

anno VII - N° 3 - MAGGIO/GIUGNO 2023



# La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2023

3



Trent'anni dalla Convenzione  
sulle Armi Chimiche

ISSN 2283-544X



## Compounds Eco-sostenibili

I prodotti ad alto contenuto di materie prime di origine rinnovabile costituiscono un'interessante opzione sostitutiva delle sostanze chimiche a base fossile, contribuendo alla transizione verso un'economia a bassa emissione di carbonio e con un minore consumo delle risorse abiotiche. I prodotti da risorse rinnovabili mostrano vantaggi in termini di emissioni di gas serra, utilizzo di energia non rinnovabile, cambiamento climatico e riduzione dell'ozono.

L'integrazione a monte e a valle del modello di business di Polynt costituisce una piattaforma ideale per realizzare una riduzione significativa del carbon footprint dei polimeri termoindurenti in quanto i miglioramenti di Carbon Footprint dei precursori integrati hanno un immediato impatto positivo sull'intera gamma dei prodotti derivati (Resine Poliesteri Insature, Resine Vinilisteri, Compounds)

Polynt, leader Europeo nei Compounds a matrice termoindurente, conosciuti come SMC (Sheet Molding Compounds) e BMC (Bulk Molding Compounds), ha messo a punto formulazioni innovative per ridurre in modo significativo l'impronta ambientale e contribuire al riciclo dei materiali compositi termoindurenti.

Polynt offre un ampio spettro di soluzioni in funzione delle applicazioni specifiche e delle proprietà meccaniche ed estetiche richieste:

- Polynt RECarbon™, contenente 40% di fibre di Carbonio riciclate, trova applicazione nel settore Automotive.
- Formulazioni SMC e BMC contenenti cariche provenienti da macinazione/micronizzazione di scarti di produzione o di componenti a fine vita. Compounds con contenuto di riciclo fino al 50% consentono di ottenere prestazioni meccaniche e rifinitura di superficie adeguate ad applicazioni tipiche dei settori elettrico, trasporto e costruzioni.

- Fibre di rinforzo naturali (lino, cotone, juta, canapa, cellulosa) in sostituzione o combinazione con fibre di vetro sintetiche.
- Cariche naturali da fonti rinnovabili in alternativa e combinazione con cariche di origine minerale.
- Ricette SMC e BMC contenenti resine poliesteri insature a base materie prime di origine biologica anziché fossile (know-how Polynt, derivante dal modello di business di integrazione).

Infine, è utile ricordare che l'SMC gioca un ruolo essenziale nella conversione alla mobilità elettrica, in quanto le intrinseche proprietà di leggerezza, resistenza alla corrosione e alla fiamma, lo rendono uno dei materiali di scelta per la realizzazione degli alloggiamenti delle batterie elettriche per veicoli passeggeri e commerciali.





Matteo Guidotti  
CNR-SCITEC, Milano  
e Consiglio Scientifico Consultivo (SAB), OPAC, Paesi Bassi

## I PRIMI TRENT'ANNI ANNI DELLA CONVENZIONE DI PARIGI



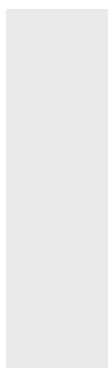
13 gennaio 1993: viene firmata a Parigi la Convenzione sulle Armi Chimiche (Chemical Weapons Convention). Precedentemente vi erano stati trattati che intendevano limitare o proibire l'impiego di armi in grado di rilasciare sostanze velenose. Il Protocollo di Ginevra del 1925, redatto dopo una lunga riflessione sugli orrori della Prima Guerra Mondiale, era però, in realtà, un accordo che vietava il "primo impiego" di armi chimiche, lasciando in molti casi agli stati firmatari la possibilità di rispondere, per ritorsione, ad un attacco in guerra con aggressivi chimici. La Convenzione di Parigi invece è stata il primo trattato internazionale concepito per bandire completamente qualsiasi attività rivolta a studio, sviluppo, produzione, acquisizione, detenzione, conservazione, trasferimento e utilizzo di armi chimiche e dei materiali ad esse collegati per fini bellici o criminali. In pratica si è voluta bandire tutta la "filiera produttiva" delle armi chimiche, come si direbbe oggi in altri ambiti.

