attivi [8]. I catalizzatori Fe-N-C sono stati sintetizzati a partire dal ZIF-8 (dove lo Zn è coordinato da 2-metilimidazolo) combinato con un sale di ferro ed un supporto conduttivo di carbonio nanostrutturato. Data l'importanza della rimozione dello Zn dallo ZIF nella formazione di siti attivi a base di Fe, è stato studiato l'effetto di diverse temperature di pirolisi (700, 900 e 1000 °C) sull'attività catalitica verso la ORR a pH=13. È stato osservato che l'aumento della temperatura di pirolisi ha portato ad un aumento dell'attività catalitica, promuovendo l'abbassamento delle percentuali di perossido di idrogeno anche rispetto ai materiali sintetizzati a base di imidazolo. Questo è dovuto ad un aumento dei siti catalitici più attivi (N-piridinico), alla diminuzione dei siti meno attivi (N-pirrolico) e a un'efficiente rimozione dello zinco con conseguente stabilizzazione di Fe(II) nei siti M-N<sub>x</sub>-C. Inoltre, la durabilità di Fe-N-C-1000 è stata studiata anche tramite diversi protocolli di stress accelerato (ASTs), che hanno indicato che i parametri di attività esibiscono solo variazioni di lieve entità dopo una ciclazione a lunga durata (30.000 cicli). Inoltre, una volta assemblato al catodo di una AEMFC alimentata con H<sub>2</sub>, (Fig. 3b), Fe-N-C-1000 ha permesso di ottenere un'elevata tensione a circuito aperto (OCV=0,98V) e densità di potenza massima (PD) di 149 mWcm<sup>-2</sup>, dimostrando prestazioni competitive rispetto all'elettrodo stato dell'arte (Pt/C, OCV = 1,05, PD =148 mWcm<sup>-2</sup>).

Questo lavoro ha indicato che le prestazioni dei catalizzatori PGM-free possono essere notevolmente migliorate dalla combinazione di precursori e condizioni di pirolisi *ad hoc*. Diversi approcci di sintesi sono stati proposti e ottimizzati per ottenere materiali che uniscono un'elevata attività e durabilità. L'uso di ZIFs ha permesso di aumentare la densità dei siti attivi Fe-N<sub>x</sub>-C nella matrice di carbonio dei

catalizzatori, dimostrando prestazioni più elevate rispetto ai materiali a base di imidazolo, grazie all'elevata stabilità termica e densità di siti N<sub>x</sub>-C preformati nel precursore. Questi materiali hanno anche dimostrato un'elevata durabilità nei test a lunga durata in semi-cella ed elevate prestazioni quando assemblati al catodo di una AEMFC alimentata con H<sub>2</sub>.

## Ringraziamenti

Parte di questo lavoro è stato supportato dal finanziamento della Regione Lazio nell'ambito del progetto POR FESR LAZIO 2014-2020, N° A0375-2020-36492.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Freitas *et al.*, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2021, **50**, 101579.
- [2] W. Freitas *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2021, **391**, 138899.
- [3] B. Mecheri *et al.*, *S. Appl. Catal. B.*, 2018, **237**, 699.
- [4] V.A.C. Ficca *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2022, **402**, 139514.
- [5] S. Specchia *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, **27**, 100687.
- [6] W. Freitas *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11**, 12.
- [7] W. Freitas *et al.*, *Bioelectrochemistry*, 2022, **146**, 108103.
- [8] W. Freitas *et al.*, *J. Power Sources*, 2022, **550**, 232135.

## Materials For Energy Conversion

This study reports the development of non-noble metal-based electrocatalysts for application in microbial fuel cells (MFCs) and anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs). Different synthesis approaches have been proposed and optimized to obtain nanostructured materials specifically functionalized, combining high activity and durability.



# CRS4 verso l'industria 4.0

Il Centro di Ricerca, Sviluppo e Studi Superiori in Sardegna CRS4, studia, sviluppa e adotta soluzioni innovative multidisciplinari avvalendosi di competenze e conoscenze fortemente specializzate.

Ricerca scientifica e sviluppo tecnologico sono alla base di attività che fanno capo a tre grandi tematiche per le quali il Centro persegue l'eccellenza: intelligenza artificiale, gestione di grandi moli di dati, calcolo ad alte prestazioni e quantum computing, applicate alla società dell'informazione, all'energia e all'ambiente, alle bioscienze, all'aerospazio, all'informatica visuale e alle smart city, supportati da una infrastruttura computazionale in grado di raggiungere una potenza di calcolo pari a 4,3 PetaFlops, con uno spazio di archiviazione di 6,3 PetaBytes.

Con l'ausilio di tali competenze, il CRS4 intende contribuire alla trasformazione digitale verso l'industria 4.0. Ogni processo produttivo e di trasformazione infatti, potrà essere connesso in tempo reale, ottimizzato e reso autonomo proprio grazie all'uso di tecnologie avanzate quali big data, calcolo ad alte prestazioni, quantum computing, machine learning, internet delle cose (IoT) e digital twin.

Contestualmente, la sperimentazione di tecnologie come la realtà aumentata, la visualizzazione 3D, l'intelligenza artificiale, permetterebbe di migliorare la produttività, di ridurre i costi e di aumentare la flessibilità delle imprese fruitrici, rendendo i processi più efficaci ed efficienti oltre che più sicuri.

[www.crs4.it](http://www.crs4.it)



## FILLER IBRIDI PER BATTERIE AL LITIO

**L'attività di ricerca premiata dalla Divisione di Elettrochimica con il "Premio di Laurea FIAMM Energy Technology" 2022 ha riguardato lo sviluppo e la caratterizzazione di filler ibridi da incorporare in elettroliti solidi nanocompositi per batterie al litio. Particolare attenzione è stata anche dedicata all'investigazione dei fenomeni di self-healing osservati in questi dispositivi.**

L'elevata leggerezza e gli alti valori di densità di energia sono solo alcune delle caratteristiche che negli ultimi anni hanno permesso alle batterie a ioni litio (LIBs) di ritagliarsi un'importanza sempre maggiore nel campo dello stoccaggio energetico. In ogni caso, i seppur elevati valori di energia specifica erogabili dalle LIBs rimangono notevolmente al di sotto degli standard richiesti dall'industria automobilistica per permettere un'efficace implementazione dei veicoli elettrici. Di conseguenza, notevoli miglioramenti sono necessari per rendere ancora più competitivo l'utilizzo di mezzi di trasporto non basati su motori a combustione interna.

Una possibilità attualmente sotto esame è costituita dal passaggio alle cosiddette batterie a litio metallico (LMBs), dispositivi basati sull'utilizzo di un anodo di Li che presenta una capacità specifica dieci volte più elevata rispetto alla grafite, il materiale attualmente utilizzato commercialmente. Sfortunatamente, la più grande preoccupazione insita nell'utilizzo di un metallo alcalino come materiale anodico risiede nella pericolosa crescita di dendriti metallici che, formati durante i cicli di carica e scarica della batteria, possono penetrare attraverso il dispositivo causandone, infine, il cortocircuito. Considerando l'elevata infiammabilità degli elettroliti liquidi solitamente utilizzati in tali dispositivi, ciò comporta notevoli preoccupazioni non solo dal punto di vista delle prestazioni ma anche della sicurezza.

Tra i vari approcci studiati per mitigare tale problema, l'utilizzo di elettroliti allo stato solido (SSE) meccanicamente resistenti ha dimostrato una notevole efficacia grazie alla capacità di operare come ostacoli fisici nei confronti della crescita di tali dendriti metallici. La loro applicazione non risulta però semplice ed immediata: l'utilizzo di sistemi puramente polimerici non consente, infatti, di ottenere una resistenza meccanica sufficiente mentre gli elettroliti ceramici sono solitamente affetti da scarsa stabilità chimica e ridotta processabilità. Di conseguenza, un approccio di notevole interesse riguarda l'utilizzo di SSE composti in grado di coniugare la facilità di produzione dei polimeri con le buone proprietà meccaniche dei composti ceramici utilizzati come filler rinforzanti. In questo caso, l'aspetto più critico consiste nel garantire un'elevata compatibilità fra la matrice organica e la fase inorganica dispersa al suo interno.

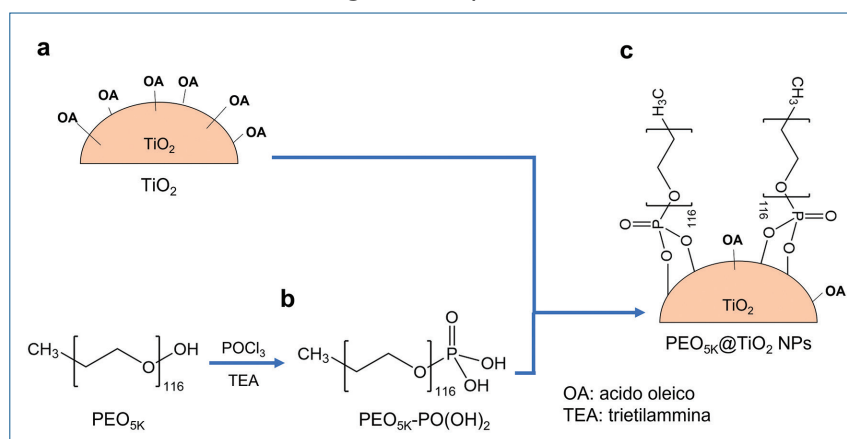
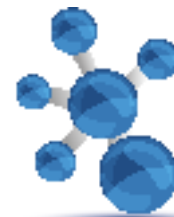


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del processo di produzione dei filler ibridi. Rielaborata da [3]





Scopo del mio lavoro, precedentemente iniziato da altri miei colleghi [1], è stato intervenire su tale aspetto tramite la produzione di appositi filler ibridi in grado di superare le problematiche precedentemente esposte. Essi sono costituiti da nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  di dimensione di  $\sim 10$  nm funzionalizzate superficialmente con catene di polietilenoossido (PEO) a basso peso molecolare (PEO 5K,  $M_w=5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) in grado di aumentare l'affinità della fase rinforzante con il costituente della matrice polimerica. Ciò riduce, quindi, il rischio di segregazione di fase e permette l'incorporazione di crescenti contenuti di materiale ceramico all'interno del polimero. Il processo sintetico, che ha comportato la funzionalizzazione del PEO

5K con un gruppo fosfato ed una reazione di *ligand exchange*, è schematicamente mostrato in Fig. 1. Tali fillers sono stati poi incorporati in elettroliti allo stato solido costituiti da PEO ad alto peso molecolare (PEO 4M,  $M_w=4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ) e da un sale di litio (LiTFSI). Tramite questo approccio è stato possibile produrre SSE nanocompositi con uno spessore di  $\sim 100 \mu\text{m}$  con un contenuto di materiale ceramico dal 15% al 39% in massa. Lo step di funzionalizzazione dei filler ha permesso di mantenere un'elevata omogeneità tra le due fasi anche per i carichi più elevati di  $\text{TiO}_2$ . La dispersione ha, inoltre, consentito di ottenere valori di conducibilità ionica comparabili ai sistemi puramente polimerici accoppiati, però, ad un miglioramento del 500% della stabilità meccanica e ad una completa ritenzione dell'elasticità dell'elettrolita. Tali miglioramenti dal punto di vista meccanico sono stati poi verificati anche elettrochimicamente: infatti, gli elettroliti nanocompositi sono stati in grado di operare fino a 800 ore e di sostenere correnti di deposizione di ioni litio fino a  $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ritardando

notevolmente il cortocircuito dovuto alla crescita di dendriti. Ottime prestazioni sono state anche osservate in LMB complete composte da un anodo di litio metallico ed un catodo commerciale di litio ferrofosfato.

Dopo aver confermato le buone potenzialità di questo sistema, il mio lavoro di tesi si è concentrato sull'investigazione di un interessante fenomeno osservato nel corso delle analisi elettrochimiche. Infatti, alcuni dei dispositivi descritti precedentemente hanno mostrato la capacità di ritornare ad operare autonomamente dopo essere stati cortocircuitati dalla crescita di dendriti di litio. Un simile fenomeno di *self-healing* può risultare di notevole interesse in quanto in grado di allungare notevolmente la vita di un dispositivo senza la necessità di alcun intervento esterno.

La chiusura dei laboratori nel corso del 2020 a causa della pandemia di Covid-19 ha però momentaneamente trasformato questa parte del progetto in telematico. Di conseguenza, la prima parte di questo lavoro si è concentrata su una revisione della

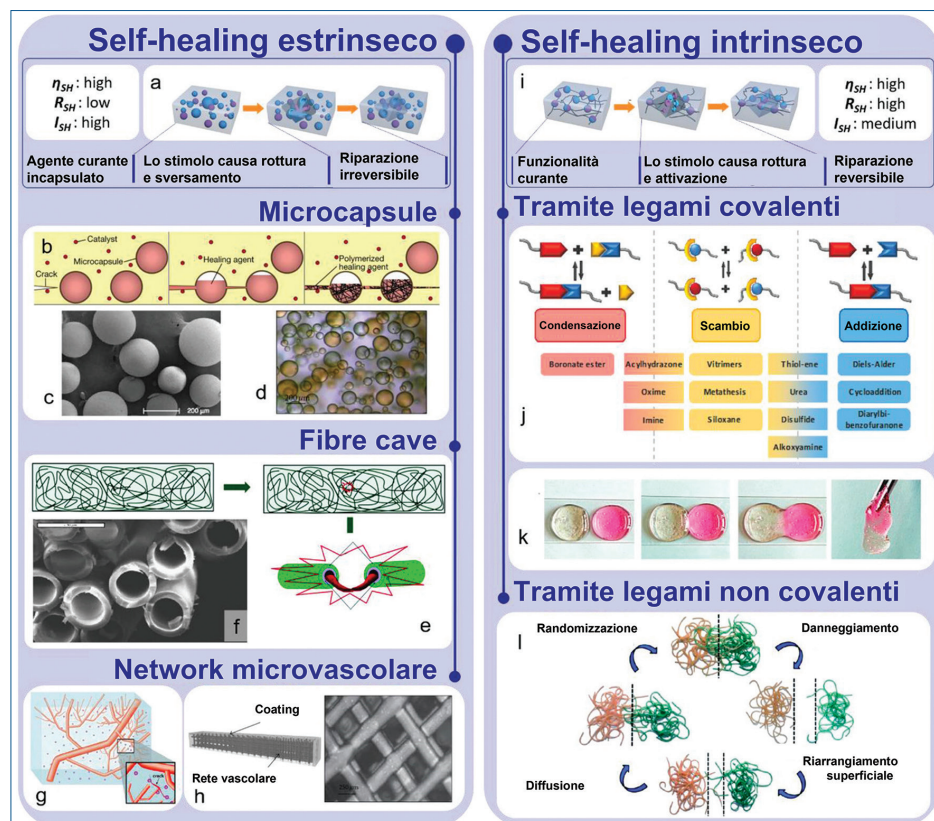


Fig. 2 - Classificazione dei principali approcci per la produzione di materiali self-healing attualmente riportati in letteratura. Rielaborata da [2]

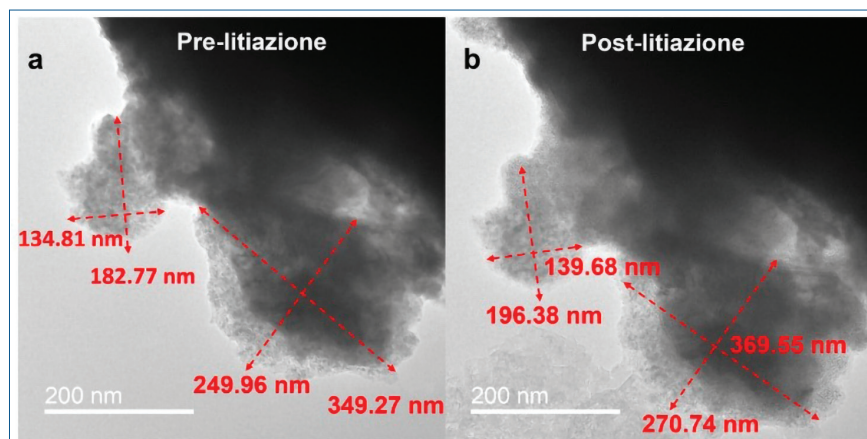


Fig. 3 - Immagini TEM *in situ* ottenute prima (a) e dopo (b) la litiazione dei filler ibridi. Rielaborata da [3]

letteratura scientifica attualmente presente sull'argomento [2]. Dopo aver classificato i vari meccanismi di *self-healing* (come mostrato in Fig. 2) ed aver verificato che un simile fenomeno non era stato ancora descritto ed studiato nel dettaglio, gli stessi elettroliti sono stati ulteriormente valutati sperimentalmente in modo da poter comprendere le motivazioni insite nel meccanismo di autoriparazione [3]. Avendo osservato questo fenomeno solamente nei sistemi nanocompositi e conoscendo l'elevata reattività del  $\text{TiO}_2$  nei confronti del litio, il primo step è consistito nell'analisi della capacità di litiazione dei filler ibridi. Infatti, la possibile reazione fra titanio e dendriti potrebbe comportare la rimozione del cortocircuito dendritico tra i due elettrodi, consentendo il ripristino dell'operatività della cella elettrochimica. Nonostante i filler *self-standing* siano risultati in grado di reagire con il litio (come visibile nelle immagini TEM durante la litiazione *in situ* mostrate in Fig. 3), analisi XPS e Raman hanno mostrato come tale reattività sia invece trascurabile all'interno del SSE e, quindi, non in grado di giustificare l'autoriparazione del dispositivo. Risultati molto più interessanti sono stati invece ottenuti dall'investigazione della mobilità delle catene polimeriche. Infatti, analisi NMR nel dominio del tempo hanno mostrato come la mobilità della matrice polimerica risulti notevolmente migliorata in prossimità dei filler grazie all'interazione con le corte catene di PEO 5K ancorate sulla superficie delle nanoparticelle. Tale interazione comporta anche il mantenimento di un'importante frazione rigida del polimero al di sopra della temperatura di fusione del sistema, non

osservabile nei sistemi puramente polimerici. L'azione concertata di questi due effetti può quindi indurre la rottura dei dendriti metallici cresciuti all'interno dell'elettrolita nel corso della vita del dispositivo, consentendo il ripristino della cella elettrochimica, che ritorna autonomamente in grado di operare. In conclusione, la funzionalizzazione di filler ceramici si è dimostrata un'ottima strada per conferire nuove proprietà ad elettroliti nanocompositi migliorandone sia le prestazioni che la durabilità in

batterie a litio metallico. Inoltre, lo sviluppo di nuove batterie con proprietà di autoriparazione potrà ulteriormente facilitare l'applicazione di questa tecnologia di nuova generazione, aumentandone la stabilità e gli standard di sicurezza.

### Ringraziamenti

Colgo l'occasione per ringraziare il mio relatore di tesi, Prof. Riccardo Ruffo, e tutti i componenti del laboratorio di elettrochimica dell'Università di Milano-Bicocca con cui ho avuto occasione di collaborare nel corso di questo progetto.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Colombo *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 7.
- [2] L. Mezzomo *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 46.
- [3] L. Mezzomo *et al.*, *Nano Lett.*, 2022, **22**, 21.

### Hybrid Fillers for Lithium-Metal Batteries

The research activity awarded by the Electrochemistry Division with the 2022 "Degree Award FIAMM Energy Technology" was devoted to the development and the characterization of hybrid fillers encompassed in nanocomposite solid-state electrolytes for lithium-metal batteries. Special attention was also dedicated to the investigation of the peculiar *self-healing* behaviors observed in these devices.

**SOLIDS**

14 - 15 giugno 2023  
Fiere di Parma

Richiedi il tuo  
BIGLIETTO OMAGGIO



Inserendo il codice 1401

## INDUSTRIA DI PROCESSO: ARRIVA IN ITALIA SOLIDS

SOLIDS, LA FIERA PER LE TECNOLOGIE DELLE MATERIE GRANULARI, SOLIDI SFUSI E POLVERI SBARCA A PARMA. IN DUE GIORNI, IL 14 E IL 15 GIUGNO 2023, SARANNO MOSTRATE LE SOLUZIONI PER LA MOVIMENTAZIONE, LA LAVORAZIONE, LO STOCCAGGIO E IL TRASPORTO DI MATERIALI GRANULARI FINI E GROSSOLANI.

Un evento che per la prima volta sbarca in Italia e presenta le soluzioni per la lavorazione, l'analisi, lo stoccaggio e il trasporto di **materiali granulari fini e grossolani**. SOLIDS Parma sarà l'evento di riferimento che avrà luogo per la prima volta presso **Fiere di Parma, dal 14 al 15 giugno 2023**.

### Le anticipazioni al mercato

Saranno presenti circa 150 aziende produttrici di macchine per la movimentazione, stoccaggio, analisi e trasformazione dei materiali a grana fine e grossolana, che mostreranno le **soluzioni più innovative e anticiperanno le nuove tendenze** nei seguenti settori: gomma e plastica, alimentare, agricoltura e mangimi, chimica e farmaceutica, costruzione macchinari, lavorazione dei metalli, minerario, carta e vetro, recycling.

Al momento della redazione di questo articolo, gli espositori che hanno già confermato la loro presenza sono **Air-Tec System, WAM Group, Cuccolini Virto Group, Definitive Innovation, Penta-Piovan Group, Steinhaus, Lawer, Piab Italia, Mix**.

I visitatori (operatori professionali delle industrie di trasformazione) potranno toccare con mano queste tecnologie e scoprire le tendenze che guideranno l'evoluzione del settore, anche grazie a un **programma di conferenze e tavole rotonde** su temi innovativi e molto sentiti. **Tre grandi tavole rotonde** si terranno alla SOLIDS Parma, che esploreranno temi legati all'innovazione al servizio della **manifattura 4.0: approcci, tecnologie e agevolazioni a supporto degli investimenti**, alle **Norme ATEX e Norme M.O.C.A.**, e alla **tracciabilità dei prodotti in polvere e segregazione dei lotti**.

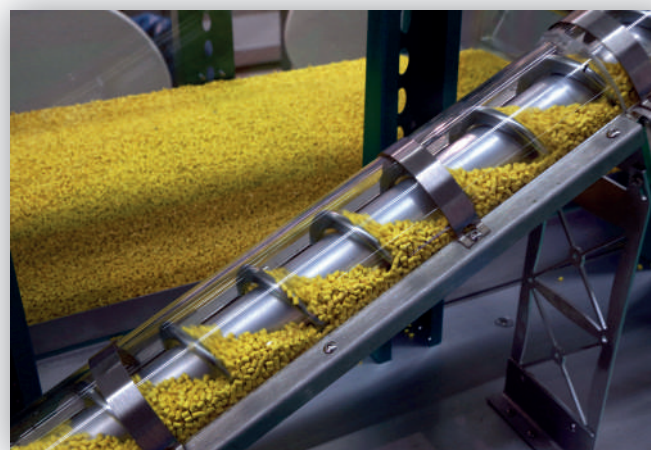
Non perdere tempo!

Richiedi il tuo **BIGLIETTO GRATUITO** inserendo il codice **1401**:

<https://register.visitcloud.com/survey/0bf86w4xg95y3/start?actioncode=1401&translation=2osctdwd2hreg>

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

Premium partner:





## MATERIALI SOSTENIBILI PER BATTERIE DI NUOVA GENERAZIONE

*Il progetto di ricerca relativo al Premio di Dottorato 'In memoria del Prof. Claudio Maria Mari' della Divisione di Elettrochimica della SCI ha riguardato lo studio di alcuni materiali in grado di incrementare la densità energetica delle attuali batterie a base litio. I materiali sviluppati hanno mostrato ottime proprietà elettrochimiche, garantendo al contempo un basso impatto economico e ambientale, e dimostrandosi di interesse per futuri scale-up.*

Oggigiorno le batterie a ioni di litio (LIB) sono classificate tra i dispositivi di accumulo di energia maggiormente consolidati e diffusi a livello globale. Infatti, a partire dalla loro commercializzazione, nei primi anni Novanta, le LIB hanno trovato applicazioni via via maggiori, nell'ambito elettronico e, specialmente, nei dispositivi elettronici di utilizzo quotidiano (smartphone, tablet, laptop ecc.).

Negli ultimi anni, questo particolare tipo di batteria è divenuta la tecnologia di riferimento per altri tipi di applicazione, come ad esempio quello della trazione elettrica, soprattutto per auto ibride (HEV) o completamente elettriche (EV). Al contempo, particolare attenzione è stata rivolta all'impiego delle LIB come sistema di accumulo di energia da fonti rinnovabili, ma intermittenti, come energia solare, eolica ecc.

Importanti sforzi e nuove conoscenze hanno portato allo sviluppo di batterie litio-ione sempre più versatili e performanti. Tuttavia, la costante richiesta di sistemi ad elevate prestazioni e la necessità di una transizione verso tecnologie più sostenibili e meno ecologicamente impattanti, rende necessari ulteriori sviluppi e progressi in questo ambito. Per tali ragioni, le batterie di futura generazione dovranno poter garantire una maggiore densità energetica e, allo stesso tempo, rientrare nella logica di un'economia circolare sostenibile e a basso costo [1].

Lo sviluppo di nuove batterie, maggiormente performanti e sostenibili, passa inevitabilmente attraverso lo studio e l'applicazione di nuovi materiali. Partendo da queste considerazioni, nel mio progetto di dottorato mi sono occupato dello studio e dell'ottimizzazione di alcuni materiali potenzialmente in grado di incrementare la densità energetica delle attuali batterie a ioni di litio e di aumentare la stabilità di sistemi cosiddetti post-litio ione. Al contempo, la scelta dei materiali, il loro processo di produzione e la loro implementazione sono stati fatti tenendo conto del loro costo e del loro potenziale impatto ambientale.

L'incremento dell'energia specifica di una cella litio-ione è attuabile attraverso due possibili operazioni. La prima riguarda l'aumento della tensione operativa della cella, sviluppando e impiegando materiali in grado di espletare la loro funzione a po-

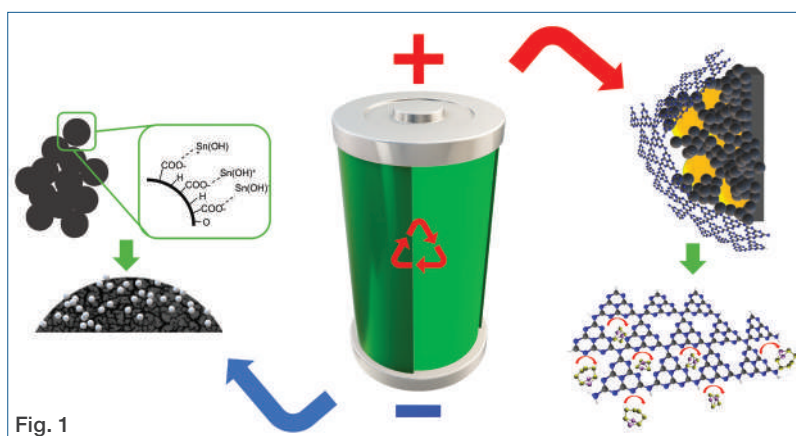


Fig. 1

A Daniele Versaci è stato assegnato il Premio di Dottorato 'In Memoria del Prof. Claudio Maria Mari' 2022 dalla Divisione di Elettrochimica della SCI.



tenziali elevati. Tuttavia, potenziali molto alti di cella comportano generalmente maggiore instabilità e, di conseguenza, un'importante riduzione della sicurezza del sistema. La seconda possibilità, indagata nel mio lavoro di dottorato, è l'uso di materiali elettrodi con una capacità specifica più elevata (Fig. 1).

In questa ottica, come primo sistema ad alta capacità, è stata selezionata la tecnologia litio-zolfo (Li-S), essendo questa una tra le più promettenti batterie post-litio ione. Questo tipo di batteria rientra tra i sistemi definiti post litio-ione, in quanto non si basa sulla tradizionale reazione di intercalazione degli ioni di litio, ma sfrutta una reazione reversibile di conversione tra lo zolfo e il litio. Grazie alla combinazione dello zolfo come materiale catodico e del litio come materiale anodico, questa tecnologia presenta un'elevata densità energetica teorica (circa  $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) e un basso costo (poiché lo zolfo è altamente disponibile e non tossico). Sfortunatamente, a scapito di questi vantaggi, le batterie Li-S soffrono di alcuni problemi, principalmente legati al loro complesso processo di reazione. Infatti, oltre alla bassa conducibilità elettronica dello zolfo e all'espansione volumica dovuta alla transizione solido-liquido durante la reazione elettrochimica con il litio, questo sistema è profondamente influenzato dal fenomeno denominato "shuttle". Tale fenomeno è dovuto alla migrazione dei prodotti della reazione, i polisolfuri a catena lunga, che si formano durante la prima parte del processo di reazione e possono migrare dal catodo verso anodo, dove interagiscono direttamente con

il litio metallico, originando un rapido decadimento della capacità della cella.

Per limitare questo fenomeno di migrazione dei polisolfuri, nel progetto di dottorato, è stato investigato l'utilizzo di un *interlayer* a base di nitruro di carbonio ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ), depositato direttamente sulla superficie del catodo di zolfo. Il nitruro di carbonio è stato scelto perché è un materiale atossico, economico e stabile, ma in particolare perché, secondo calcoli teorici (di *Density Functional Theory, DFT*), può interagire direttamente con i polisolfuri a catena lunga attraverso un'interazione di tipo elettrostatico. L'utilizzo di un *interlayer* è stato scelto per evitare la miscelazione diretta del nitruro di carbonio con lo zolfo, garantendo così una buona dispersione e interazione dello zolfo con l'additivo carbonioso, all'interno dell'elettrodo.

Per meglio elucidare il ruolo del nitruro di carbonio questo è stato sintetizzato inizialmente a partire da diversi precursori (urea, diciandiamide, melamina), e successivamente a tre differenti temperature ( $450, 550, 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mediante un semplice processo di condensazione termica. Tutti gli elettrodi contenenti l'*interlayer* a base di nitruro di carbonio hanno mostrato performance elettrochimiche migliori rispetto all'elettrodo standard, cioè privo di *interlayer*. Inoltre, ulteriori analisi elettrochimiche, correlate alle analisi chimico-fisiche e morfologiche dei materiali investigati, hanno mostrato come il nitruro di carbonio sintetizzato a partire dall'urea presenti proprietà e prestazioni migliori rispetto ai materiali sintetizzati

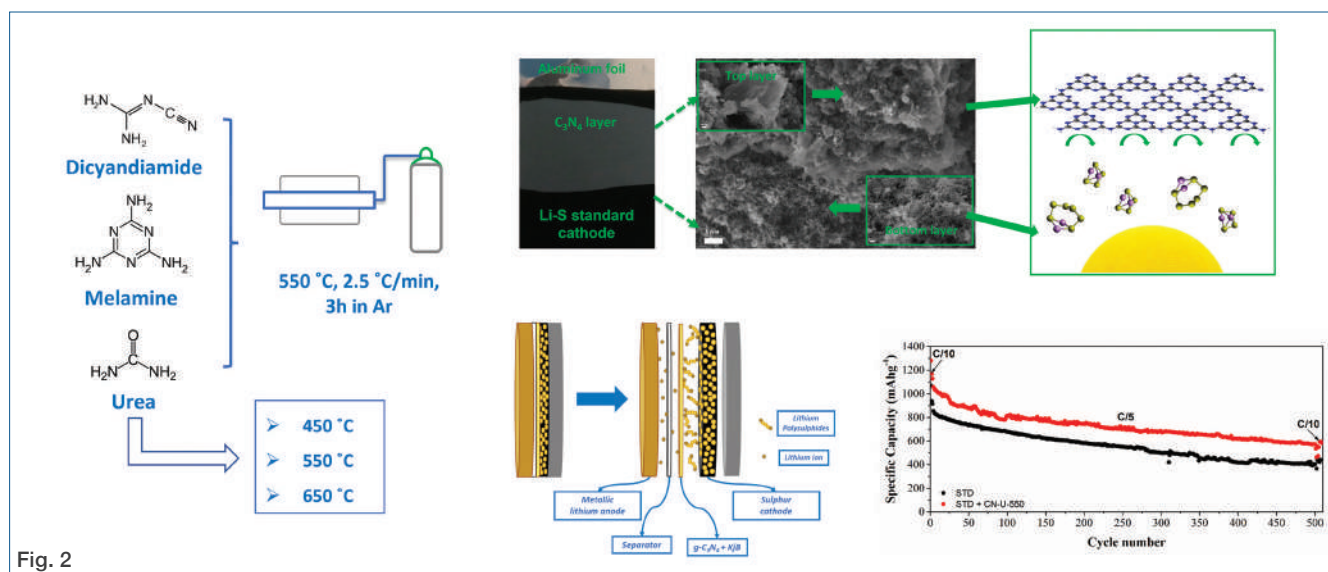


Fig. 2

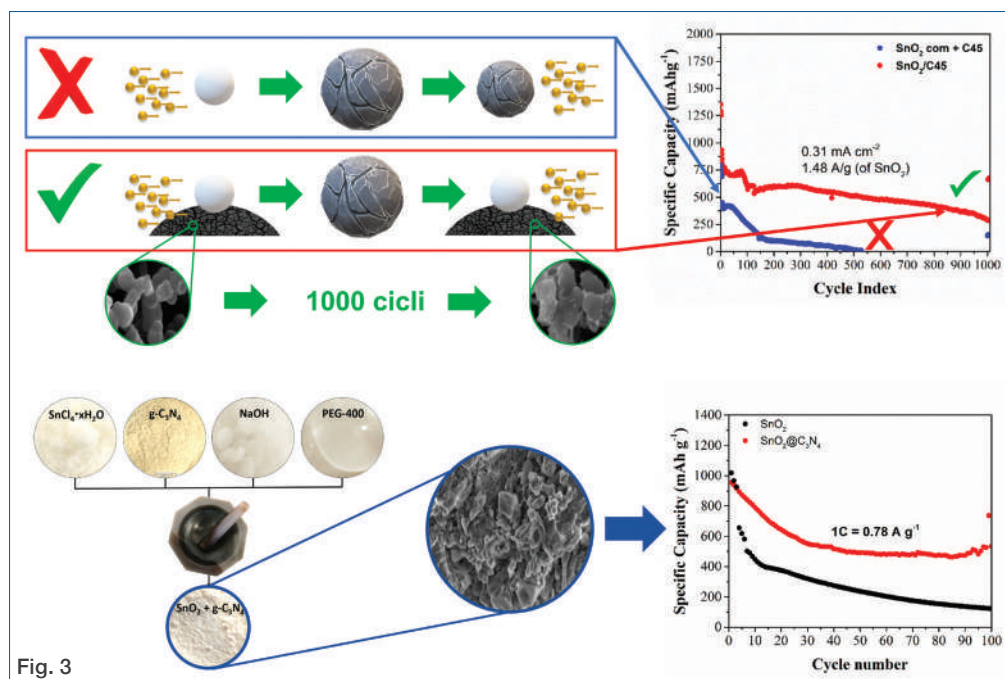


Fig. 3

utilizzando gli altri due precursori (diciandiammide e melammina).

Partendo da queste prime conclusioni, successivamente è stato eseguito uno studio sistematico sul nitrato di carbonio, sintetizzato a partire da urea ma a tre diverse temperature: 450-550-650 °C. I tre campioni ottenuti hanno mostrato differente area e chimica superficiale. In particolare, il nitrato di carbonio ottenuto a 550 °C è risultato il miglior candidato come agente di intrappolamento dei polisolfuri di litio, grazie all'elevata quantità di azoto piridinico e ad un'elevata area superficiale.

Attraverso l'ottimizzazione dell'*interlayer*, in termini di rapporto zolfo/nitrato di carbonio, la cella litio-zolfo sviluppata è stata in grado di erogare un'elevata capacità specifica, superiore a 550 mAh g<sup>-1</sup> per più di 500 cicli, e promettenti prestazioni anche a maggiori velocità di carica e scarica [2] (Fig. 2).

Spostando l'attenzione sui materiali anodici, ovvero operanti a bassi potenziali, l'attenzione è stata rivolta verso composti a base di stagno, in particolare l'ossido di stagno (SnO<sub>2</sub>). Infatti, i materiali a base di stagno sono stati tra i più studiati come potenziale alternativa ai tradizionali materiali anodici, impiegati nelle batterie a ioni di litio. Ad esempio, rispetto alla grafite (il materiale anodico attualmente maggiormente impiegato nelle LIB), l'ossido di stagno mostra una capacità teorica tre volte maggiore (1494 mAh g<sup>-1</sup>). Al contempo, l'ossido di stagno presenta

altri sostanziali vantaggi come: consolidati processi di produzione, ecocompatibilità del materiale e basso costo. Sfortunatamente, quando applicato come materiale anodico, l'ossido di stagno soffre di alcuni limiti come, ad esempio, l'elevata espansione volumetrica durante il processo di litiazione, che comporta fratture all'interno dell'elettrodo e la perdita di contatto elettrico con il collettore di corrente, con un conseguente calo di capacità e ciclabilità della cella.

Per limitare le problematiche legate all'espansione volumica e alla limitata reversibilità del processo elettrochimico, nel mio progetto di dottorato sono state presentate due diverse possibilità, ovvero due differenti materiali.

Il primo approccio ha riguardato la sintesi dell'ossido di stagno direttamente sulla superficie di un materiale carbonioso conduttivo (*carbon black*) commerciale, attraverso un semplice processo di impregnazione *one-step* dei precursori dell'ossido di stagno, direttamente nella matrice carboniosa, senza l'aggiunta di additivi. In tal modo è stato ottenuto un composto ibrido contenente una quantità particolarmente elevata di materiale attivo (30% in peso di SnO<sub>2</sub>). Tale composto ha mostrato una capacità specifica superiore a 600 mAh g<sup>-1</sup> nei primi 100 cicli e una capacità intorno ai 500 mAh g<sup>-1</sup> per più di 500 cicli, con un'efficienza coulombica prossima al 99,9%. Questi significativi risultati elettrochimici sono stati attribuiti alla distribuzione ottimale delle nanoparticelle di ossido di stagno e alla loro interazione chimica con il materiale carbonioso [3].

Nel secondo materiale sviluppato nel progetto di dottorato è stato impiegato il nitrato di carbonio (già investigato in precedenza per il catodo a base di zolfo), come matrice di supporto ad alta area superficiale per la crescita diretta di particelle di ossido di stagno. In questo caso è stata adottata una sintesi allo stato solido in cui i precursori dell'ossido di sta-

gno sono stati miscelati direttamente con un nitrato di stagno già formato. Il composto finale ha mostrato una quantità di SnO<sub>2</sub> prossima al 90% in peso e un'area superficiale specifica elevata, in grado di contenere l'espansione volumetrica delle particelle di ossido di stagno durante il processo di litiazione. In termini di performance elettrochimiche, il composto SnO<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ha mostrato una capacità specifica di 500 mAh g<sup>-1</sup> per 100 cicli, e incoraggianti risultati a regimi di corrente più elevati [4] (Fig. 3).

In conclusione, le strategie di sintesi e di ottimizzazione adottate si sono dimostrate interessanti per limitare alcuni dei problemi che ancora interessano elettrodi a base di zolfo e a base di ossido di stagno. Attraverso l'ottimizzazione di alcuni processi è stato possibile incrementare le prestazioni elettrochimiche del sistema, soprattutto in termini di stabilità e reversibilità. Infine, particolare attenzione è stata rivolta alla sostenibilità dei processi di sintesi adottati, all'impiego di precursori e materiali a basso impatto ambientale e a costo ridotto, con l'intento di combinare questi aspetti non solo con migliori performance elettrochimiche, ma anche con altri aspetti come una maggiore versatilità per futuri *scale-up*.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Dühnen *et al.*, *Small Methods*, 2020, **4**, 2000039.
- [2] D. Versaci *et al.*, *Applied Materials Today*, 2021, **25**, 101169.
- [3] D. Versaci *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2021, **367**, 137489.
- [4] D. Versaci *et al.*, *Solid State Ionics*, 2020, **346**, 115210.

### Sustainable Materials for New Generation Batteries

The research project related to the Doctoral Award 'In memory of Prof. Claudio Maria Mari' of the Divisione di Elettrochimica of Società Chimica Italiana concerned the study of some materials capable of increasing the energy density of current lithium-based batteries. The developed materials have shown excellent electrochemical properties, while ensuring a low economic and environmental impact, and proving to be of interest for future scale-ups.

## 11th European Metallurgical Conference

European Metallurgical Conference  
**Emc2023**

11. - 14. Juni 2023, Duesseldorf  
Germany

The EMC is the most important scientific-technological conference for non-ferrous metallurgists in Europe. It's a popular venue for experts from science, industry and public officials, and platform for knowledge transfer between stakeholders of all kind. Be there when the international community of non-ferrous metallurgists comes together to discuss contemporary challenges and trends of your industry!