Rispetto però ad altri accordi, come quelli sulla non proliferazione delle armi nucleari strategiche o sul bando delle armi biologiche, la Convenzione sulle Armi Chimiche presenta qualche punto di forza in più. Anzitutto, è prevista la revisione completa del testo del trattato e l'aggiornamento dell'elenco delle sostanze bandite ogni 5 anni. Ciò consente agli Stati Membri di stare al passo con l'avanzamento delle conoscenze scientifiche e tecniche e di considerare sempre con attenzione eventuali

minacce legate a nuovi aggressivi o all'uso illecito di molecole mai considerate prima. Già alla firma della Convenzione stessa, inoltre, era prevista la costituzione di un organismo sovranazionale autonomo, con funzione di controllo e verifica sull'operato dei Paesi Membri: l'Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche, OPAC, con sede all'Aia. L'OPAC è dunque il braccio attuativo e ispettivo della Convenzione, con potere di inviare ispezioni periodiche nel territorio degli Stati firmatari e di richiamare ufficialmente le nazioni non in regola con il rispetto del trattato. La continua attività di controllo ha consentito all'OPAC, dal 1997 ad oggi, di identificare tutti i siti produttivi di armi chimiche presenti nei Paesi membri, di smantellare gli impianti o di riconvertirli per finalità pacifiche e, soprattutto, di distruggere il 99% delle riserve di aggressivi bellici dichiarati dagli Stati firmatari (ve ne sono circa 200 tonnellate ancora in corso di smaltimento negli Stati Uniti d'America).

Il principale punto debole invece è rappresentato dal fatto che non tutte le nazioni del globo hanno sottoscritto la Convenzione. Infatti, Corea del Nord, Egitto e Sudan del Sud non hanno firmato il trattato, mentre Israele ha firmato, ma non lo ha ancora ratificato; si tratta di Paesi la cui situazione geopolitica è purtroppo tutt'altro che tranquilla. Vi è poi il rischio, alquanto verisimile, che sostanze altamente tossiche possano essere utilizzate per fini illeciti, non solo in atti di guerra, ma anche in azioni di terrorismo o di sabotaggio, da parte di organizzazioni criminali clandestine.

Per questa ragione la missione dell'OPAC non è ancora conclusa, perché il ruolo di controllo non deve concretizzarsi solamente sugli arsenali finora esistenti, ma anche su tecnologie e strutture per la produzione di minacce e armamenti *ex novo*. Come vedremo però in questo numero, vi sono - fortunatamente - scienziati, istituzioni e gruppi di ricerca che lavorano nel pieno rispetto della Convenzione di Parigi, per contrastare un uso illecito, insostenibile e soprattutto non etico della Chimica.



## EDITORIALE

### 3 I PRIMI TRENT'ANNI ANNI DELLA CONVENZIONE DI PARIGI

Matteo Guidotti

### 7 FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA IL COSTANTE CONTROLLO SULL'OPERATO DELL'INDUSTRIA CHIMICA MONDIALE DA PARTE DELL'OPCW

Ferruccio Trifirò

## CHIMICA & ARMI CHIMICHE

### 10 DECONTAMINATION: AN ENABLING CAPABILITY FOR CHEMICAL WARFARE AGENTS RISK MITIGATION

Stefano Econdi, Massimo C. Ranghieri, Rinaldo Psaro, Alessandro Caselli, Matteo Guidotti

### 16 OPCW DESIGNATION: A BRAZILIAN ENDEAVOUR

Taynara Carvalho Silva, Diego Gomes da Rocha Voris, Monique Cardozo, Letivan Gonçalves de Mendonça Filho, Alexandre Martins Castilho, Armando Morado Ferreira

### 22 POPs: UNA NUOVA SFIDA PER L'ITALIA

Marco Strincone, Elisa Pellegrini

### 28 L'USO PACIFICO DELLA CHIMICA ISPIRATO ALLA ORGANISATION FOR THE PROHIBITION OF CHEMICAL WEAPONS

Pietro Tundo

### 34 L'ACCADEMIA DELLE SCIENZE DELL'ISTITUTO DI BOLOGNA E L'ORGANIZZAZIONE PER LA PROIBIZIONE DELLE ARMI CHIMICHE: UN RAPPORTO DI LUNGA DATA

Ferruccio Trifirò, Matteo Guidotti

## CHIMICA & AMBIENTE

### 40 PROGETTO MYDREAU: VERSO UNA MIGLIORE CONOSCENZA CHIMICA DEGLI EFFLUENTI DI LAVANDERIA PER UN TRATTAMENTO PIÙ EFFICACE