### Key Notes

**Miguel Palacios**, EVP General Metallurgy, Atlantic Copper S.L.U., **Dr. Heiko Arnold**, COO Custom Smelting & Products, Aurubis AG, **Nils Voermann**, Global Managing Director, Technology, Hatch Ltd, **Prof. C. Hilgers**, THINKTANK Industrial Resources Strategies, KIT, **Sven Becker**, Regional Chair BDEW in NRW und CEO Trianel GmbH

## Open for Registration!

Regular Fee	EUR 1.186,00
GDMB Members	EUR 948,80
Chairs / Authors	EUR 555,30



[gdmb.de/emc](https://gdmb.de/emc)





## LA CHIMICA DEL BORO IN SINTESI ORGANICA

**L'attività legata al Premio Junior alla Ricerca 2022 'Chimica organica nei suoi aspetti metodologici' ha riguardato lo sviluppo di nuove metodologie sintetiche asimmetriche degli esteri boronici. Tali metodologie permettono, inoltre, l'introduzione di gruppi organici fluorurati, offrendo così nuove strategie per l'incorporazione di atomi di fluoro in composti farmaceutici.**

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Junior alla Ricerca 2022" riguarda il lavoro svolto nell'ultimi quattro anni presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bristol (GB), sotto la supervisione del Prof. Varinder Aggarwal. La ricerca sviluppata si è concentrata sulla reattività dell'estere pinacolico dell'acido boronico ("Bpin"), un gruppo funzionale considerato tra i più versatili in sintesi organica. Infatti, il gruppo Bpin può essere convertito in tanti altri gruppi funzionali, come per esempio alcoli, ammine, alogenuri. Tuttavia, la conversione del gruppo Bpin in gruppi fluorometilici (-CH<sub>2</sub>F) o difluorometilici (-CHF<sub>2</sub>) non era mai stata riportata in letteratura, per cui essa è stata oggetto del nostro studio. Infatti, poiché i gruppi -CH<sub>2</sub>F e -CHF<sub>2</sub> sono rispettivamente bioisosteric con un gruppo metile (-CH<sub>3</sub>) ed un gruppo idrossi (-OH), la loro incorporazione in molecole organiche è desiderabile per implementare l'attività biologica di queste ultime. Nel lavoro che abbiamo riportato, abbiamo dimostrato come sia possibile trasformare esteri boronici in gruppi -CH<sub>2</sub>F o -CHF<sub>2</sub> attraverso un processo a due stadi: prima una rea-

zione di omologazione di Matteson con un carbenoide fluorurato, e poi una sostituzione del gruppo Bpin, rispettivamente con un atomo di idrogeno o di fluoro (Fig. 1, 2). I carbenoidi fluorurati utilizzati sono facilmente ottenibili da reattivi commercialmente disponibili, ma essendo instabili, richiedono un uso in eccesso e basse temperature di reazione (-78 °C).

Le reazioni messe a punto mostrano una discreta compatibilità con altri gruppi funzionali, inclusi gli esteri metilici che potrebbero reagire con il carbenoide in eccesso. Tuttavia, mentre la conversione del gruppo Bpin in -CH<sub>2</sub>F sembra essere efficace in molti casi, la trasformazione nel gruppo -CHF<sub>2</sub> risulta invece penalizzata da una scarsa efficienza nel secondo stadio (sostituzione del gruppo Bpin con un atomo di fluoro), probabilmente a causa dell'instabilità del relativo intermedio di reazione. Un importante vantaggio di queste metodologie riguarda la loro stereospecificità: la disposizione spaziale dei sostituenti sul carbonio legato al Bpin non viene alterata durante il corso delle reazioni. Questo permette, quindi, di accedere a composti

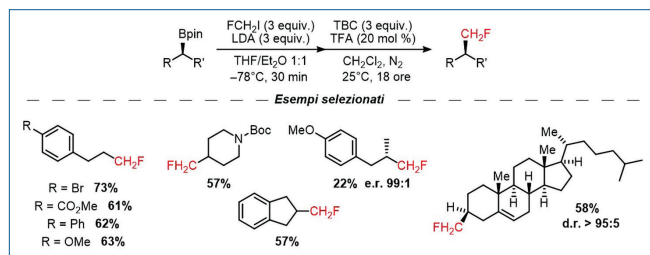


Fig. 1 - Da V. Fasano et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 8502

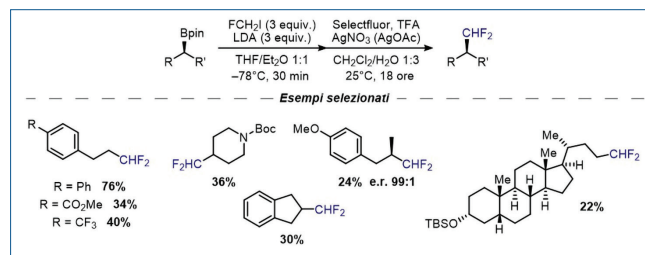


Fig. 2 - Da V. Fasano et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 8502

A Valerio Fasano è stato assegnato il Premio Junior alla Ricerca 'Chimica organica nei suoi aspetti metodologici' 2022 dalla Divisione di Chimica Organica della SCl.



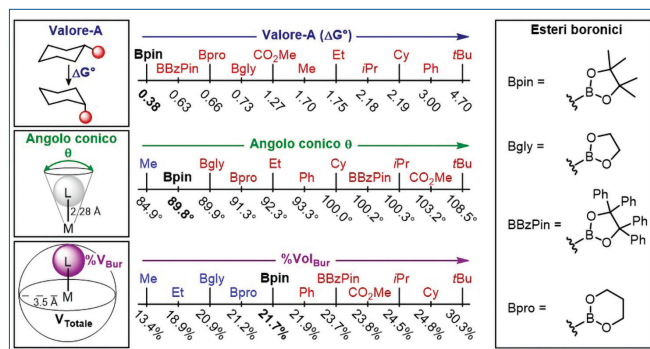
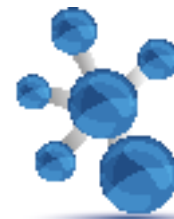


Fig. 3 - Da V. Fasano *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 22403

fluorometilati a disposizione spaziale (stereochemica) definita, un'utile caratteristica per il design di molecole biologicamente attive. Infatti, in altre reazioni di fluorometilazione la stereochemica è solitamente difficile da controllare dato che procedono attraverso reazioni di addizioni di radicali ad alcheni. La peculiare chimica del boro offre quindi vantaggi dal punto di vista stereochemico, tanto da essere ampiamente sfruttata in sintesi asimmetrica. Quest'ultima è stata al centro anche di altri lavori per i quali ho ricevuto il Premio Junior alla Ricerca 2022. Di particolare rilievo sono l'analisi stereodescrittiva del gruppo Bpin e lo studio sulla diastereoselettività nelle reazioni di omologazione degli esteri boronici. Nel primo caso, abbiamo mostrato come diversi parametri sperimentali e computazionali suggeriscono che il gruppo Bpin sia relativamente piccolo nonostante contenga due atomi di carbonio quaternari adiacenti l'un l'altro (Fig. 3). Infatti, la planarità della triade ossigeno-boro-ossigeno gioca un ruolo importante nella minimizzazione delle interazioni steriche con gli altri atomi presenti nell'estere boronico. Il nostro studio fornisce, quindi, una migliore correlazione tra l'ingombro sterico del gruppo Bpin e la stereoselettività os-

servata in specifiche reazioni degli esteri boronici. Nel secondo caso, abbiamo studiato computazionalmente l'origine della diastereoselettività nella reazione di omologazione degli esteri boronici (reazione di Matteson) (Fig. 4). Tale reazione prevede il trattamento di un estere boronico chirale con (diclorometil)litio in presenza di  $ZnCl_2$ . Il prodotto che si forma (un estere boronico  $\alpha$ -clorurato) contiene una nuova unità carboniosa la cui stereochemica viene dettata dall'ambiente asimmetrico che si crea durante la reazione. Il nostro studio ha mostrato come l'origine dell'asimmetria (in questo caso diastereoselettività) sia dovuta non solo a repulsioni steriche, ma anche ad un'interazione elettrostatica presente esclusivamente nello stato di transizione, quello a più bassa energia, che porta al prodotto osservato. Tale interazione attrattiva risulta fondamentale nel controllo della stereochemica del processo, come dimostrato dal fatto che i substrati che non possono instaurare tale interazione reagiscono con bassa diastereoselettività.

In conclusione, l'attività di ricerca descritta ha riguardato lo sviluppo di nuove metodologie sintetiche asimmetriche degli esteri boronici, con particolare rilievo sia all'introduzione di gruppi fluorometilici sia alla descrizione stereochemica della chimica riguardante gli esteri boronici.

### Ringraziamenti

I lavori premiati sono stati prodotti presso l'Università di Bristol, nei laboratori del Prof. Varinder Aggarwal che ringrazio sentitamente. Ringrazio inoltre il Prof. Daniele Passarella (Università di Milano) per la candidatura a questo premio prestigioso, come anche i membri della Divisione di Chimica Organica per aver gentilmente sostenuto e approvato la mia candidatura.

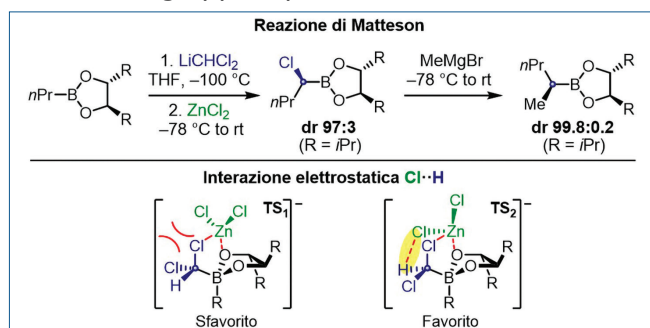


Fig. 4 - Da V. Fasano *et al.*, *Tetrahedron*, 2021, 78, 131810

### Boron Chemistry in Organic Synthesis

The Junior Research Award 2022 'Methodologies in organic chemistry' has been awarded for developing new asymmetric methodologies for the synthesis of boronic esters. The methodologies developed also allow the introduction of fluorinated groups, thus offering new strategies for the incorporation of fluorine atoms into active pharmaceutical ingredients.



Rocco Del Regno  
 Dipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli"  
 Università degli Studi di Salerno  
 Fisciano (SA)  
 rodelregno@unisa.it

## PRISMARENI: NUOVI HOST MACROCICLICI

*Il progetto di ricerca per il quale ho ricevuto il "Premio Tesi di Dottorato per l'Ambiente, l'Energia e le Nanoscienze" dalla Divisione di Chimica Organica della SCI, ha riguardato la scoperta di una nuova classe di molecole macrocicliche denominate Prismareni. I nostri studi hanno messo in luce alcune interessanti proprietà supramolecolari di questi host macrociclici.*

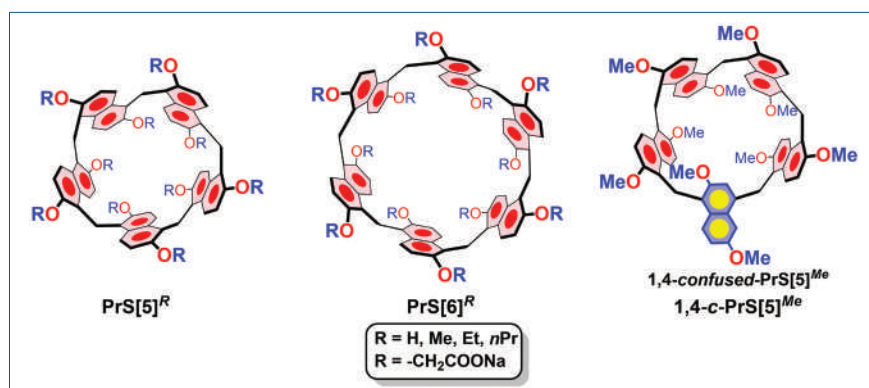


Fig. 1 - Prism[n]areni [1-4]

Il percorso di ricerca per il quale ho ricevuto il "Premio Tesi di Dottorato per l'Ambiente, l'Energia e le Nanoscienze" dalla Divisione di Chimica Organica della SCI, riguarda il lavoro svolto durante il mio periodo di Dottorato sotto la supervisione del prof. Carmine Gaeta. In particolare, durante questo percorso mi sono occupato della sintesi di nuovi macrocicli a base naftalenica, denominati Prismareni [1-4] e dello studio delle loro proprietà supramolecolari. La sintesi di nuovi macrocicli con estese cavità elettron-ricche [5] ha suscitato grande interesse tra i chimici supramolecolari negli ultimi decenni. Lo scopo è quello di mimare i biorecettori naturali, in particolar modo gli enzimi, che mostrano buona efficienza e selettività grazie alle caratteristiche strutturali dei siti attivi,

che garantiscono superfici di contatto ampie, e siti multipli di interazione. Quindi, prendendo ispirazione dai sistemi naturali, è stata progettata e studiata la sintesi di una nuova classe di macrocicli, a cui abbiamo dato il nome di Prismareni (Fig. 1).

I prism[n]areni [1, 2] sono macrocicli costituiti da unità di 2,6-dialcossinaftalene legate tra loro attraverso ponti metilenici in giunzioni di tipo 1,5 e mostrano un'estesa e profonda cavità aromatica ricca di elettroni  $\pi$ . Il primo approccio alla sintesi dei prismareni ha

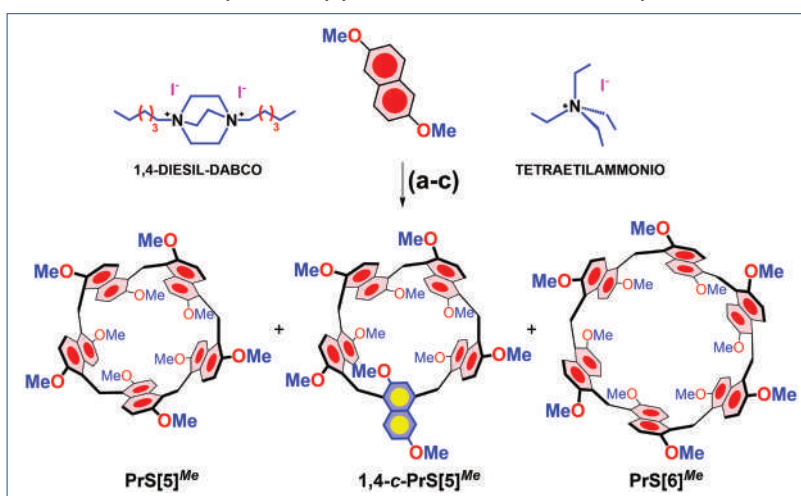


Fig. 2 - Sintesi dei PrS[n]<sup>Me</sup>. Condizioni e reagenti: a) 1,2-DCE, TFA, 70 °C, 22 h: PrS[5]<sup>Me</sup> (0,3%), 1,4-c-PrS[5]<sup>Me</sup> (40%); b) 1,4-diesil-DABCO, 1,2-DCE, TFA, 70 °C, 22 h: PrS[5]<sup>Me</sup> (47%), 1,4-c-PrS[5]<sup>Me</sup> (16%); c) tetraetilammonio, 1,2-DCE, TFA, 70 °C, 72 h: PrS[5]<sup>Me</sup> (0,3%), 1,4-c-PrS[5]<sup>Me</sup> (6%), PrS[6]<sup>Me</sup> (20%) [1]

A Rocco De Regno è stato assegnato 'Premio Tesi di Dottorato Chimica Organica per l'Ambiente, l'Energia e le Nanoscienze' 2022 dalla Divisione di Chimica Organica della SCI.

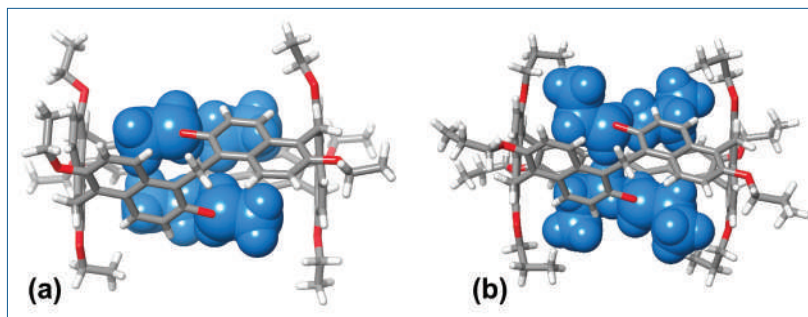


Fig. 3 - Strutture ai raggi X del: (a) PrS[6]<sup>Et</sup>; (b) PrS[6]<sup>nPr</sup> [2]

visto reagire il 2,6-dimetossinaftalene con paraformaldeide, in presenza di acido trifluoroacetico, in 1,2-dicloroetano. In tali condizioni, l'1,4-*confused* PrS[5]<sup>Me</sup> (1,4-*c*-PrS[5]<sup>Me</sup> in Fig. 2) è stato isolato con una resa 40% (Fig. 2).

Quando alla miscela di reazione viene aggiunto 1,4-diesil-DABCO, il prism[5]arene PrS[5]<sup>Me</sup>, con simmetria  $D_5$ , viene isolato con il 47% di resa grazie ad un effetto templato. In maniera diversa, aggiungendo il tetraetilammonio si ottiene il prism[6]arene PrS[6]<sup>Me</sup> in 20% di resa (Fig. 2) [1]. Processi templati analoghi sono stati già descritti in letteratura per altre classi di *host* macrociclici e definiti da Jeremy Sanders [4] come “*Supramolecular Templating in Thermodynamically Controlled Synthesis*”. Quindi, la distribuzione all'equilibrio dei prismareni può essere modificata aggiungendo appropriati *guest* ammoniaci nella miscela di reazione. A questo punto considerando questi risultati, abbiamo voluto investigare il ruolo delle catene alchiliche sui bordi dei prismareni nella distribuzione dei vari ciclooligomeri. In altre parole, ci siamo chiesti se la lunghezza delle catene alchiliche sui bordi del macrociclo prismarenico potesse influenzare la sintesi, le proprietà conformazionali e supramolecolari. Partendo da diversi monomeri con gruppi alchilici, come etossi o propossi, effettuando la reazione nelle medesime

condizioni, il prism[6]arene risulta essere il prodotto favorito. Inoltre, l'esamero è risultato essere il prodotto predominante anche in presenza di altri solventi non templanti, come decalina o cicloesano [2]. Dunque, indipendentemente dalla natura e dalle dimensioni del solvente, l'esamero PrS[6]<sup>R</sup> è sempre favorito e la sua formazione avviene con rese molto elevate e in tempi di reazione brevi [2].

Investigando la struttura del prism[6]arene mediante diffrazione ai raggi X, tecniche NMR e calcoli DFT, è stato osservato che quattro catene alchiliche dell'esamero sono interamente incluse all'interno della cavità del macrociclo (Fig. 3), interagendo con le pareti aromatiche tramite quattro interazioni C-H--- $\pi$ . Questo auto-riempimento della cavità dell'esamero è risultato essere cruciale non solo per la stabilizzazione termodinamica del macrociclo ma anche per guidare la reazione verso il derivato di interesse. Questo fenomeno è stato da noi definito “*Intramolecular Self-Template Effect*” [2]. I derivati Prism[n]arenici, sono dotati di un'estesa e profonda cavità interna elettrone-ricca, garantendo un'ottima affinità nei confronti di *guest* ammoniaci mono- e dicationici. Per esempio, il PrS[5]<sup>Me</sup> [1] è in grado di formare uno pseudo[2]rotassano con l'1,4-diesil-DABCO,

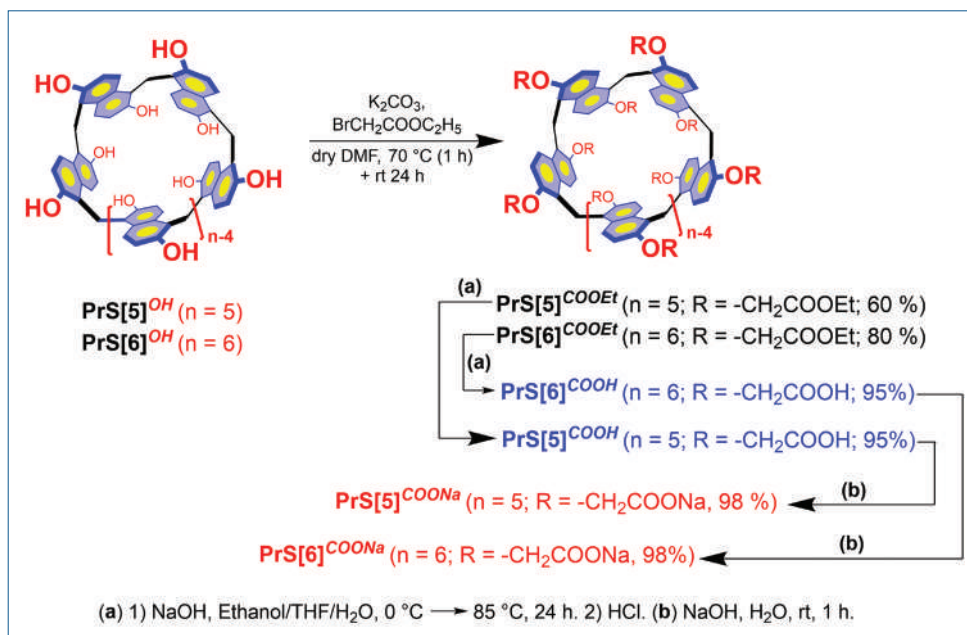


Fig. 4 - Sintesi dei Prism[n]areni solubili in acqua [4]

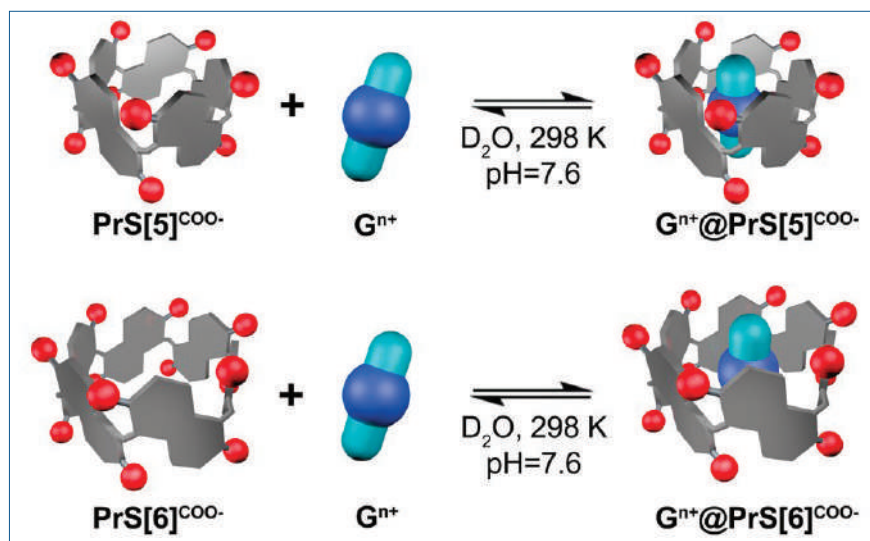


Fig. 5 - Equilibrio di complessazione schematizzato del PrS[5]<sup>COO-</sup> e del PrS[6]<sup>COO-</sup> con *guest* ammoniaci [4]

con una costante di associazione pari a  $3,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ . Questo risultato può essere razionalizzato sulla base dell'elevato grado di preorganizzazione del macrociclo e, soprattutto, dalle interazioni catione $\cdots\pi$  e C-H $\cdots\pi$  che stabilizzano il complesso [1]. In maniera del tutto analoga, anche nel caso del PrS[6]<sup>R</sup> sono state riscontrate costanti di associazione elevate in presenza di opportuni *guest* ammoniaci [2]. Successivamente ci siamo concentrati sullo studio di una procedura per la sintesi dei *per*-idrossilati dei prism[n]areni (PrS[n]<sup>OH</sup> in Fig. 4) [3]. Questi derivati sono utili precursori sintetici per la funzionalizzazione chimica dei bordi dei macrocicli prismarenic. La sintesi è stata condotta attraverso una reazione supramolecolarmente assistita. In altre parole, la demetilazione del derivato PrS[5]<sup>Me</sup> è condotta in presenza di tetrametilammonio. La formazione di un complesso *host-guest* stabilizza il pentamero PrS[5]<sup>Me</sup>, e favorisce la demetilazione rispetto alla conversione, acido catalizzata, in altri macrocicli prismarenic [3]. Le medesime reazioni, ma in assenza di *guest*, sono state condotte anche sui derivati PrS[6]<sup>R</sup> e *c*-PrS[5]<sup>Me</sup>, ottenendo i corrispondenti *per*-idrossilati, con rese quantitative [3]. Questi derivati possono essere considerati utili precursori sintetici per ottenere nuovi *scaffold* con proprietà supramolecolari differenti dai precursori. Infatti, da essi, sono stati progettati dei nuovi prism[n]areni solubili in acqua recanti gruppi carbossilati anionici sui bordi (Fig. 4) [4]. A questo punto, è stato interessante studiare le

capacità di riconoscimento in acqua del PrS[5]<sup>COONa</sup> e del PrS[6]<sup>COONa</sup> verso *guest* ammoniaci. Entrambi i derivati prismarenic sono stati in grado di formare complessi con cationi di natura ammoniacale G<sup>n+</sup>@PrS[n]<sup>COO-</sup> (n = 5 e 6) in acqua, come confermato da esperimenti di titolazione NMR (Fig. 5). I complessi mostrano valori di costanti compresi tra  $10^3$  e  $10^5 \text{ M}^{-1}$ , che sono più piccoli di quelli precedentemente determinati in solvente organico [1, 2]. Ciò probabilmente dovuto al diverso ambiente di complessazione, dove l'acqua compete per i legami idrogeno e solvata efficientemente le specie cariche [4].

Grazie all'ausilio di studi ITC, è stato dimostrato che i processi di complessazione sono guidati da diversi fattori termodinamici che dipendono dalla dimensione del prismarene e dalla carica del *guest*. In dettaglio, la complessazione dei cationi nella cavità del PrS[5]<sup>COONa</sup> è guidata da forze attrattive entalpicamente favorevoli, come interazioni di Coulomb o interazioni C-H $\cdots\pi$  e catione $\cdots\pi$ . In particolar modo, la formazione di complessi supramolecolari con *guest* più voluminosi e dicationici, è guidata da un guadagno entalpico, dovuto a interazioni più forti tra il *guest* e le pareti aromatiche interne del macrociclo. Per quanto riguarda il derivato esamerico, il riconoscimento molecolare con specie mono cationiche è entropicamente favorito. Questo guadagno entropico è dovuto alla desolvatazione dei cationi ma anche al rilascio di molecole d'acqua dalla cavità del macrociclo. Diversamente, l'incapsulamento dei *guest* dicationici, è guidato entalpicamente dalle interazioni elettrostatiche [4]. Le caratteristiche di questi nuovi macrocicli solubili in acqua, potrebbero aprire la strada alla progettazione di nuovi sistemi supramolecolari con intriganti proprietà di riconoscimento in mezzo acquoso. In conclusione, durante il mio percorso di dottorato è stata studiata una nuova classe di macrocicli a base naftalenica: i prismareni. Dal 2020 questa nuova classe di macrocicli ha suscitato interesse nella comunità scientifica [7]. Infatti, molto recentemente, questi sono stati adoperati in interessanti applicazioni. In particolare, sulla base delle pro-



prietà di riconoscimento riscontrate per i prismareni [1, 2, 4], sono stati ottenuti e studiati i primi fotoiniziatori supramolecolari a base prismarenica (supra-fotoiniziatori) [8]. Inoltre, cristalli non porosi (NACs), basati sul prisma[5]arene, hanno mostrato un alto potenziale nell'adsorbire diverse molecole organiche volatili (VOCs) [9].

### Ringraziamenti

Rinnovo il mio ringraziamento alla Divisione di Chimica Organica della SCI per avermi conferito questo riconoscimento nell'ambito del "Premio Tesi di Dottorato per l'Ambiente, l'Energia e le Nanoscienze". Ringrazio, inoltre, la redazione della rivista "La Chimica e l'Industria" per avermi dato l'opportunità di scrivere questo articolo.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Della Sala *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 1752.  
[2] R. Del Regno *et al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9952.  
[3] R. Del Regno *et al.*, *Org. Lett.*, 2021, **23**, 8143.

- [4] R. Del Regno *et al.*, *Org. Lett.*, 2022, **24**, 2711.  
[5] H. Yao *et al.*, Naphthol-Based Macrocycles, in *Handbook of Macrocyclic Supramolecular Assembly*, Springer, Singapore, 2019.  
[6] R.L.E. Furlan *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**(8), 4801.  
[7] Highlighted in L.-P. Yang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15794.  
[8] a) Q. Song *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**, 2100299; b) Q. Song, *et al.*, *Macromolecules*, 2021, **54**, 8314.  
[9] D. Pei, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2022, **433**, 134463.

### Prismarenes: New Macrocyclic Hosts

The research project, for which I received the "Premio Tesi di Dottorato per l'Ambiente, l'Energia e le Nanoscienze" by the "Divisione di Chimica Organica", concerned the discovery of a new class of macrocyclic host, named Prismarenes. Our studies have highlighted some interesting supramolecular properties of these macrocyclic hosts.



# SCARICA L'APP!!

Leggi la rivista sul telefonino e sui tuoi dispositivi.  
È gratuita! Disponibile per sistemi Android e iOS.





# UBIQUITINAZIONE DI TAU CON METODI SEMI-SINTETICI

*La Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici della SCI e la Società Italfarmaco conferiscono il Premio “Gastone De Santis” a giovani ricercatori per ricerche rilevanti per la Chimica dei Sistemi Biologici. Tra i vincitori 2022 vi è Francesca Munari per lo sviluppo di approcci di chimica biologica rivolti allo studio dell’ubiquitinazione di Tau, una proteina chiave nella malattia di Alzheimer.*

**T**au è una proteina espressa principalmente nel sistema nervoso centrale che, legando e stabilizzando i microtubuli, contribuisce alla regolazione di funzioni neuronali fondamentali. Tau è intrinsecamente disordinata ma in condizioni patologiche può subire una transizione conformazionale a strutture amiloidi, ricche di foglietti- $\beta$ , e formare filamenti che si accumulano nei neuroni in forma di grovigli neurofibrillari (NFT) [1]. Questi rappresentano la caratteristica istopatologica distintiva di una vasta classe di malattie neurodegenerative molto gravi e, ad oggi, incurabili chiamate taupatie. Tra le taupatie vi è anche la forma di demenza più diffusa al mondo, ovvero la malattia di Alzheimer. Lo studio chimico-strutturale del cambiamento conformazionale e dell’aggregazione della proteina Tau può quindi portare ad un avanzamento della comprensione dei meccanismi molecolari alla base delle taupatie e fornire nuove informazioni per la progettazione di farmaci più efficaci mirati al rallentamento del processo neurodegenerativo e al ripristino della funzionalità neuronale.

Molti residui amminoacidici nei filamenti patologici di Tau presentano modifiche chimiche (e.g. fosforilazione, acetilazione, glicosilazione) chiamate modifiche post-traduzionali (PTMs). Queste sono usate tipicamente dalle cellule per regolare particolari processi cellulari. Lo studio delle modifiche di Tau è rilevante per capire le basi molecolari della neurodegenerazione in quanto gruppi di PTMs ben definiti sono stati associati a specifici stadi clinici che caratterizzano la progressione e la gravità della malattia di Alzheimer. Oltre ad essere ampiamente fosforilata in residui di serina e treonina, la proteina Tau isolata da

filamenti patologici presenta diverse lisine modificate per ubiquitinazione, ovvero legate covalentemente a uno o più monomeri di proteina ubiquitina mediante legame isopeptidico [2]. La maggior parte delle lisine ubiquitinate si trova nella parte di proteina che lega i microtubuli e che è coinvolta nella formazione di filamenti amiloidi. Nelle cellule l’ubiquitinazione è controllata dall’azione coordinata di tre enzimi (E1, E2, E3) che catalizzano la formazione di un legame isopeptidico tra il gruppo carbossilico della glicina C-terminale dell’ubiquitina e il gruppo  $\epsilon$ -ammino della lisina della proteina bersaglio. L’ubiquitinazione funge solitamente da segnale per direzionare un substrato proteico agli apparati di degradazione cellulare. Recenti studi basati sulla crio-microscopia elettronica hanno inoltre rivelato che l’ubiquitinazione dei filamenti di Tau potrebbe avere un ruolo strutturale nell’impaccamento dei filamenti [3]. In questo contesto, il lavoro di ricerca che ho svolto in questi ultimi anni in qualità di ricercatrice presso il gruppo di Chimica delle Macromolecole Biologiche dell’Università di Verona, ha avuto l’obiettivo di comprendere il ruolo dell’ubiquitinazione di Tau nel modulare il processo di formazione dei filamenti amiloidi.

Lo studio del meccanismo di aggregazione di Tau in funzione di diversi fattori, tra cui le modifiche chimiche, richiede l’utilizzo di campioni di proteina altamente controllati, omogenei e modificati in modo univoco. Dal momento che tali caratteristiche sono difficilmente ottenibili mediante l’utilizzo di enzimi, negli ultimi anni sono stati sviluppati metodi semi-sintetici basati sulla coniugazione chimica di precursori proteici. Per ottenere campioni di proteina Tau

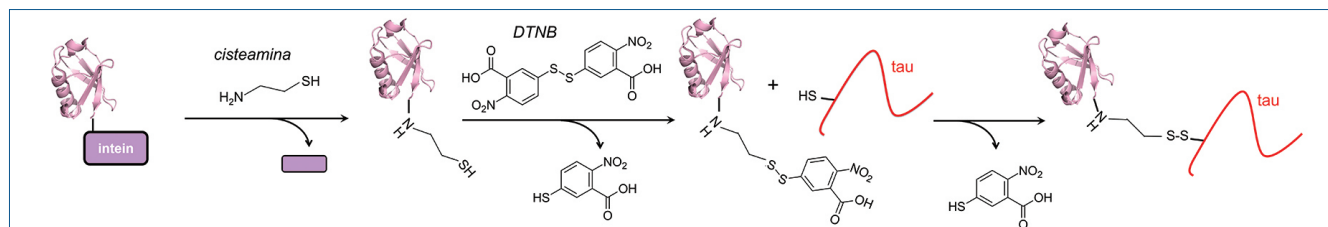
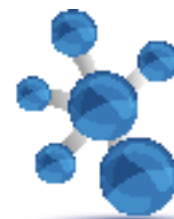


Fig. 1 - Schema di produzione di Tau ubiquitinata per via semi-sintetica. L'ubiquitina è rappresentata come modello strutturale in rosa, mentre l'intaina e Tau sono rappresentate schematicamente in viola e rosso

ubiquitinata in siti specifici, ho sviluppato un metodo semisintetico basato sulla formazione di un legame disolfuro tra un residuo di cisteina introdotto in una posizione specifica nella proteina bersaglio e l'amminoetantiolo C-terminale di un derivato dell'ubiquitina, in sostituzione del legame isopeptidico. Il procedimento è illustrato in Fig. 1. È stata, innanzitutto, prodotta una proteina ricombinante in cui l'ubiquitina è clonata all'N-terminale dell'intaina GyrA. La reazione tra inteina e cisteamina genera per trans(tio)-esterificazione e riarrangiamento acilico S-N un derivato di ubiquitina con un amminoetantiolo C-terminale (Ub-SH). Ub-SH viene fatta poi reagire con 2,2'-ditiobis(5-nitropyridine) (DTNP) oppure con acido 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoico) (DTNB), per dare un disolfuro asimmetrico attivato. Questo è quindi fatto reagire con un singolo residuo di cisteina, collocato in una specifica posizione sulla proteina Tau per mutagenesi, per ottenere i prodotti di Tau ubiquitinata. Mediante questo metodo semisintetico il gruppo di ricerca dell'Università di Verona ha quindi prodotto diversi regioisomeri di proteina ubiquitinata in modo selettivo nelle posizioni 254, 311 e 353, come specie rappresentative di Tau ubiquitinata trovate nei filamenti patologici *in vivo*. Sono state quindi studiate le proprietà di aggregazione dei tre campioni modificati mediante diverse tecniche biofisiche, tra cui saggi cinetici di fluorescenza, microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia a trasmissione elettronica (TEM), per valutare l'impatto dell'ubiquitinazione nella formazione di filamenti di Tau. I risultati, pubblicati su *Angew. Chem. Int. Ed.* [4] e *Int. J. Mol. Sci.* [5], hanno dimostrato che l'ubiquitinazione ritarda la formazione e ostacola l'allungamento dei filamenti. La modifica nei tre siti ha effetti inibitori diversi sulla capacità di Tau di formare filamenti, e l'ubiquitinazione in posizione 311 ha l'effetto inibitorio più rilevante nell'aggregazione della proteina Tau. Studi futuri focalizzati sugli effetti sinergici di diverse modificazioni post-traduzionali, come l'ubiquitinazione, la fosforilazione e l'acetilazione, permetteranno di ottenere una comprensione molecolare dell'effetto

complessivo di modifiche chimiche sul processo di aggregazione patologica di Tau, con la finalità di progettare nuove strategie terapeutiche per limitare la progressione di malattie neurodegenerative molto diffuse nella popolazione.

### Ringraziamenti

Francesca Munari ringrazia vivamente la Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici della Società Chimica Italiana e la Società Italfarmaco SpA per il riconoscimento assegnato, ed il gruppo di Chimica delle Macromolecole Biologiche dell'Università degli Studi di Verona guidato da Michael Assfalg e Mariapina D'Onofrio, presso cui il lavoro è stato svolto. La ricerca è stata finanziata dall'Associazione Alzheimer (grant numero AARG-17-529221 a M. D'Onofrio), dall'Università di Verona, (Progetto Ricerca di Base 2015 a M. D'Onofrio), e dalla Fondazione Umberto Veronesi che ha assegnato una borsa di studio post-dottorato a F. Munari nel 2017.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] E.M. Mandelkow, E. Mandelkow, *Trends Cell Biol.*, 1998, **8**, 425.
- [2] H. Wesseling *et al.*, *Cell*, 2020, **183**(6), 1699e13.
- [3] T. Arakhamia *et al.*, *Cell*, 2020, **180**(4), 633e12.
- [4] F. Munari *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 6607.
- [5] F. Munari *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**(12), 4400.

### Ubiquitination of Tau by Semisynthesis

The Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici of SCI and Società Italfarmaco confer the "Gastone De Santis" Award to young researchers for research activities relevant to the Chemistry of Biological Systems. Among the 2022 winners is Francesca Munari for the development of biological chemistry approaches aimed at studying the ubiquitination of Tau, a key protein in Alzheimer's disease.



Mario Prosa, PhD  
Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)  
Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Bologna  
mario.prosa@cnr.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.2.56>

## UN SENSORE PER RIDURRE LE PERDITE ALIMENTARI

**Le contaminazioni alimentari che si propagano fino alle fasi avanzate di produzione causano ingenti problematiche economiche, sociali ed ambientali. Grazie all'innovativa integrazione di due dispositivi optoelettronici organici e di un reticolo plasmonico nasce una nuova classe di sensori miniaturizzati per analizzare gli alimenti nelle prime fasi di produzione.**

Con una popolazione mondiale di quasi 8 miliardi di persone la sostenibilità alimentare è un tema di primaria importanza. Ogni anno circa 1,3 miliardi di tonnellate di cibo vengono persi o sprecati, con delle perdite economiche che, in Europa, si attestano intorno ai 143 miliardi di euro [1]. Le conseguenze però non sono soltanto economiche. Le perdite e gli sprechi alimentari generano infatti il 6% delle emissioni globali di gas serra [2].

La causa dell'inefficienza alimentare è principalmente dovuta agli sprechi dei piccoli venditori e dei consumatori, e alle perdite che avvengono invece durante le fasi di produzione e di distribuzione [1]. In quest'ultimo caso, le azioni di smaltimento vengono intraprese in seguito ad eventi di contaminazione chimica o biologica. Ne consegue una forte necessità di controllare l'intera filiera alimentare, soprattutto nelle prime fasi di produzione dove è ancora possibile attuare azioni correttive

per evitare che la contaminazione raggiunga le fasi di raccolta e smistamento (Fig. 1).

Ad oggi esistono diversi strumenti di analisi che permettono di verificare la sicurezza alimentare prima che il cibo arrivi al consumatore. Spesso viene utilizzato un metodo di rilevamento del contaminante basato sul fenomeno della risonanza plasmonica di superficie (SPR) [3]. Il metodo è molto efficiente ma richiede l'utilizzo di componenti ottiche ingombranti e costose, per cui tali sensori SPR trovano applicazione principalmente su scala di laboratorio. Il trasporto dei campioni dal sito di produzione ai laboratori, oltre ad incrementare i costi di analisi, introduce un ritardo nel processo analitico a discapito della necessità di monitoraggio nelle prime fasi di produzione (Fig. 1).