Chiara Mongiovì, Dario Lacalamita, Pinalysa Cosma, Paola Fini, Grégorio Crini

## CHIMICA & MATERIALI

### 48 PERSPECTIVES ON PLATINUM GROUP ELEMENTS

Alberto Cremona, Nicola Ballarini

## RECENSIONI LIBRI

### 55 MATERIALI PER LA VITA

Le incredibili storie dei biomateriali che riparano il nostro corpo

Marco Taddia

## PAGINE DI STORIA

### 56 MARCELIN BERTHELOT: IL MONDO NON ERA NIENTE PRIMA CHE IO L'INVENTASSI. AUTOCELEBRAZIONE DI UN CHIMICO

Paolo Cardillo

## PAGINE DI STORIA

### 60 FRAGILI A MODO LORO. LE AMPOLLE BOLOGNESI, DALLE ACCADEMIE DEL '700 ALLE METAFORE BELLICHE

Marco Taddia

## DALLA LETTERATURA

### 64 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

## LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

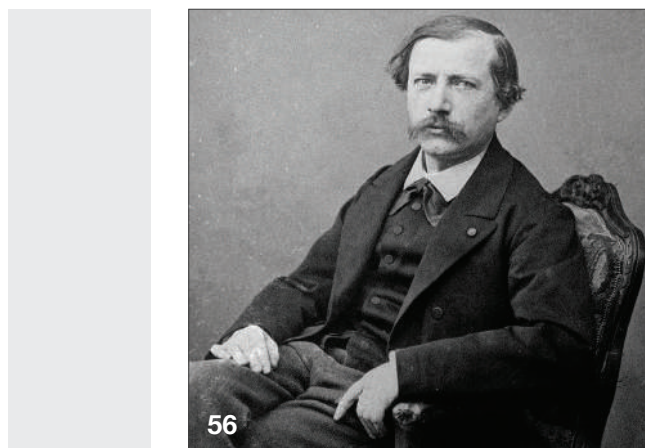
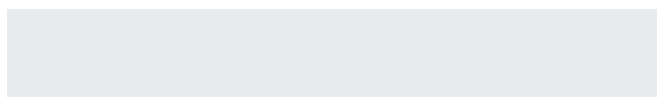
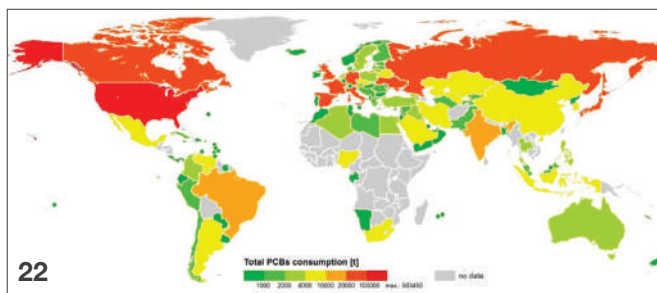
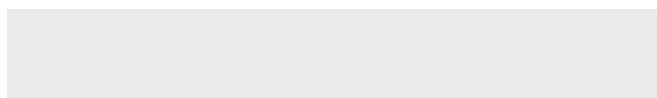
### 66 LEOPARDI E LE ARMI CHIMICHE

Claudio Della Volpe

## AIDIC

### 69 MODELLAZIONE COMPUTAZIONALE DI BATTERIE: PROCESSI PRODUTTIVI E FUNZIONAMENTO

Alessio Lombardo Pontillo, Andrea Querio, Agnese Marcato, Gianluca Boccardo, Graziano Frungieri, Antonio Buffo, Daniele Marchisio



 **Chimica e Industria online**  
 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

**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)

# Making life better through gas technology.

Utilizziamo tecnologie avanzate, ed oltre 100 anni di esperienza nel mondo dei gas industriali, per rendere la transizione verso le energie rinnovabili una realtà concreta, contribuendo così ad una società sostenibile.

In qualità di "Professionisti del Gas", il nostro portafoglio di soluzioni tecnologiche orientate verso un modello di economia circolare globale, è la chiave per aiutare i clienti a ridurre l'impronta di carbonio.

**Gruppo Nippon Gases Italia**

20159 Milano - Via Benigno Crespi, 19  
Tel.: +39 02 771191 - Fax: +39 02 77119601

**Servizio Clienti**

Tel.: +39 011 22 08 911 - Fax: 800 849 428  
[info.italy@nippongases.com](mailto:info.italy@nippongases.com)



# IL COSTANTE CONTROLLO SULL'OPERATO DELL'INDUSTRIA CHIMICA MONDIALE DA PARTE DELL'OPCW

Le sostanze presenti nelle tabelle della Convenzione sulle Armi Chimiche, CWC, e soggette a controllo da parte dell'OPCW sono sia i composti altamente tossici o letali, sia i loro precursori. Sono però oggetto di controllo anche le tecnologie impiegate per la sintesi di altri prodotti organici non proibiti, i cui impianti potrebbero tuttavia facilmente essere convertiti e utilizzati per produrre aggressivi chimici.