Per sopperire a tale necessità è basilare progettare un sensore SPR che sia miniaturizzato, veloce nella risposta, a basso costo e facile da utilizzare

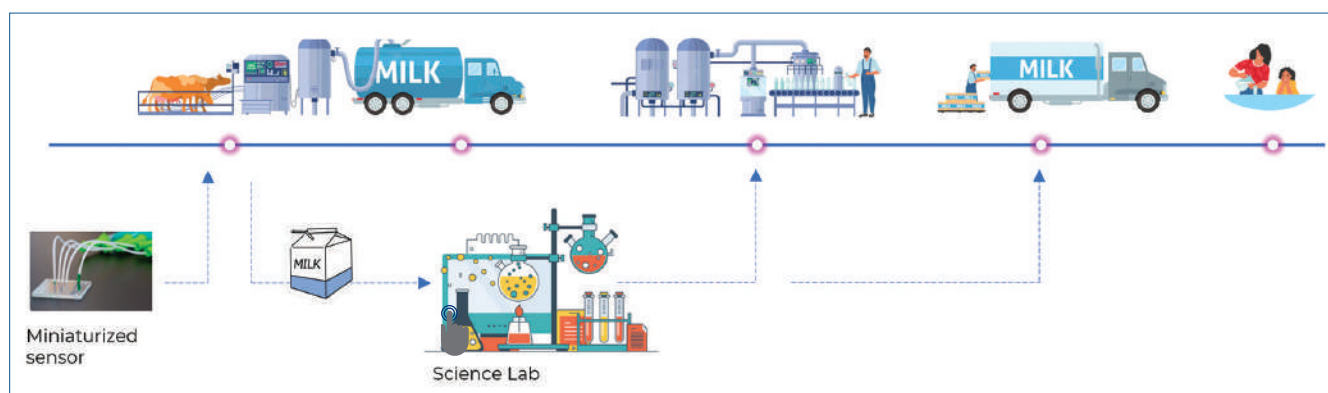


Fig. 1 - Strumenti di analisi nella filiera produttiva del latte

Mario Prosa (Divisione di Chimica Fisica), autore del lavoro "Organic Light-Emitting Transistors in a Smart-Integrated System for Plasmonic-Based Sensing", pubblicato su *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**, 2104927 (DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202104927>) e condotto presso il CNR-ISMN, è risultato vincitore del Premio Levi 2021 attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana.

Qui il link al [video](#).





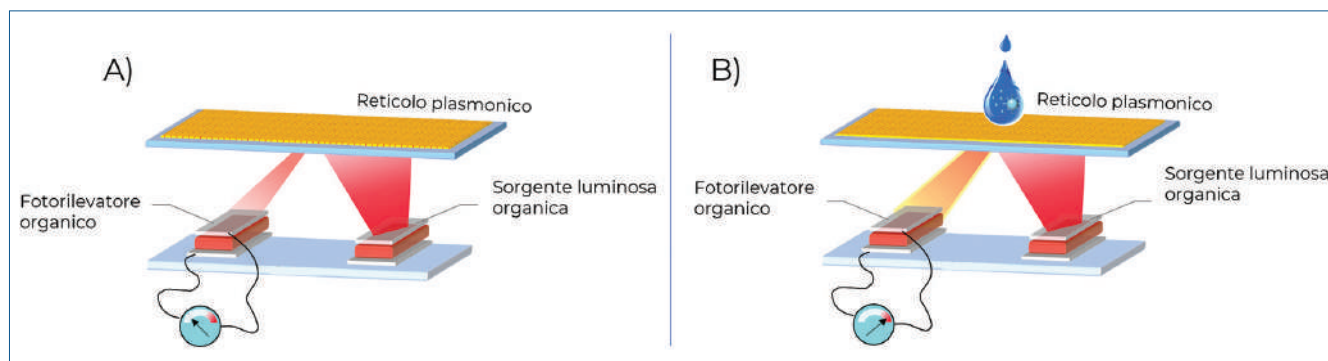


Fig. 2 - Sensore SPR miniaturizzato che comprende un dispositivo elettroluminescente organico, un fotorilevatore organico e un reticolo plasmonico nanostrutturato (A); principio di funzionamento del sensore in cui la presenza di un contaminante induce una variazione dell'intensità della luce che raggiunge il fotorilevatore con conseguente incremento del segnale elettrico in uscita (B)

da operatori non esperti, così da abilitare le analisi direttamente sul luogo di interesse. Il nuovo strumento di analisi deve obbligatoriamente mantenere le proprietà principali dei sensori SPR, cioè avere un'alta sensibilità, fornire un riconoscimento selettivo dei contaminanti, garantire analisi quantitative o semi-quantitative e consentire più analisi su un unico campione.

Uno dei modi per soddisfare questi requisiti è attraverso la combinazione dell'*optoelettronica organica*, nota per la sua versatilità e il basso costo, e la *plasmonica*, che fornisce alte prestazioni analitiche. Lo scopo è quello di attivare il fenomeno dell'SPR utilizzando dei sistemi ottici miniaturizzati basati su materiali nanostrutturati.

L'*optoelettronica organica* è rinomata per le dimensioni estremamente ridotte (spessore intorno alle centinaia di nanometri) e le caratteristiche facilmente adattabili al campo di applicazione [4]. Negli anni questi sistemi sono diventati parte della società, come nel caso dei diodi organici ad emissione di luce (OLED) che attualmente costituiscono i display di alcuni smartphone.

Di recente, la tecnologia ha avuto un ulteriore sviluppo grazie all'accoppiamento di due dispositivi, un OLED e un fotorilevatore organico (OPD), su un'unica piattaforma per ottenere un sistema in grado sia di emettere che di leggere segnali ottici. È nata una nuova classe di sistemi optoelettronici multifunzionali che possono, ad esempio, riconoscere il grado di saturazione di ossigeno nel sangue [5-7].

L'utilizzo di una piattaforma miniaturizzata di questo tipo per attivare il fenomeno dell'SPR favorirebbe l'espletamento dei processi analitici sul sito di produzione o sul luogo interesse.

Nel nuovo concetto di sensore SPR, la piattaforma organica che comprende la sorgente luminosa (es. OLED) e il fotorilevatore ottico (es. OPD), coopera con l'elemento cardine per le analisi che è il reticolo plasmonico nanostrutturato (Fig. 2a). Si tratta di una struttura le cui caratteristiche ottiche cambiano in risposta ad una variazione di indice di rifrazione [8]. Nello specifico, quando la superficie superiore del reticolo plasmonico viene esposta ad una variazione di indice di rifrazione, dovuta alla presenza di un contaminante, l'intensità della luce riflessa dalla superficie inferiore del reticolo viene modulata di conseguenza (Fig. 2b).

Per uno sviluppo sperimentale del sensore è necessario che i singoli dispositivi rispondano nella stessa regione spettrale così che possano interagire otticamente. A tal proposito, è opportuno sottolineare che le caratteristiche del reticolo sono estremamente sensibili all'angolo di riflessione, e, solitamente, l'efficienza massima si ottiene intorno a 0°. Questo requisito può essere soddisfatto avvicinando i due dispositivi organici quanto più possibile, compatibilmente con le tolleranze di fabbricazione. In alternativa, i limiti tecnici si possono superare combinando un OPD con un particolare dispositivo elettroluminescente denominato OLET, acronimo di "organic light-emitting transistor".

È un dispositivo che emette una striscia luminosa larga qualche decina di micrometri, la cui posizione può essere modulata lateralmente in base al voltaggio di lavoro che viene applicato al dispositivo [9]. Integrando un OPD direttamente sull'OLET si ottiene, quindi, un nuovo dispositivo con la capacità di variare a piacimento la distanza tra la zona di emissione di luce e quella di lettura del segnale ottico

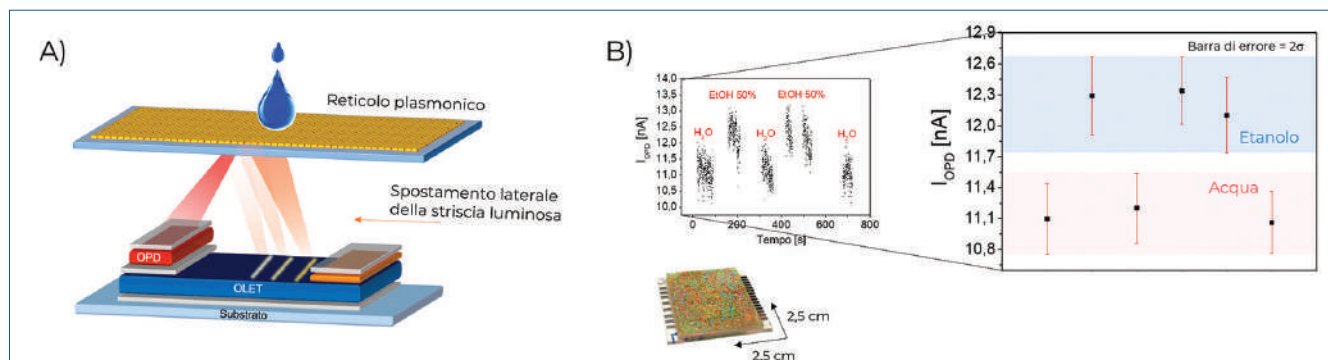


Fig. 3 - Sensore SPR in cui il reticolo plasmonico viene attivato da un dispositivo che integra un OPD direttamente su un elettrodo di un OLET; la striscia micrometrica di luce dell'OLET può essere spostata lateralmente riducendo l'angolo di riflessione sul reticolo (A). Foto del sensore SPR miniaturizzato e sua risposta nel tempo, espressa come fotocorrente dell'OPD ( $I_{OPD}$ ), alternando acqua o etanolo (50% v/v in acqua) sulla superficie del reticolo plasmonico quando l'OLET è acceso ad un voltaggio costante (B)

(Fig. 3a). In vista dell'implementazione del reticolo plasmonico, tale dispositivo permetterebbe quindi di selezionare l'angolo di lavoro ottimale del sensore SPR, arrivando anche a valori di quasi normalità della riflessione [10].

OLET, OPD e reticolo plasmonico sono però oggetti tridimensionali caratterizzati da proprietà non ideali per cui, per un'accurata valutazione e progettazione della geometria del sensore, bisogna considerare tutti gli angoli diedri, la possibile polarizzazione della luce, gli effetti di diffrazione e le tolleranze del processo di fabbricazione dei dispositivi. Alcuni metodi semi-analitici computazionali sono estremamente efficaci per simulare e individuare le caratteristiche geometriche per un funzionamento ottimale del sensore SPR, come, ad esempio, l'utilizzo di metodi misti (esempio: *rigorous wave coupled analysis* e *field tracing*).

Mediante l'utilizzo delle tecniche di sublimazione in alto vuoto, per i dispositivi optoelettronici, e della litografia colloidale, per il reticolo plasmonico, si riescono a garantire tutti i requisiti per l'ottenimento del sensore SPR.

Il corretto funzionamento può essere verificato esponendo la superficie esterna del reticolo a soluzioni di saccarosio o etanolo. La risposta elettrica dell'OPD viene monitorata nel tempo dopo aver acceso l'OLET con un voltaggio adeguato. Il saccarosio o l'etanolo sono dei liquidi di riferimento che servono ad indurre variazioni di indice di rifrazione sulla superficie del reticolo in modo paragonabile a quelle indotte dalla presenza di un contaminante. Come si vede in Fig. 3b, cambiare il liquido di analisi da acqua ad una soluzione acquosa di etanolo

al 50% v/v comporta un cambiamento della fotocorrente dell'OPD. Questa transizione da acqua ad etanolo può essere correlata alla variazione di segnale indotta da 10 ng/mm<sup>2</sup> di contaminante proteico sulla superficie plasmonica.

La possibilità di funzionalizzare il reticolo plasmonico con opportuni elementi di bioriconoscimento consentirebbe, infatti, di analizzare analiti di interesse alimentare, come ad esempio la lattoferrina e la streptomycina nel latte [11]. Il primo analita è una proteina con cui si valuta la qualità del latte, mentre il secondo è un antibiotico che, se assunto periodicamente, può causare problemi di antibiotico-resistenza. Inoltre, le dimensioni molto contenute del sensore (inferiore a 0,1 cm<sup>3</sup>) unitamente alla presenza di più sensori su un unico substrato permetterebbe di fare molteplici indagini analitiche contemporanee su uno stesso campione.

È evidente che la potenzialità analitica del sensore dipende fortemente dalla sinergia tra elementi di diversa natura e ambito disciplinare, come l'optoelettronica, la plasmonica, la microfluidica, la biodiagnostica e la gestione dei dati.

L'importanza di sviluppare sistemi di questo tipo risiede principalmente nella versatilità applicativa che prelude ad una diffusione dei biosensori portatili nei più svariati campi, che possono riguardare l'alimentazione, il monitoraggio ambientale o anche la diagnostica medica.

La Comunità Europea ha recentemente finanziato due progetti nell'agroalimentare con l'obiettivo di sviluppare questa tipologia di sensori per utilizzarli nella filiera di produzione del latte [12], o per l'analisi di contaminanti da parte di piccoli produttori e



rivenditori locali in catene alimentari come l'acquaponica, il miele, la birra e il latte crudo [13]. Il forte interesse della Comunità Europea incontra, infatti, quello di grandi aziende alimentari come Parmalat, controllata dalla multinazionale Lactalis, o di organizzazioni di agricoltori come Confagricoltura. I consorzi di questi progetti uniscono enti specializzati in diversi ambiti disciplinari e sono coordinati dal Consiglio Nazionale delle Ricerche.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/food-losses-waste/>
- [2] J. Poore, T. Nemecek, *Science*, 2018, **360**, 987.
- [3] L. Jason-Moller, M. Murphy, J.A. Bruno, *Curr. Protoc. Protein Sci.*, 2006, **19**(13), 45.
- [4] G. Schweicher, G. Garbay *et al.*, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1905909.
- [5] C.M. Lochner, Y. Khan *et al.*, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1.
- [6] Y. Khan, D. Han *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2018, **115**, E11015.
- [7] A.K. Bansal, S. Hou *et al.*, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 7638.
- [8] B. Bottazzi, L. Fornasari *et al.*, *J. Biomed. Opt.*, 2014, **19**, 017006.
- [9] M. Prosa, S. Moschetto *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 15048.
- [10] M. Prosa, E. Benvenuti *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2104927.
- [11] M. Bolognesi, M. Prosa *et al.*, *Adv. Mater.*, 2023, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202208719>
- [12] <https://www.moloko-project.eu/>
- [13] <https://h-alo.eu/>

### A Sensor Tackling Food Loss

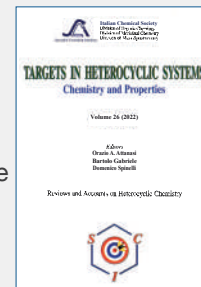
Food contamination spreading to advanced food production and processing stages causes relevant economic, social, and environmental issues. Integrating two organic optoelectronic devices and a plasmonic grating enables the development of a new class of miniaturized sensors for the analysis of food at an early stage of the supply chain.

## LIBRI E RIVISTE SCI

### Targets in Heterocyclic Systems Vol. 26

È disponibile il 26° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

[https://www.soc.chim.it/it/libri\\_collane/th/s/vol\\_26\\_2022](https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_26_2022)



Sono disponibili anche i volumi 1-25 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](http://www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo)), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
  
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

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



Demetra Giuri, PhD

Peptide Foldamers and Materials Lab

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

demetra.giuri2@unibo.it

DOI: <http://dx.doi.org/10.17374/CI.2023.105.2.60>

# GEL MULTICOMPONENTE PER CRESCERE CRISTALLI

**La preparazione di gel supramolecolari multicomponenti offre la possibilità di ottenere materiali inaccessibili con le singole componenti. In questo lavoro abbiamo miscelato un gelatore stabile ed uno in grado di cristallizzare nel tempo. Il gelatore stabile è in grado di allinearsi in un campo magnetico, formando un gel allineato che influenza la morfologia dei cristalli in crescita al suo interno.**

I gelatori a basso peso molecolare (*Low-Molecular-Weight Gelators*, LMWG) sono molecole a basso peso molecolare (solitamente inferiore ai 1000 Da) in grado di auto-assemblarsi in strutture supramolecolari, come fibre e gel. Negli ultimi vent'anni hanno ricevuto una grande attenzione grazie alla loro versatilità e alla facilità di modifica della loro struttura chimica, che permette di ottenere materiali adatti a diverse applicazioni, dalla bonifica ambientale [1, 2] alla crescita di cristalli [3], al campo medico [4] e cosmetico [5].

Gli LMWG si assemblano attraverso interazioni non covalenti, come il legame a idrogeno, lo stacking  $\pi$ - $\pi$  e le interazioni di Van der Waals. La natura dinamica delle interazioni non covalenti permette di preparare materiali reversibili, cosa che distingue questi materiali *supramolecolari* dai materiali polimerici. I peptidi e i derivati peptidici sono particolarmente interessanti come LMWG, per la loro semplicità di sintesi anche su larga scala, per la varietà di interazioni non-covalenti che possono instaurare e per le loro biocompatibilità e biodegradabilità. Il processo di gelificazione inizia quando alla soluzione del gelatore viene aggiunto uno stimolo (*trigger*) che porta a una riduzione della sua solubilità. L'innesco può essere un input fisico o chimico, come una variazione di temperatura, un cambio di solvente, una variazione di pH. Il *trigger* provoca l'assemblaggio delle molecole di gelatore in strutture lunghe, più comunemente fibre, che si aggrovigliano tra loro formando un reticolo tridimensionale in grado di intrappolare

il solvente. Questo materiale si definisce *gel* se non fluisce quando sottoposto alla forza di gravità. Il gel è infatti un materiale considerato "solido" nel suo comportamento reologico, anche quando più del 99% in peso del materiale è liquido (il solvente).

Combinare due o più gelatori nella formazione di gel *multicomponente* permette di ottenere materiali con proprietà innovative, che non si avrebbero utilizzando le singole componenti. La miscelazione dei due o più gelatori può portare a diversi risultati, da un'intima miscelazione (gel *co-assembled*), in cui ogni fibra è mista e contiene tutte le componenti, fino alla totale auto-selezione (gel *self-sorted*), in cui ogni gelatore assembla con se stesso, formando fibre "pure". Il tipo di reticolo risultante determina le proprietà finali del materiale.

Nel lavoro "*Exploiting and controlling gel-to-crystal transitions in multicomponent supramolecular gels*" (<https://doi.org/10.1039/D1SC02347K>), per cui ho ricevuto il Premio Primo Levi 2021 della Società Chimica Italiana ([https://www.youtube.com/watch?v=7wBfTy2mWQU&t=17s&ab\\_channel=SCI-Giovani](https://www.youtube.com/watch?v=7wBfTy2mWQU&t=17s&ab_channel=SCI-Giovani)) abbiamo studiato un gel *multicomponente* costituito da due gelatori (A e B) [6]. Il gelatore A è un raro esempio di gelatore *metastabile*. Utilizzando il cambiamento di pH (da basico ad acido) come trigger del processo di gelificazione, esso, infatti, forma un gel dal quale, con il tempo, parte un processo di cristallizzazione, che dissolve il network del gel, lasciando una soluzione con cristalli (Fig. 1) [7]. Il gelatore B, invece, ha la peculiarità di formare in

Demetra Giuri (Divisione di Chimica Organica), autrice del lavoro "Exploiting and controlling gel-to-crystal transitions in multicomponent supramolecular gels", pubblicato su *Chemical Science*, 2021, 12, 9720 (DOI: <https://doi.org/10.1039/D1SC02347K>) e condotto presso l'Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, è risultata vincitrice del Premio Levi 2021 attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana.

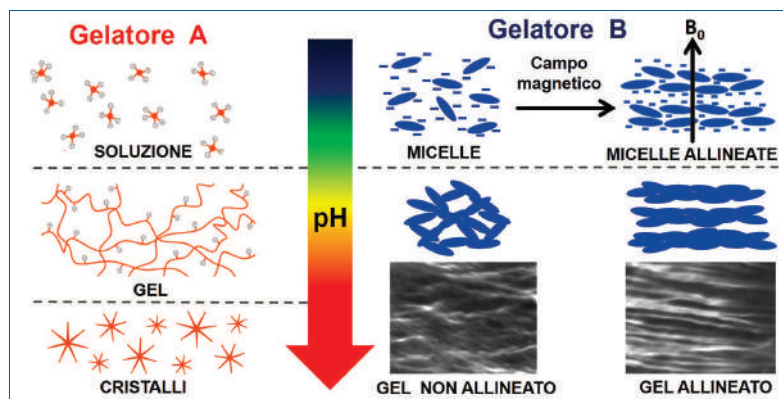


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del comportamento di A e B in soluzione a pH basico e in gel a pH acido

soluzione a pH basico delle micelle allungate (*worm-like*) che si allineano se messe in presenza di un forte campo magnetico [8]. Queste micelle mantengono l'allineamento nel momento in cui il pH della soluzione viene abbassato per formare il gel, portando alla formazione di un gel con fibre allineate.

Innanzitutto, abbiamo caratterizzato i gel delle componenti singole, solo A e solo B, in termini di proprietà reologiche, morfologia (sia dei gel che dei cristalli) e raggi X. Siamo poi passati alla caratterizzazione del gel multicomponente (AB) ottenuto miscelando le soluzioni a pH basico di A e di B, e aggiungendo poi un acido per abbassare il pH e formare il gel. Nel sistema misto si forma inizialmente un gel, ma dopo circa 20 minuti dall'aggiunta dell'acido, si osserva la formazione di cristalli. La loro morfologia è diversa da quella dei cristalli formati nel gel monocomponente di A: in presenza di B, essi appaiono più simili ad aggregati dendritici. Nonostante le differenze visive, i raggi X di polveri hanno confermato che i cristalli formati nel gel multicomponente sono uguali ai cristalli di A. Questo primo indizio, insieme alle analisi NMR (Nuclear Magnetic Resonance) e SANS (Small Angle Neutron Scattering), hanno dimostrato che il sistema AB è di tipo *self-sorted* sia in soluzione che in stato gel, quindi ognuno dei due gelatori assembla solo con se stesso, creando due network indipendenti (Fig. 2). Con il

passare del tempo, il reticolo fibroso di A converte in cristalli, che rimangono intrappolati e sospesi nel gel di B. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il gel misto AB risulta complessivamente più rigido dei gel delle singole componenti, probabilmente grazie alla presenza dei cristalli che fungono da riempitivo di rinforzo.

Tuttavia la caratteristica più interessante in questo sistema misto è costituita dalla possibilità di utilizzare il componente gelificante (B) per influenzare la cristallizzazione dell'altro componente, A. Abbiamo quindi miscelato le due soluzioni di A e B, aggiunto l'acido per iniziare il processo di gelificazione e inserito il campione all'interno di un forte campo magnetico. I cristalli formati nel gel allineato grazie al campo magnetico mostrano un evidente allungamento nella direzione di allineamento. Le lunghezze delle strutture dendritiche sono state misurate lungo le direzioni x e y per i cristalli cresciuti in presenza e in assenza di campo magnetico ed è poi stato calcolato il rapporto medio y/x. I dendriti cresciuti senza campo magnetico hanno un rapporto medio y/x molto vicino ad 1 ( $1,09 \pm 0,104$ ) e sono essenzialmente sferici. Tuttavia, quando i dendriti sono cresciuti in presenza di campo magnetico, la media y/x aumenta fino a  $1,849 \pm 0,418$  in direzione del campo magnetico, mostrando un aumento di lunghezza di circa due volte nella direzione y. Non è stato invece osservato alcun effetto sulla formazione di cristalli quando A è stato cristallizzato da solo all'interno del campo magnetico, cioè in assenza della componente B allineata. Abbiamo quindi dimostrato che il

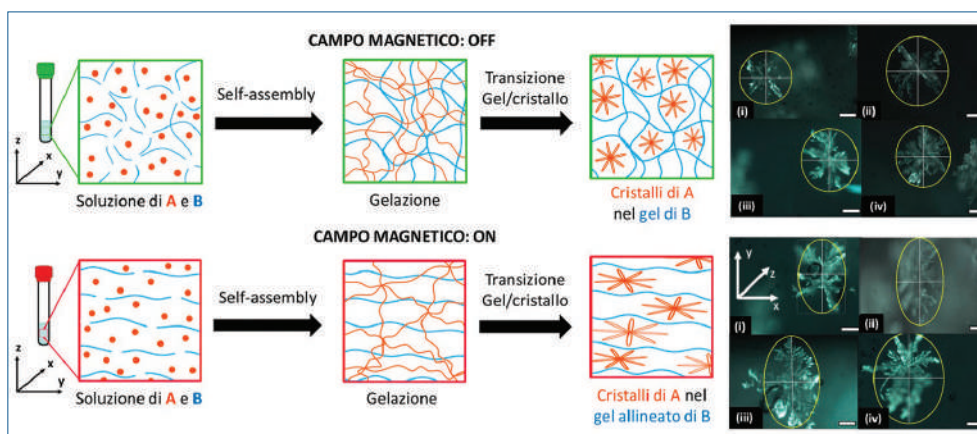


Fig. 2 - Rappresentazione della formazione del gel multicomponente AB in assenza e in presenza di campo magnetico

campo magnetico induce l'allineamento delle fibre formate da uno dei due gelatori e che questo influenza la morfologia dei cristalli che crescono all'interno di questo mezzo supramolecolare allineato (Fig. 2). In molti materiali compositi gli additivi vengono aggiunti al materiale e devono essere stabilmente dispersi durante il processo di gelificazione. In questo lavoro formiamo gli additivi cristallini direttamente nel gel. Questo metodo permette quindi di preparare strutture *in situ*, la cui forma e dimensione sono controllate dalla velocità di gelificazione e dalla presenza di un campo esterno. Una prospettiva futura per questo lavoro può essere quella di usare il gel allineato per crescere altri tipi di cristalli, per vedere se è possibile ottenere polimorfi diversi; si potrebbero anche preparare campioni con gradienti di struttura e composizione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Guidetti, D. Giuri *et al.*, *ACS Omega*, 2018, **3**, 8122.
- [2] D. Giuri, S. D'Agostino *et al.*, *ChemNanoMat*, 2022, **8**, e202200093.
- [3] D. Giuri, L. Jurković *et al.*, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2019, **2**, 5819.
- [4] M.F. Di Filippo, D. Giuri *et al.*, *Mater. Today Chem.*, 2022, **24**, 100991.
- [5] G. Nicastro, L.M. Black *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**, DOI [10.3390/ijms23063105](https://doi.org/10.3390/ijms23063105).
- [6] D. Giuri, L.J. Marshall *et al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9720.
- [7] D. Giuri, L.J. Marshall *et al.*, *Soft Matter*, 2021, **17**, 7221.
- [8] M. Wallace, A.Z. Cardoso *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 16484.

## A Multicomponent Gel for Crystal Growth

Multicomponent supramolecular gels provide opportunities to form materials that are not accessible when using single components alone. Here we mix a stable gelator with another which undergoes a gel-to-crystal transition. The stable gelling component is able to align in a magnetic field, thus it is possible to influence the morphology of the crystals growing in an aligned supramolecular gel.

NUOVA  
ENERGIA PER LA  
TUA AZIENDA

 **AGICOM** S.r.l.  
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA  
[www.agicom.it](http://www.agicom.it)



# 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](http://www.chemistry-europe.org)

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry–Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem



**Chemistry  
Europe**

European Chemical  
Societies Publishing

published in partnership with

**WILEY-VCH**



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

## ANNO DEL VETRO 2022: LA SCIENZA DEI MATERIALI S'INTERESSA DELLE GOCCE DEL PRINCIPE RUPERT

*In occasione di una delle prime riunioni della Royal Society di Londra (1662) agli accademici fu richiesto un parere su alcune gocce di vetro solido dal comportamento inatteso e, da allora, si può dire che l'interesse per questi oggetti non sia mai tramontato. Nuove tecniche d'indagine hanno ridato slancio alle ricerche che li riguardano e oggi non solo gli scienziati dei materiali ma anche i vulcanologi se ne occupano.*

Il 2022 è ormai alle nostre spalle, così come le iniziative che anche in Italia sono state intraprese per celebrare, dietro impulso dell'Organizzazione delle Nazioni Unite, l'anno del vetro (<https://www.iyog2022.org/>). A dire il vero, almeno in Italia, se n'è parlato maggiormente in ambito fisico piuttosto che chimico, come nell'evento bolognese dello scorso dicembre (<https://www.sif.it/corsi/passionforknowledge2022>), benché l'interesse per questo materiale e le sue singolari proprietà sia quasi una costante della letteratura scientifica. Anche su alcuni curiosi comportamenti, noti da secoli, permane tuttora l'attenzione degli studiosi in quanto, grazie ai moderni mezzi d'indagine, si possono ricavare informazioni utili alla moderna scienza dei

materiali, in particolare di quelli metastabili. Qui si tratterà in particolare delle cosiddette 'lacrime di Batavia' o gocce del Principe Rupert (PRD) (Fig. 1), note fin dal Seicento [1, 2], resistenti ai colpi di martello ma che si polverizzano spezzandone la coda (<https://www.smithsonianmag.com/smart-news/researchers-crack-400-year-old-mystery-prince-ruperts-drops-180963308/>).

Le lacrime, facilmente ottenibili in laboratorio facendo sgocciolare in acqua del vetro fuso, oltre ad interessare gli storici [3], sono tornate sulle riviste scientifiche [4-7] e recentissimi esempi [6, 7] dimostrano che sono utili a prevedere il comportamento dei materiali amorfi e metastabili.

### Un po' di storia

Cominciamo sfatando un luogo comune, ossia che molto probabilmente non fu il Principe Rupert (Ruprecht Pfalzgraf bei Rhein, Herzog von Bayern, Praga 1619 - Westminster 1693) (Fig. 2), figlio di Elisabetta Stuart e dell'elettore palatino Federico V, a inventare le famose gocce che portano il suo nome. Il nonno materno di Rupert era Giacomo I Stuart, Re d'Inghilterra (1556-1625), al quale erano subentrati prima Carlo I (1600-1649) e poi Carlo II (1630-1685). La vita di Rupert (detto il Principe Guerriero) è piuttosto avventurosa e si rimanda



Fig. 1 - Gocce del Principe Rupert o lacrime bataviche (Collezione G. Ciamician, SMA - Università di Bologna)





Fig. 2 - Stampa da un autoritratto (presunto) di Rupert eseguito con la tecnica della maniera nera



Fig. 3 - Sir Robert Moray (1609-1673)



Fig. 5 - Geminiano Montanari (1633-1687)

all'accurata biografia di Thomson [8] per avere informazioni dettagliate anche sugli incarichi militari e i numerosi spostamenti del personaggio. Si presume che sia stato proprio lui, carattere curioso e interessato alla scienza [9], a riportare in Inghilterra qualche esemplare delle 'gocce' in cui si era imbattuto nei suoi viaggi. Nel periodo 1640-1653 fu spesso per mare ed è probabile che le abbia reperite l'anno seguente [3], quando rientrò sul Continente e viaggiò in lungo e in largo. Tornato in Inghilterra ne fece omaggio al Re che, tramite Sir Paul Neile, interpellò in proposito la Royal Society per saperne di più. Il verbale della seduta [10] riferisce che erano cinque, due contenevano all'interno un po' di liquido (*liquor*) mentre le altre no. Era il 4 marzo 1661 e due giorni dopo l'incaricato annunciò di averne preparate altre che si comportavano allo stesso modo di quelle mandate dal Re. A lui furono recapitati alcuni campioni e, inoltre, fu creata una specie di commissione che doveva recarsi alla vetreria di Woolwich per indagare ulteriormente su di esse. Trascorsero pochi mesi e il 14 agosto Sir Robert Moray (Fig. 3)

relazionò lungamente, sempre alla Royal Society, in merito alla preparazione e al comportamento di quelle strane gocce di vetro. Descrisse anche una serie di esperimenti 'sistematici' che includevano lo sgocciolamento del vetro fuso in liquidi diversi: aceto, latte, spirito di vino, acqua, olio di terebintina e mercurio. Tralasciando qui i dettagli, il relatore

riferiva che colpendo con un martelletto la goccia che aveva subito la tempra in acqua questa non si frantumava, mentre spezzandone la coda si disintegrava immediatamente e si riduceva in polvere. Aggiungeva che i residui si disperdevano come quelli di una melagrana. L'*annealing*, ossia la ricottura delle gocce, ripristinava il normale comportamento del vetro. Non parlava delle gocce, forse perché troppo presto, il testo di Antonio Neri (1576-1614) intitolato 'L'arte vetraria' (1612) [11], che pure ebbe grande fortuna, e, a rimediare, fu il medico e naturalista inglese Christopher Merrett (1614-1695) che, traducendolo, lo integrò con un'appendice apposita che parlava anche delle gocce (Fig. 4) [12, 13]. Tra i primi ad interessarsi in Italia alle 'Goccioline e vermicciuoli di vetro temprato'

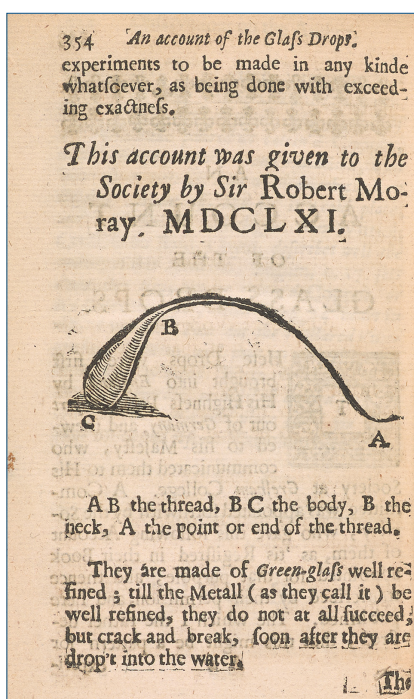


Fig. 4 - Descrizione di una goccia nell'appendice del traduttore a 'The Art of Glass' di Antonio Neri. Trad. C. Merrett, Londra, 1662

registriamo Geminiano Montanari (Fig. 5) che il 22 aprile 1670 scrisse in proposito una lunga lettera al granduca Ferdinando II [2].

Montanari, matematico ed astronomo nacque il primo giugno 1633 a Modena e morì a Padova nel 1687. Nel dicembre 1664 fu chiamato a ricoprire la cattedra di matematica dell'Università di Bologna e fu tra i principali protagonisti della vita scientifica bolognese, particolarmente ricca in quegli anni di personalità di prim'ordine come F. Grimaldi, G.B. Riccioli, M. Malpighi, Cassini, P. Mengoli [14]. Montanari è noto per aver scoperto che Algol, Stella  $\beta$  della costellazione di Perseo, è una stella variabile, così che la sua luminosità diminuisce per circa dieci ore ogni 69 ore circa (<https://www.treccani.it/enciclopedia/algol/>).

Montanari riferiva che le 'goccioline' erano note da molti anni in Italia, provenivano forse dall'Olanda o dall'Inghilterra e ne aveva parlato Balthasar de Monconys (1611-1665) nel suo Journal des Voyages (Fig. 6). La probabile origine olandese faceva sì che prendessero il nome di 'lacrime bataviche', essendo la Batavia una regione storica dei Paesi Bassi, situata tra le moderne province di Gheldria e Olanda

Meridionale. A Montanari sembrava strano che in Italia nessuno avesse tentato di riprodurle così, alla fine del carnevale 1669, dovendosi recare a Venezia, ne approfittò per andare in una fornace di Murano e tentare insieme ad altri l'esperimento. Descriveva il risultato, non troppo incoraggiante, aggiungendo che aveva ripetuto l'esperimento in una fornace di Bologna in presenza di alcuni accademici, dove viceversa le cose erano andate meglio. Montanari si dilungava nei dettagli operativi per evitare che le gocce di vetro fuso, solidificando in acqua si crepavano, e forniva abbondanti particolari sul procedimento, soffermandosi in particolare sui 'vermicelli',

ossia le lunghe e sottili code terminali. Non mancava poi di illustrare un paio di esperienze, delle tante che aveva eseguito, dove confrontava dati quantitativi e misurazioni dei pesi di gocce temperate e non temperate. Ciò che oggi interessa maggiormente è il suo tentativo di spiegare lo scoppio delle gocce derivate da vetro 'infocato' raffreddato in acqua o aria fredda. Scrisse: *'perché freddandosi d'un subito la superficie esteriore, e restando infocato il midollo interno; quello non potendo più condensarsi, come dovrebbe in minor mole, poiché la parte esteriore già fredda non consente, e perciò dovendo quasi necessariamente separarsi crepando... in quel luogo scoppiano...'*. Questa spiegazione si avvicina a quella odierna che attribuisce al rapido raffreddamento dello strato esterno della goccia l'esercizio

di una compressione verso quello interno, più lento a raffreddarsi e con tendenza a rilassare verso l'esterno. Le tensioni in opposizione spiegano sia la resistenza della goccia alla percussione, ma anche la sua fragilità. Lo strato esterno più denso, compresso verso l'interno, è più resistente agli urti mentre il cuore della lacrima, con la sua densità inferiore dovuta al raffreddamento

più lento, spinge indietro l'involucro esterno e ne assorbe gli urti. Poiché la 'lacrima' è un solido a geometria chiusa, la lotta tra queste due tensioni si esercita in modo identico sulla totalità della struttura. Le forze si mantengono in equilibrio finché non si tronca la coda della goccia che 'libera' la tensione interna. L'interesse nostrano per le gocce, dopo Montanari parve affievolirsi, fino al Settecento. In Inghilterra, invece, si deve a Robert Hooke (1635-1703) un approfondimento della questione. Si tratta degli studi al microscopio riportati nella Micrographia (1665) [1] dove appaiono le gocce in sezione (Fig. 7).

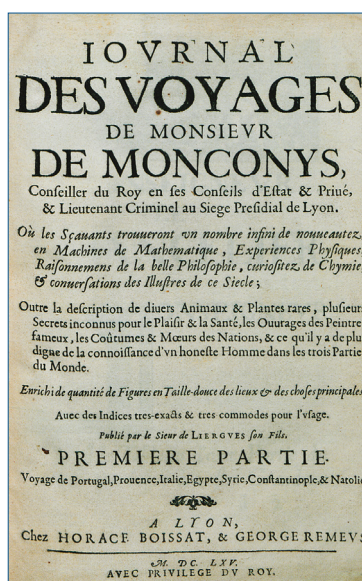


Fig. 6 - Monconys Balthasar, Journal de voyages, 1665

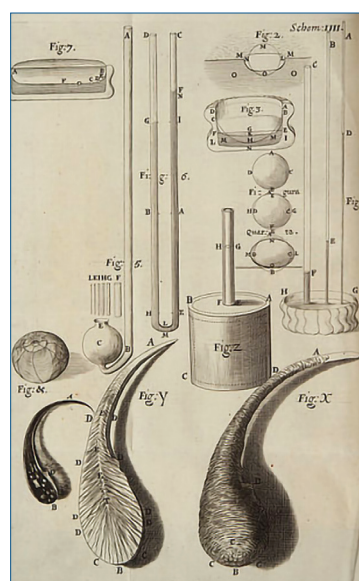


Fig. 7 - Robert Hooke, Micrographia, 1665



### Ricerche recenti

La letteratura riporta numerosi studi sulle gocce del Principe Rupert, anche molto recenti, ma andando in ordine cronologico ricordiamo prima quello di Johnson e Chandrasekar [4] che eseguirono misurazioni di densità, temperatura e tensioni residue su gocce fabbricate con vetri flint, Pyrex e quarzo all'80%. La conclusione fu che l'inusuale esplosione, conseguente il danno provocato dalla rottura della coda, derivava da un'onda di stress che si propagava nel mezzo e si associava ad una frattura. Nel 2016 Aben *et al.* [5] dimostrarono che l'elevata resistenza di una PRD era dovuta a sollecitazioni di compressione superficiale nell'intervallo 400-700 MPa, da loro verificate utilizzando tecniche di fotoelasticità integrata. Spiegavano che le sollecitazioni superficiali di compressione potevano sopprimere la rottura del cono hertziano durante l'impatto con un martelletto o tramite compressione tra due piastre. Sostenevano, infine, che quando la forza di compressione su una PRD era molto elevata, la stessa PRD esibiva una plasticità che portava alla sua eventuale distruzione con l'aumentare del carico. Venendo, ora, ai lavori più recenti, in particolare a quello di Kooij *et al.*, uscito online su *Nature Communications* nel 2021 [6], risulta che gli A. hanno studiato la frammentazione esplosiva delle gocce di vetro e scoperto un meccanismo di rottura fondamentalmente diverso da quello che si credeva di aver individuato in passato. Secondo loro, le gocce esplodono a causa delle grandi sollecitazioni interne e le dimensioni dei frammenti, ben definite, risultano in una distribuzione esponenziale. Essi dimostrano che esistono genericamente due processi di rottura distinti, casuali e gerarchici, che permettono di spiegare completamente perché le distribuzioni dei frammenti possono seguire leggi diverse. In un recentissimo articolo (2022) [7] apparso su *PNAS*, Cashman *et al.*, sottolineando l'importanza di conoscere come si rompono e si frammentano i materiali amorfi, inclusi quelli provenienti dalle eruzioni vulcaniche, spiegano che le gocce di Rupert si prestano bene alla sperimentazione. Il loro studio mostra che la distribuzione delle dimensioni dei frammenti prodotta dall'esplosione cambia sistematicamente con la frammentazione delle gocce in aria, acqua e sciroppo. La maggior parte dei frammenti sono frattali su gran parte dell'intervallo di dimensioni, un ridimensionamento che può essere spiegato dalle ripe-

tute biforcazioni di fratture osservate in immagini tridimensionali dalla tomografia microcomputerizzata. Prima si è fatto un accenno alle lacrime bataviche di origine naturale prodotte dalla solidificazione di materiali emessi dalle eruzioni vulcaniche e note come lacrime e 'capelli' della dea Pele, ossia ai sottili filamenti che si formano per il subitaneo raffreddamento in aria della lava fusa. Essendo d'interesse vulcanologico, si rimanda per approfondimenti alla letteratura del settore [15].

### BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Hooke, 'Observation VII of some Phenomena in Glass Drops', in 'Micrographia', London, 1665, p. 33.
- [2] G. Montanari, Speculazioni fisiche, Lettera al Serenissimo Gran Duca Ferdinando II, Bologna, 1671, p. 1.
- [3] L. Brodsky, F.C. Frank, J.W. Steeds, Notes and Records of Royal Society of London, 1986, **41**(1), p. 241-262.
- [4] W. Johnson, S. Chandrasekar, *J. Mat. Proc. Technol.*, 1992, **31**, 413.
- [5] H. Aben *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **109**, 231903.
- [6] S. Kooij, G. van Dalen *et al.*, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 2521, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22595-1>
- [7] K.V. Cashman, E.J. Liu, A.C. Rust, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2022 Aug. 2, **119**(31), e2202856119. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2202856119>, Epub 2022 Jul 21.
- [8] G.M. Thomson, Warrior Prince, Secker & Warburg, London, 1976.
- [9] K. Dewhurst, *Brit. J. Hist. Sci.*, 1963, **1**(4), 365.
- [10] T. Birch, The History of the Royal Society of London, Vol. 1, London, 1756, p. 17-18, 37-40.
- [11] A. Neri, L'arte vetraria, Firenze, 1612.
- [12] R. Ezra, *Renaissance Quarterly*, 2022, **5**(1), 88, DOI: <https://doi.org/10.1017/rqx.2021.331>
- [13] C. Merrett, Appendix to his translation of Antonio Neri's Art of Glass, London, 1662, p. 353.
- [14] I. Del Prete, Montanari Geminiano, Diz. Biog. Italiani, 2011, Vol. 75, [https://www.treccani.it/enciclopedia/geminiano-montanari\\_%28Dizionario-Biografico%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/geminiano-montanari_%28Dizionario-Biografico%29/)
- [15] D. Shimozuru, *Bull. Volcanology*, 1994, **56**, 217.



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

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

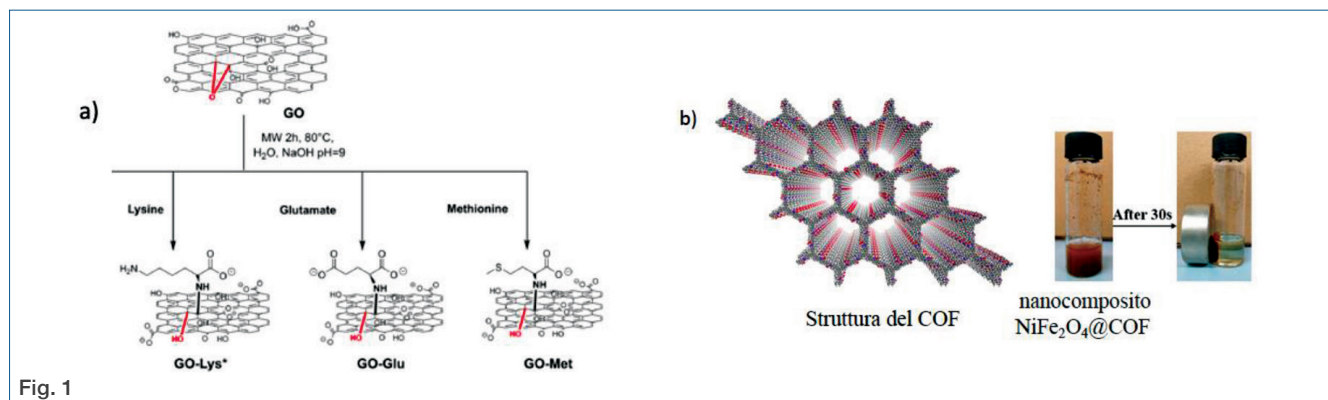
## Nanocompositi per la rimozione di contaminanti emergenti nell'acqua potabile

La comunità tecnico-scientifica si sta occupando ormai da diversi anni di sviluppare nuove tecnologie per implementare e migliorare le prestazioni degli impianti di depurazione delle acque, al fine di rimuovere contaminanti non convenzionali dannosi per l'ambiente e per la salute dell'uomo. In particolare, i (micro)contaminanti cosiddetti emergenti stanno suscitando particolare attenzione perché per molti di questi non è stato ancora regolamentato un limite massimo di concentrazione. Sebbene tali composti siano presenti nelle acque in concentrazioni molto basse (da ng/L a µg/L) sono ritenuti responsabili di numerose disfunzioni negli organismi acquatici ma anche nell'uomo, in quanto la gran parte rientra nella categoria degli interferenti endocrini. I contaminanti emergenti provengono principalmente da farmaci, antibiotici ad uso umano e animale, pesticidi, cosmetici o detersivi, e sono rappresentati da alchilfenoli, ftalati, parabeni, difenili, idrocarburi policiclici aromatici, ormoni e steroidi. La messa a punto di processi selettivi e sensibili in grado di rimuovere queste sostanze caratterizzate da proprietà chimico-fisiche molto diverse tra loro e presenti in concentrazioni molto basse è ancora oggi argomento di grande attualità. Un gruppo di ricercatori del CNR di Bologna sta studiando da diversi anni nanocompositi a base di grafene per la rimozione di contaminanti emergenti presenti nell'acqua potabile, la cui rimozione non si realizza mediante trattamenti convenzionali [M. Melucci, *Nanoscale*, 2019, **11**, 22780]. Recentemente hanno sviluppato una famiglia di nano-fogli di ossido di grafene (GO) legati covalentemente a diversi amminoacidi (Fig. 1a) mediante una procedura sintetica efficiente,

scalabile e riproducibile che porta ad un *loading* degli amminoacidi sul grafene tra il 5 e il 15% [M. Melucci, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2023, DOI:[10.1039/d2ew00871h](https://doi.org/10.1039/d2ew00871h)].

Studi di assorbimento effettuati su otto contaminanti emergenti in una matrice costituita da acqua di rubinetto hanno dimostrato che gli OG modificati presentano una maggiore capacità di assorbimento nei confronti, ad esempio, di bisfenolo A, benzofenone-4 e carbamazepina rispetto agli OG non modificati, e tale capacità risulta essere strettamente correlata alla quantità di amminoacido legato al grafene. Studi di simulazione di dinamica molecolare indicano, infatti, un'energia di interazione più alta per gli OG modificati rispetto a quelli non modificati a causa delle maggiori interazioni idrofobiche e di Van der Waals che si vengono a creare tra le catene laterali degli amminoacidi sulla superficie degli OG e i contaminanti. D'altra parte, la presenza degli amminoacidi crea dei siti tridimensionali sulla superficie degli OG che, verosimilmente, migliorano la capacità di rimozione dei contaminanti di questi nanomateriali.

Concludo segnalando un nanocomposito Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@COF ottenuto a partire da un *covalent organic framework* (Fig. 1b) contenente gruppi ossidrilici e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, che è stato preparato ed utilizzato quale nanosistema per il riconoscimento e la rimozione di una serie di bisfenoli presenti in tracce in campioni di acqua utilizzando il metodo di estrazione magnetica in fase solida [S. Zu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 1827]. In questo caso studi di simulazione suggeriscono che il riconoscimento dei bisfenoli da parte del nanosistema avvenga attraverso interazioni C-H...π e π-π e forze di dispersione a corto raggio.





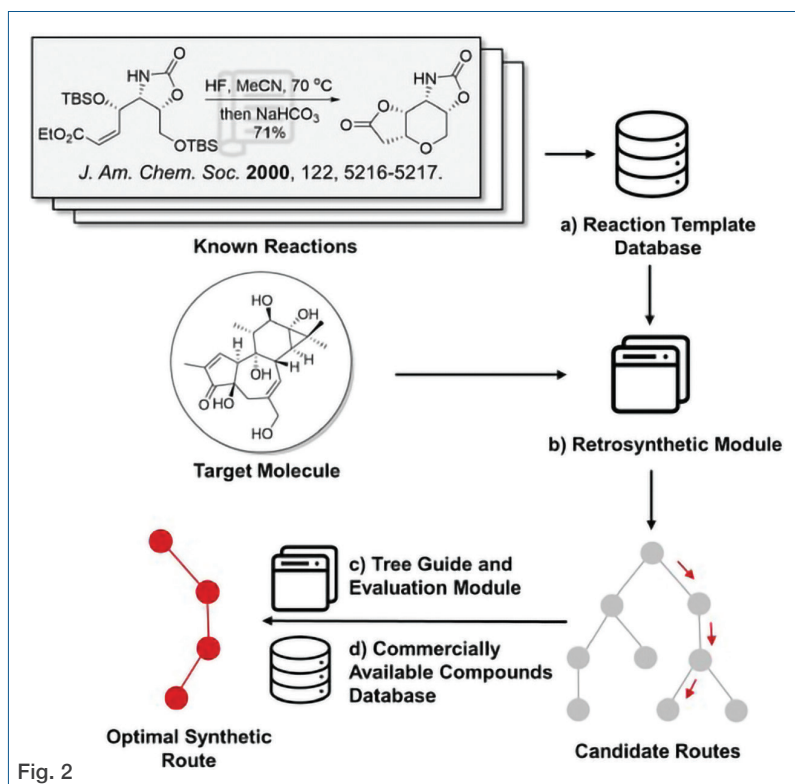
### Alcuni esempi di programmi di pianificazione della sintesi assistita (CASP)

I CASP mirano a replicare ciò che fanno i chimici sintetici quando affrontano una sintesi: iniziano con una molecola e poi lavorano a ritroso per tracciare un percorso sintetico efficiente e realizzabile di reazioni e reagenti. I primi approcci CASP sono stati sviluppati circa cinquant'anni fa e, grazie alle recenti scoperte nel campo del *deep learning* ed all'ampia disponibilità di set di dati di reazione, hanno subito una grande accelerazione.

Un programma CASP ideale dovrebbe generare, a partire da una struttura molecolare, un elenco ordinato di schemi di reazione che colleghi, attraverso una serie di reazioni chimicamente fattibili, quella molecola ad una serie di materiali di partenza acquistabili. Generalmente i tools CASP sono costituiti da cinque componenti principali [C.W. Coley, *Acc. Chem. Res.*, 2018, DOI: [10.1021/acs.accounts.8b00087](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00087); Z. Wang, *Chin. J. Chem.*, 2021, DOI: [10.1002/cjoc.202100273](https://doi.org/10.1002/cjoc.202100273)] (Fig. 2): un set di regole per generare le disconnessioni tra atomi; un algoritmo che genera in modo recursivo potenziali reagenti per una molecola target; un database di molecole acquistabili che non possono essere retrosinteticamente espanse; una strategia che guidi la retrosintesi verso questo database ed un metodo per ordinare e filtrare le strategie sintetiche proposte. I primi metodi CASP *knowledge based* si fondavano su regole di reazione euristiche e regole di selettività elaborate da esperti per descrivere possibili disconnessioni retrosintetiche, soffrendo inevitabilmente di incompletezza, suggerimenti irrealizzabili e pregiudizi umani. Al contrario, i recenti CASP *data driven*, ovvero basati sull'intelligenza artificiale, per scoprire percorsi sintetici estraggono automaticamente la conoscenza relativa ai punti di disconnessione di una molecola utilizzando i dati di reazione di un *database*. Il limite di questi metodi sta nell'errore spesso presente nei dati e la loro non omogeneità.

Uno dei primi esempi di CASP è Chematica [B.A. Grzybowski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, DOI: [10.1002/anie.201506101](https://doi.org/10.1002/anie.201506101)],

ora noto come SYNTHIA™, un *tool* ibrido basato sulla conoscenza chimica integrata con l'intelligenza artificiale. Chematica sfrutta la conoscenza 'umana' per suggerire, accanto alle reazioni "popolari" date dall'intelligenza artificiale, anche quelle che, sebbene non abbondanti in letteratura, offrano soluzioni sinteticamente promettenti. In questo recente lavoro [S. Ishida, *J. Chem. Inf. Model.*, 2022, DOI: [10.1021/acs.jcim.1c01074](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01074)] gli autori propongono un altro metodo ibrido, ReTReK, capace di integrare ed adattare un approccio CASP *data-driven* al modo di pensare di un chimico. Di solito ci sono più modi possibili per disconnettere una molecola, ciascuno legato al tipo di reazione, e quindi si generano un gran numero di possibili percorsi. Le funzioni di *score* permettono di ordinare i diversi schemi retrosintetici dedotti. Nel caso di ReTReK, si utilizzano quattro *score* che mirano a esplorare la via sintetica ipoteticamente più breve o a selezionare una reazione che idealmente fornisce solo il prodotto desiderato. Questi *score* rappresentano il fattore *knowledge* introdotto durante la fase di ricerca dell'algoritmo MCTS (*Monte Carlo Tree Search*) usato per ottimizzare la retrosintesi.





## NATURALE O ARTIFICIALE

Su questo argomento ho scritto parecchio in passato sul blog della SCI [1]; i temi sono numerosi.

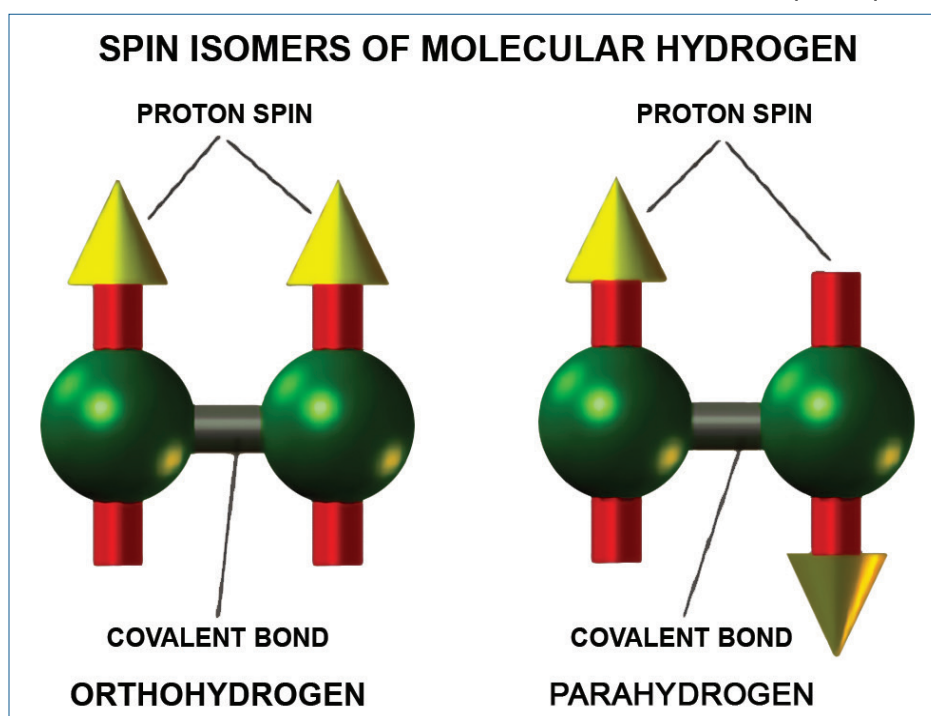
Il primo ovviamente è cosa è naturale e cosa è sintetico. La distinzione non è peregrina ed esiste certamente un “mito, della naturalità” legato alla origine dei materiali [2]. Un esempio banale è l’oro, un metallo nobile che si trova in natura come oro, ma attualmente, dopo millenni di estrazione, in forma sostanzialmente ultradivisa in rocce di vario tipo, la sua estrazione dalla matrice è quanto di meno naturale ci possa essere; oltre la metà dell’oro viene estratta da singoli minatori usando mercurio che lo amalgama o usando composti del cianuro, quanto di meno naturale e di più inquinante possibile; l’oro è naturale dunque? Ma in che senso?

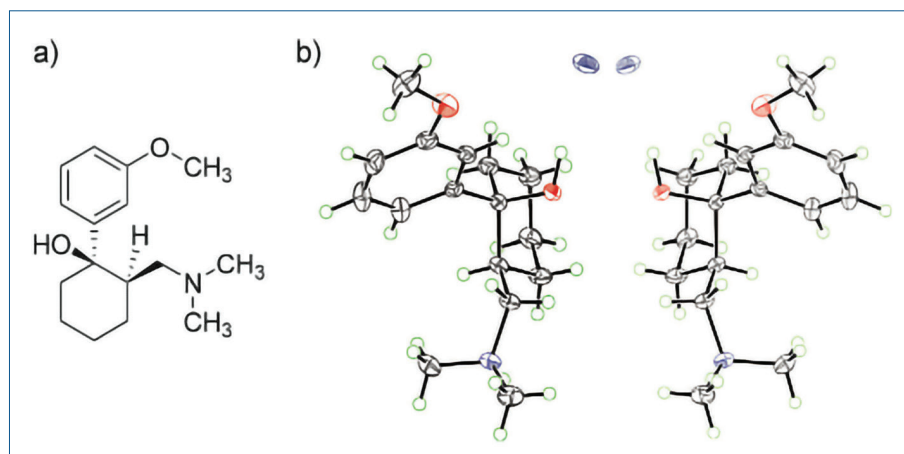
Si dirà vabbè ma è il problema dell’estrazione mineraria; in quel caso da ossidi (o altri composti) di metalli si ottengono metalli che sono certamente di origine naturale ma con enorme inquinamento ambientale e sconvolgimento crostale dati i bassi tenori in metallo della stragrande maggioranza delle matrici. Naturale dunque nel senso di già presente in natura? *ma in fondo ogni atomo è GIÀ presente in natura.*

Parliamo allora di naturale nel senso di legami chimici, o addirittura strutture molecolari già presenti in natura? In questo senso l’alcool etilico estratto per distillazione da sorgenti zuccherine trattate con batteri o lieviti è un prodotto naturale; e anche se la sua molecola viene estratta tramite un processo antropico artificiale (la distillazione), la sua origine naturale e la sua produzione “semplice” non possono essere negate.

In questi casi si può parlare di sostanze naturali e porre limiti su almeno tre parametri per distinguerle da quelle di sintesi: *quantità e tipologia delle impurezze, composizione isotopica ed infine, in alcuni casi, anche un altro parametro, l’orientamento di spin di alcuni nuclei [1].*

E comunque bio-alcool potrebbe avere più ragionevolezza che rivendicare la “naturalità” del cuoio, che certo è di origine naturale, ma, senza processi squisitamente umani e profondamente tecnologici, non potrebbe avere poi grande utilità. Qui ci sarebbe da ricordare che una minima quantità di cuoio viene prodotto seguendo la concia “naturale”, ossia a base di tannini, estratti da piante ed usando solo animali già morti; i due cuoi in cosa sono diversi esattamente? O la differenza sta nel nostro rapporto con esso cuoio? È una differenza etica? Tuttavia rimane un fatto: in molte applicazioni certe molecole sono equivalenti *qualunque sia la loro origine*; l’alcool “denaturato”, sia da petrolio che come “bio-alcool”, è la stessa cosa per “quasi”





Chemical structure of the isolated anti-pain compound. a) Chemical structure of the natural compound. b) Crystal structure of the natural compound. ORTEP drawing of the two isomers in the cell packing. Thermal ellipsoids are drawn at the 20% probability level. Cl purple, N blue, O red

ogni applicazione pratica; tuttavia la legge pone, giustamente, dei limiti nel caso di quelle alimentari. Abbiamo poi la situazione opposta, ossia legami che in Natura non si trovano: sostanze perfluorate naturali, per esempio, o anche semplicemente legami C-F [3] o sono assenti o sono rarissimi in natura; noi ne abbiamo fatto invece grande uso e tali sostanze, che, non essendo di origine naturale, non hanno vie ecologiche di disgregazione si sono accumulate in ambienti comuni con enormi problemi ambientali e di salute umana; o anche semplicemente molecole non presenti in Natura che, sempre per lo stesso motivo, si accumulano e danneggiano sistemi di vario tipo; qui passiamo dal piombo tetraetile (oh tragico Migdley!) al DDT, o ad un altro dei “terribili 12” o ai più famigerati e moderni PFAS o PFOS o PFOA; questi sono certamente non naturali ed anche tossici o comunque danneggiano sistemi naturali biologici o meno: pensiamo ai gas frigoriferi oggetto dell’accordo di Montreal-Kigali che hanno rischiato di distruggere la vita sulla parte emersa del pianeta. Sono di sintesi, ma sono entrati così profondamente tra le molecole dei sistemi “naturali” da sconvolgerli interamente.

L’origine in sé delle varie molecole non ne decide né il ruolo né la pericolosità o l’utilità; l’acqua in un distretto corporeo specifico ed in quantità eccessive può essere mortale, mentre la velenosissima botulina, anch’essa in distretti e quantità specifiche, può essere molto utile. Chiaro, dunque, che

l’origine naturale o meno di una molecola non abbia di per sé alcuna valenza generale; ogni caso deve essere tracciato e considerato indipendentemente e nei dettagli, dove si annidano i problemi ed i rischi.