Secondo la Convenzione CWC, i prodotti chimici da tenere sotto controllo sono stati divisi in quattro classi, ordinate in base al loro grado di utilizzo, anche per scopi pacifici, ossia, in pratica, in funzione della possibilità di poter essere impiegate per scopi illeciti o militari (*dual use*) [1, 2]:

- Classe 1: composti tossici e loro precursori con quasi nessuna applicazione per scopi pacifici;
- Classe 2: composti tossici e loro precursori con applicazione per usi pacifici in modeste quantità;
- Classe 3: composti tossici e loro precursori con applicazione per usi pacifici in grandi quantità;
- Prodotti organici (prodotti su larga scala) che non hanno legami diretti con la produzione di armi chimiche, ma la cui tecnologia di produzione può esserne messa in correlazione.

### Prodotti di Classe 1 (Schedule 1)

Sono prodotti chimici altamente tossici che sono stati usati o che possono essere usati come armi chimiche o come precursori nell'ultimo stadio di produzione di queste (chiamate armi chimiche "binarie") e che non hanno praticamente nessun uso, né per l'industria né per l'agricoltura [2].

È consentito l'uso di queste molecole solo per la diagnostica, la ricerca, a fini medici o per la taratura di dispositivi di protezione (ad es. delle maschere antigas).

I prodotti chimici in questa classe sono:

- 1) armi chimiche: sarin (O-isopropil metilfosfonofluorurato), soman (O-pinacolilmetilfosfonofluorurato), tabun (O-etil-N,N-dimetilfosforoamidocianurato), VX (O-etil-S-2-diisopropilamminoetil-fosfotiolato), lewisiti (ad es. 2-clorovinildicloroarsina), ipriti allo zolfo (ad es. solfuro di 2-cloretile e di clorometile), ipriti all'azoto (ad es., *bis*-(2-cloroetil)etilammina, ricina e saxitossina);
- 2) precursori di armi chimiche: nell'ultimo stadio di produzione: alchil (Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr) fosforil difluoruri, O-alchil ( $\leq C_{10}$ ) O-2-dialchil (Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr)-amminoetil alchil (Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr) fosfonati e sali corrispondenti alchilati e protonati, O-isopropil metilfosfonoclorurato, O-pinacolil-metilfosfonoclorurato.

### Prodotti di Classe 2 (Schedule 2)

Sono prodotti chimici altamente tossici che sono precursori di armi chimiche della Classe 1 e 2 o che, in alcuni casi, possono essere usati come armi chimiche loro stessi e che hanno diverse applicazioni industriali, seppur in quantità modeste [3].

Questi prodotti sono consentiti come materie prime per la manifattura di resine epossidiche, materiale fotografico, ritardanti di fiamma, additivi per inchiostri, vernici, insetticidi, erbicidi, lubrificanti, materie prime farmaceutiche e per il trattamento di superfici metalliche. Non c'è una limitazione fissa alla quantità sintetizzata di questi prodotti, ma non deve essere superato il limite convenuto in anticipo, a meno di una dichiarazione annuale e di eventuali ispezioni da parte di organizzazioni internazionali.

Per esempio il BZ (benzilato di 3-chinuclidinolo) è un composto psicotomimetico e neurotossico e,

allo stesso tempo, un intermedio per farmaci; il tiodiglicole è un intermedio per gli aggressivi vescicanti (mostarde allo zolfo o ipriti) e, contemporaneamente, materia prima per inchiostri e vernici a base acquosa o per la sintesi di alcune resine.

I prodotti di questa classe sono: precursori di armi chimiche della classe 1 e 2, ossia possono essere facilmente trasformati in armi chimiche, quali, metilfosfonildicloruro, metilfosfonato di dimetile, metilfosfonildicloruro, etilfosfonil dicloruro, arsenico tricloruro, alcol pinacolilico (3,3-dimetilbutan-2-olo), tiodiglicole (*bis*-(2-idrossietilesolfuro), dialogenuro fosforoammidato di N,N-dialchile (Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr), N,N-dialchile fosforoammidati di dialchile, chinuclidin-3-olo, acido 2,2-difenil-2-idrossiacetico, N,N-dialchile-2-amminoetanolo e sali corrispondenti, cloruro di N,N-dialchile-2-amminoetile e sali corrispondenti, N,N-dialchile-2-amminoetanotiolo e sali protonati.