Poi ci sono le ambiguità, che però sono utili a capire quanto siamo invadenti noi umani; ho raccontato il caso del tramadolo [1], un comunissimo antidolorifico, che, a causa del suo basso prezzo, è diventato comune anche in posti sperduti; trovarlo nel terreno di zone lontane e apparentemente selvagge ha causato il dubbio della sua possibile origine naturale, dubbio che non è stato banale risolvere: in realtà veniva dagli escrementi degli umani. PFAS, al contrario, certamente di sintesi, a causa della sua stabilità chimica ha invaso numerosi distretti naturali e, oggi, si ritrova nella comune pioggia o in distretti non legati direttamente alle sue origini di sintesi: si pensa che questo sia un caso di rottura di limiti planetari [4]. E d’altronde questo caso non è dissimile da come molti dei “terribili 12” si sono diffusi fino nel latte degli orsi bianchi o delle donne umane eschimesi a partire dal grasso dei pesci artici, a loro volta inquinati da noi umani.

In questo incredibile pateracchio di inquinamento umano/industriale, che oggi comprende anche le microplastiche, si perde il senso della *nostra* naturalità, della *nostra* umanità; dopo tutto perfino *noi inquinanti esseri umani siamo una entità “naturale”!* Come abbiamo fatto a trasformarci in qualcosa d’altro?

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://ilblogdellasci.wordpress.com/2017/02/03/naturale-o-sintetico-note-sullidentita-chimica-1/>
- [2] S. Fuso, Il mito del naturale, *Sapere*, 2023, 1 (gennaio/febbraio), 24
- [3] C. Della Volpe, *La Chimica e l’Industria online*, 2020, 4, 70.
- [4] I.T. Cousins, J.H. Johansson *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56, 11172.

## RESEARCH BETWEEN SCIENCE, SOCIETY AND POLITICS The History and Scientific Development of Green Chemistry

di J.A. Linthorst

Eburon Academic Publishers, Utrecht, 2023

Pag. 269, broccura, 36 euro



Questo è un libro denso di informazioni, come si addice alla tesi di dottorato che l'Autore ha discusso come 'candidato esterno' all'Università di Maastricht e pubblicata senza modifiche. Il titolo propone un argomento di ordine generale, mentre il contenuto, come è giusto che sia, riguarda un caso specifico, ossia la storia e lo sviluppo della *green chemistry*. È questo un concetto che risale all'inizio degli anni Novanta del secolo scorso quando si cominciò a parlare concretamente di accettabilità dal punto di vista ambientale dei processi produttivi e della sua verifica. Tra le Nazioni più attive nel promuovere programmi e iniziative troviamo l'Italia che, a livello governativo, ricordiamolo, vide l'istituzione nel 1993 del Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente".

Il termine *green chemistry*, non immune da qualche ambiguità, viene ancora usato nella nostra lingua e rimane legato ad una grande speranza (2022\_1\_86\_ca.pdf). La traduzione generalizzata 'chimica verde', specie negli ultimi tempi e alla luce del 'Green New Deal Europeo' è ormai prevalente, come è avvenuto su questa rivista nel primo fascicolo del 2022. Secondo la IUPAC, per *Green Chemistry* s'intende: "l'invenzione, la progettazione e l'uso di

prodotti chimici e processi per ridurre o eliminare l'uso e la produzione di sostanze pericolose". Tornando al libro di Linthorst, diciamo subito che la trattazione è circoscritta a ciò che è avvenuto in tre Nazioni, ossia USA, Regno Unito e Olanda, sia dal punto di vista scientifico interno che da quello socio-culturale. Dopo un capitolo introduttivo che ci mostra come si è fatta strada la *green chemistry* e i tre dedicati alle suddette Nazioni, i rimanenti due si occupano rispettivamente dell'origine intellettuale del concetto e relative divergenze interpretative, per finire con quello dedicato a discussione e conclusioni. Lo schema corrisponde a quello di una tesi ma prima di farne un libro, forse si poteva riordinare e integrarlo con una breve panoramica su ciò che è avvenuto altrove. Perché, ad esempio, non cercare fra i membri EuChemS qualche Nazione pioniera della conversione 'green', vista l'appartenenza le Società Chimiche di Regno Unito e Paesi Bassi a tale gruppo? Tale lacuna nulla toglie ad uno sforzo ammirevole, tenendo conto che dal 2003 l'Autore, studente lavoratore, ha insegnato chimica a livello pre-universitario sia in Olanda che a Curaçao, mentre ora è a Meppel (Paesi Bassi). Tra le motivazioni che lo hanno spinto ad impegnarsi nella ricerca, iniziata nel 2005 (Ernst Homburg, supervisor) e che lo costringeva a spostarsi spesso tra le due sponde dell'Atlantico, nasceva dal fatto che la chimica 'verde' è tuttora oggetto di alcune dispute. Il suo significato per i cittadini, le attese e le realizzazioni concrete, non sono sempre apparse del tutto chiari, come è successo anche a Porto Torres.

Un altro motivo è che, secondo lui, gli storici della chimica professionisti, tranne poche eccezioni, sono stati abbastanza restii ad occuparsi di chimica ambientale fin dalla comparsa di tale disciplina. Detto ciò, senza entrare nei dettagli, l'emergere della chimica 'verde' pare sia stata una reazione alla diffidenza e ai timori che la semplice evocazione dell'aggettivo 'chimico', quasi sinonimo di 'tossico' suscitava in passato tra i cittadini e i consumatori. L'adozione da parte di accademici e industriali di un termine che gli anglosassoni definiscono 'ombrello' meriterebbe un'apposita discussione, così come i dodici principi che ne definiscono l'etica, insieme ai contributi del padre della 'green chemistry' Paul Anastas (Quincy, 1962), due dei quali sono comparsi anche su questa rivista.

Marco Taddia



## PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE GASSIFICAZIONE IN LETTO FLUIDIZZATO DI FANGHI CIVILI E INDUSTRIALI

### Premessa su gassificazione in letto fluidizzato

Come è noto, la gassificazione di un combustibile solido (contenente C e H) è la sua parziale ossidazione mediante una corrente gassificante (ad esempio,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2/\text{O}_2$  o loro miscele). Lo scopo della gassificazione è ottenere un gas di sintesi (“syn-gas”) costituito essenzialmente da  $\text{H}_2$  (il prodotto più nobile) e  $\text{CO}$ , che possa essere impiegato, ad esempio, come fonte di energia da bruciare in modo versatile, anche in tempi e luoghi diversi dalla sua produzione. Pertanto, la gassificazione può essere vista come un mezzo per trasferire l’energia dai legami chimici del combustibile solido verso una fase gassosa (e più flessibile). La necessità di ottenere un’efficiente miscelazione tra fase solida e fase gassosa e un ottimo controllo della temperatura (per orientare nel modo voluto l’andamento della rete di reazioni chimiche), può richiedere l’utilizzo di Gassificatori a Letto Fluidizzato (GLF), anche in considerazione della presenza di catalizzatori. I reattori GLF consentono, inoltre, la possibilità di controllare le emissioni inquinanti attraverso la corretta configurazione di

progetto e scelta delle condizioni operative [1-4]. Non bisogna tralasciare le problematiche riguardanti l’utilizzo di GLF, che devono essere attentamente controllate: possibile agglomerazione del materiale del letto, abrasione/frammentazione con conseguente elutriazione delle particelle solide, corrosione/erosione delle parti interne, solo per citarne alcune.

Da un punto di vista storico, il processo di gassificazione, già noto all’epoca della Rivoluzione Industriale (quando si notò che l’interazione tra acqua e carbone determinava lo sviluppo di gas), fu ripreso e brevettato (intorno all’anno 1925) in Germania da Winkler (GLF) (Fig. 1). Ciò va inquadrato nel contesto della grave crisi in Germania derivante dalla fine della Prima Guerra Mondiale, in seguito al Trattato di Versailles (1919). La Grande Depressione durante la Repubblica di Weimar spinse la Germania a trovare fonti di energia e materia, individuate nel gas di sintesi prodotto dalla gassificazione della lignite, materiale abbondante in quella regione d’Europa. Nel decennio 1930-1940 furono poi introdotte la gassificazione pressurizzata (processo Lurgi) e a flusso tra-

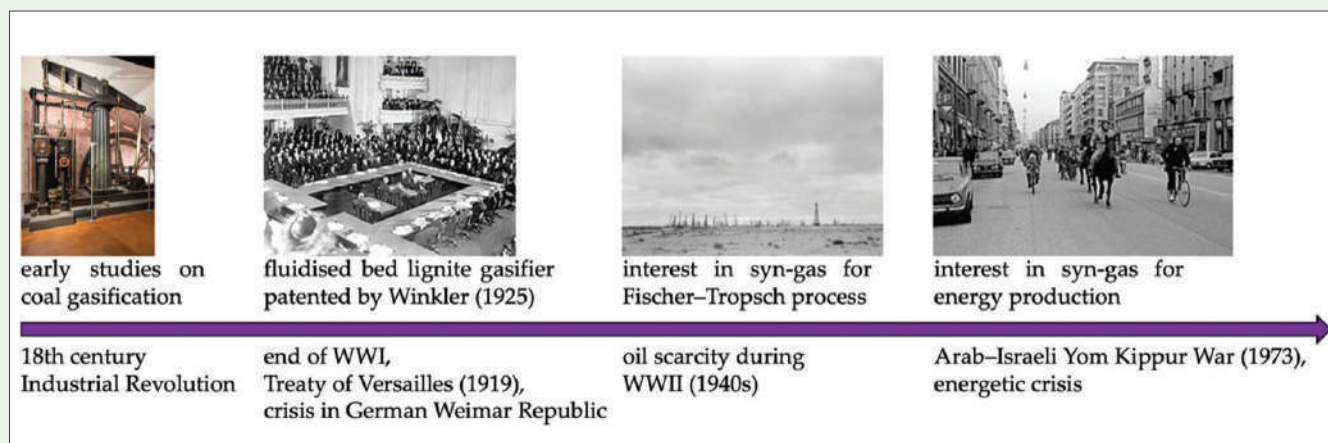


Fig. 1 - Gassificazione: principali cenni storici. Le immagini rappresentano, da sinistra a destra: una macchina a vapore, delegazioni al Trattato di Versailles (1919), un giacimento petrolifero in California ai tempi della Seconda guerra mondiale, persone a Milano durante il divieto di circolazione in auto del 1973

scinato (processo Koppers-Totzek). A causa della scarsità di petrolio durante la Seconda Guerra Mondiale, ci fu un grande interesse verso la sintesi di combustibili liquidi, possibile mediante il processo Fischer-Tropsch a partire dal gas di sintesi. Un'altra, e rilevante, ripresa dell'interesse per la gassificazione sorse intorno al 1973, a seguito delle preoccupazioni nell'approvvigionamento di petrolio legate alla crisi energetica scaturita dalla guerra arabo-israeliana dello Yom Kippur. Come riportato in [5], concentrandosi sugli impianti GLF alimentati a biomasse e situati in Europa (Austria, Danimarca, Finlandia, Germania, Svezia, Paesi Bassi, Regno Unito) con capacità  $>3 \text{ MW}_{\text{th}}$ , vengono prevalentemente utilizzate le seguenti alimentazioni: cippato e pellet, paglia, corteccia, scarti di legno, rifiuti agricoli ed animali.

### Fanghi da depurazione di acque reflue civili e il caso particolare dei fanghi industriali provenienti dal settore conciario

Negli ultimi decenni, il trattamento delle acque reflue urbane è diventato un bisogno imperativo in tutto il mondo, con particolare riferimento agli Obiettivi per lo Sviluppo Sostenibile n° 6 (acqua pulita e servizi igienico-sanitari) e n° 12 (consumo e produzione responsabili) dell'Agenda ONU 2030. Ogni anno vengono generate grandi quantità di fanghi di depurazione come principale sottoprodotto degli impianti di trattamento delle acque reflue, il che pone seri problemi di smaltimento. Su scala globale, si stima che la produzione giornaliera di fanghi di depurazione vari da circa 35 a 85 g di sostanza secca pro-capite e la tendenza è prevista in ulteriore aumento nei prossimi anni, trainata dalla rapida crescita della popolazione e dal veloce tasso di urbanizzazione in specifiche aree geografiche. L'incenerimento diretto (combustione) dei fanghi è destinato principalmente alla riduzione del volume dei rifiuti e alla distruzione dei contaminanti, piuttosto che essere visto come percorso di recupero energetico. Negli ultimi anni, sono allo studio metodi alternativi per il loro smaltimento. Particolare attenzione viene prestata a tecnologie promettenti, come la gassificazione, per raggiungere il duplice obiettivo dello smaltimento dei fanghi e della produzione sostenibile di un vettore energetico (il syn-gas). La gassificazione può essere applicata anche a fanghi provenienti da particolari lavorazioni industriali. Sono, in questo contesto, di interesse i fanghi da settore conciario. Il notevole volume di fanghi generati dall'industria della pelle, con una produzione globale annua di rifiuti solidi stimata nell'ordine di 1 tonnellata per tonnellata di pelle grezza, pone problemi

economici e ambientali legati al loro conferimento in discarica, principalmente per la rilevante quantità di prodotti chimici adottati nel processo conciario (mediamente, vengono utilizzati 2 kg di prodotti chimici per produrre 1 m<sup>2</sup> di pelle) [6]. La valorizzazione del contenuto organico dei fanghi conciari per produrre vettori energetici è una strategia nuova e promettente. Poiché però i fanghi conciari sono particolarmente ricchi in cromo, la loro combustione soffre di criticità ambientali che ne limitano l'applicabilità, in quanto le condizioni di piena ossidazione che si realizzano in camera di combustione porterebbero inevitabilmente all'ossidazione del Cr(III) verso lo stato più dannoso di Cr(VI). Nel caso della gassificazione, invece, le condizioni sub-stechiometriche (in termini di ossigeno) potrebbero ridurre la produzione di Cr(VI).

La letteratura è relativamente carente in merito a processi di gassificazione di fanghi in reattori a letto fluidizzato e lo è ancor di più nel caso dei fanghi da industria conciaria. Questa nota fornisce alcune indicazioni sperimentali ottenute dall'autore in merito. Per ogni ulteriore dettaglio, si indirizza il lettore interessato ai riferimenti [2, 3].

### Risultati

Fanghi di depurazione civili sono stati ottenuti da un impianto di trattamento delle acque reflue situato in Regione Campania. Gli esperimenti sono stati condotti in un GLF su scala di laboratorio (diametro interno 41 mm, altezza 1 m). La gassificazione è stata eseguita a 850 °C, con Rapporto di Equivalenza (RE) O<sub>2</sub>/fango compreso tra 0,1-0,2 (l'ossigeno alimentato nella corrente gassificante corrispondeva cioè al 10-20% di quello stechiometrico per la completa combustione del fango). Come si può osservare in Tab. 1, valori più bassi di RE hanno favorito la formazione di syn-gas a più alto contenuto di H<sub>2</sub>, e più basso tenore di CO<sub>2</sub>. Pertanto, il Potere Calorifico Inferiore (PCI) è risultato più alto (12,1 MJ/Nm<sup>3</sup> per RE=0,1).

	RE=0,1	RE=0,2	Variatione RE=0,1 vs RE=0,2
H <sub>2</sub>	33,30%	26,92%	+23,70%
CO	26,16%	30,99%	-15,59%
CO <sub>2</sub>	20,90%	28,97%	-27,86%
CH <sub>4</sub>	11,46%	10,15%	+12,91%

Tab. 1 - Principale composizione chimica del syn-gas (% vol., base secca e priva di azoto) prodotto dalla gassificazione a letto fluidizzato di fanghi di depurazione civili, per diversi valori del rapporto di equivalenza

	RE=0,15	RE=0,24
<i>Ceneri pesanti</i>		
Cr(totale)	11,8 g/kg	8,0 g/kg
Cr(VI)	8,2 mg/kg	9,6 mg/kg
Conversione a Cr(VI)	0,069%	0,120%
<i>Ceneri volanti</i>		
Cr(totale)	53,3 g/kg	56,4 g/kg
Cr(VI)	4,1 mg/kg	7,1 mg/kg
Conversione a Cr(VI)	0,008%	0,013%

**Tab. 2 - Speciazione del cromo nelle ceneri pesanti e volanti mediante gassificazione a letto fluido di fanghi di conceria con diversi valori del rapporto di equivalenza**

Utilizzando lo stesso impianto sperimentale per la gassificazione di un fango conciaro proveniente da un'industria italiana, indagando (a 850 °C) valori di RE nell'intervallo 0,15-0,24, si sono ottenuti gli stessi risultati qualitativi rispetto al caso precedente. In particolare, quando RE=0,15, il contenuto di H<sub>2</sub> e CO nel syn-gas è risultato rispettivamente del 41,58% e del 35,49% (come nel caso precedente, su base secca e priva di azoto), con PCI=12,0 MJ/Nm<sup>3</sup>.

In relazione a PCI, come termine di paragone, si faccia riferimento ai dati pubblicati da NETL-DOE (National Energy Technology Laboratory-Department Of Energy, USA) [7]. In [7] vengono riportati i dati di 13 gassificatori industriali per la produzione di syn-gas a fini energetici: si ricavano, su base secca e priva di azoto, valori di PCI compresi nell'intervallo 8,3-13,0 MJ/Nm<sup>3</sup>, nel quale ricadono i valori ottenuti in queste sperimentazioni.

La concentrazione di Cr(totale) nel fango conciaro di partenza è risultata pari a 20,65±0,05 g/kg (su base umida, corrispondente a 25,32±0,06 g/kg su base secca). Cr(VI) non è stato rilevato mediante analisi in spettrofotometria UV-visibile con limite di rilevabilità pari a 2 mg/kg di Cr(VI). Quindi, la concentrazione di Cr(totale) nel fango di partenza sostanzialmente coincideva con quella di Cr(III). Sia nelle ceneri pesanti che nelle ceneri leggere emesse dal gassificatore (Tab. 2), la concentrazione della specie nociva Cr(VI) è risultata, come previsto, maggiore nel caso di un RE più alto (9,6 vs 8,2 ppm nelle ceneri pesanti; 7,1 vs 4,1 ppm nelle ceneri volanti), ma le condizioni operative del gassificatore garantiscono effettivamente che questi valori siano di 3-4 ordini di grandezza inferiori alla concentrazione di cromo totale, che rimane nella forma preferita di Cr(III) e che tende a concentrarsi nelle ceneri elutriate, piuttosto che nel materiale

di fondo. Mentre la (sebbene limitata) presenza di ossigeno nel gassificatore è stata in grado di promuovere l'ossidazione del cromo a Cr(VI), il grado di ossidazione nelle ceneri pesanti è stato solo dello 0,069% (RE=0,15) e dello 0,12% (RE=0,24). Il minor tempo medio di permanenza delle ceneri volanti nel gassificatore ha, a questo proposito, una conseguenza positiva, cioè il cromo ha meno tempo per entrare in contatto con l'ossigeno. Infatti, il grado di ossidazione del cromo a Cr(VI) è stato dello 0,008% (RE=0,15) e dello 0,013% (RE=0,24), ovvero 1,6-1,7 volte inferiore rispetto al caso delle ceneri pesanti.

### Conclusioni

Questa nota riporta circa la possibilità di ottenere vettori energetici ricchi in idrogeno mediante gassificazione in letto fluidizzato di fanghi civili e industriali conciaro. Il processo, dalle chiare connotazioni ambientali, riveste particolare importanza geo-sociale con riferimento a fanghi prodotti in Regione Campania. Come è noto, si tratta di un'area geografica con alcune zone particolarmente danneggiate dall'inquinamento. Si veda, ad esempio, in letteratura l'espressione "terra dei fuochi", spesso utilizzata per indicare il fenomeno e le sue implicazioni socio-ambientali ed economico-politiche, che hanno indotto a parlare di una nuova "Questione Meridionale", dopo quella emersa nell'anno 1861 subito dopo l'Unità d'Italia [8, 9].

### BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Lopes Motta, N. Toscano Miranda *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **94**, 998.
- [2] R. Migliaccio, P. Brachi *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, **60**, 5034.
- [3] F. Di Lauro, R. Migliaccio *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, **61**, 16972.
- [4] F. Montagnaro, L. Zaccariello, *Energies*, 2022, **15**, 5833.
- [5] D.T. Pio, L.A.C. Tarelho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **145**, 111108.
- [6] Unione Nazionale Industria Conciaria (UNIC), Rapporto di Sostenibilità 2021, [https://unic.it/storage/2021-Report\\_Sostenibilita\\_UNIC.pdf](https://unic.it/storage/2021-Report_Sostenibilita_UNIC.pdf)
- [7] <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-syngas-composition-igcc>
- [8] C. Greco, *Anthropology Today*, 2016, **32**, 16.
- [9] G. Rocco, T. Petitti *et al.*, *Anticancer Research*, 2016, **36**, 2119.



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 1988 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

### Contatti

#### Sede Centrale

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

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: [ufficiosoci@soc.chim.it](mailto:ufficiosoci@soc.chim.it)

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: [segreteria@soc.chim.it](mailto:segreteria@soc.chim.it)

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: [simone.fanfoni@soc.chim.it](mailto:simone.fanfoni@soc.chim.it)

### Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a [webmaster@soc.chim.it](mailto: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](mailto: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](mailto:anna.simonini@soc.chim.it)