### Prodotti di Classe 3 (Schedule 3)

Sono prodotti chimici precursori di armi chimiche (di classe 1, 2 o 3) o che possono essere utilizzati essi stessi come armi chimiche; sono però molecole largamente utilizzate per scopi pacifici. Gli usi più comuni di queste sostanze sono per la produzione di plastiche, resine, prodotti per l'industria petrolifera, per il comparto delle pitture, vernici e lubrificanti. Non c'è nessuna restrizione nelle quantità di questi prodotti che uno Stato può produrre; nel caso però in cui siano utilizzati o prodotti in quantità superiori a quelle concordate, devono essere presentate dichiarazioni annuali e i luoghi dove si svolge la produzione possono essere soggetti ad ispezioni internazionali [4].

I prodotti chimici in classe 3 sono:

- 1) armi chimiche propriamente dette: acido cianidrico, fosgene, cloropicrina (tricloronitrometano), cloruro di cianogeno;
- 2) precursori di armi chimiche: fosforo tricloruro, fosforo ossocloruro, fosforo pentacloruro, trimetilfosfito, trietilfosfito, dimetilfosfito, dietilfosfito, zolfo monocloruro, zolfo bicloruro, cloruro di tionile, etildietanolammina, metildietanolammina, trietiletanolammina.

Obbligo di	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Organici
Dichiarazione	100 g/anno	1 t/anno	30 t/anno	200 t/anno, *30 t/anno
Ispezione	10 kg/anno	10 t/anno	200 t/anno	200 t/anno
Quantità massima prodotta	1 t/anno	nessun limite	nessun limite	nessun limite
CC-99282	Linfoma Non-Hodgkin	BMS	BMS	Ph. I
<i>*Nel caso in cui la molecola contenga S, F e/o P</i>				
Limiti ponderali di soglia per le sostanze di uso industriale				

### Prodotti organici (Discrete Organic Chemicals)

Sono molecole organiche non nominate specificamente dalla Convenzione e che sono sottoposte a denuncia e verifica se la loro produzione supera le 200 t/anno o, qualora la molecola contenga atomi di fosforo, zolfo o fluoro, le 30 t/anno [5].

Sostanze di questa classe sono, per esempio, l'acetone, il benzoilperossido e l'acetofenone. Sono invece esclusi gli idrocarburi e i polimeri.

### Conclusioni

Non sono solo i prodotti chimici ad essere monitorati e controllati, perché utilizzabili direttamente come armi chimiche o per la loro produzione, ma anche la tecnologia per la loro produzione, poiché potrebbe essere facilmente convertita per finalità illecite. Attualmente sono state effettuate 4.941 ispezioni a industrie chimiche di Stati che hanno firmato la Convenzione ed ogni anno vengono in genere realizzate circa 240 ispezioni. Durante queste visite gli ispettori dell'OPCW verificano che nessuna sostanza e prodotto usato sia proibito dalla Convenzione e che le attività nel sito ispezionato siano in accordo con la Convenzione. La prima ispezione dell'OPCW è stata realizzata in Italia.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] [Annex on Chemicals | OPCW](#)
- [2] <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/annexes/annex-chemicals/schedule-1>
- [3] [Schedule 2 | OPCW](#)
- [4] [Schedule 3 | OPCW](#)
- [5] [Determining Declarable Industrial Facilities | OPCW](#)



**SAVE THE  
DATE!!**

**FREE WEBINAR**

# **HOW TO PREPARE FOR POLYMERS IN REACH**

**27**

**JUNE  
2023**



**2:30 - 4:30 PM  
CEST**

**Speaker: Dr. Monica Locatelli  
Moderator: Dr. Michela Kahlberg**



**KAHLBERG  
CONSULTING**



**Register here**

**For further information:  
Info@kahlbergconsulting.com**





# DECONTAMINATION: AN ENABLING CAPABILITY FOR CHEMICAL WARFARE AGENTS RISK MITIGATION

*Chemical Warfare Agents, CWAs, include a wide group of highly toxic compounds that pose a serious threat to humans and environment. In the framework of the 30<sup>th</sup> anniversary of the Chemical Weapons Convention, CWC, the main treaty in the struggle against the use of these substances, we have focused on the different aspects of decontamination as a tool for risk mitigation.*

Among the weapons of mass destruction, chemical weapons are probably one of the most brutal created by mankind and criminal events involving Chemical Warfare Agents (CWAs) represent one of the main threats in the modern international scenario. These highly toxic compounds have been used not only in war scenarios (such as the recent civil war in Syria), but also in terrorist and illicit actions

(e.g. the use of aggressive nerve agents in Salisbury, 2018) or for sabotage purposes. Chemical weapons are often inexpensive and relatively easy to produce even by small terrorist groups. In addition, unintentional events, such as the accidental release of substances from stockpile sites or buried obsolete munitions represent an important source of concern. The use of these substances, along with represent-

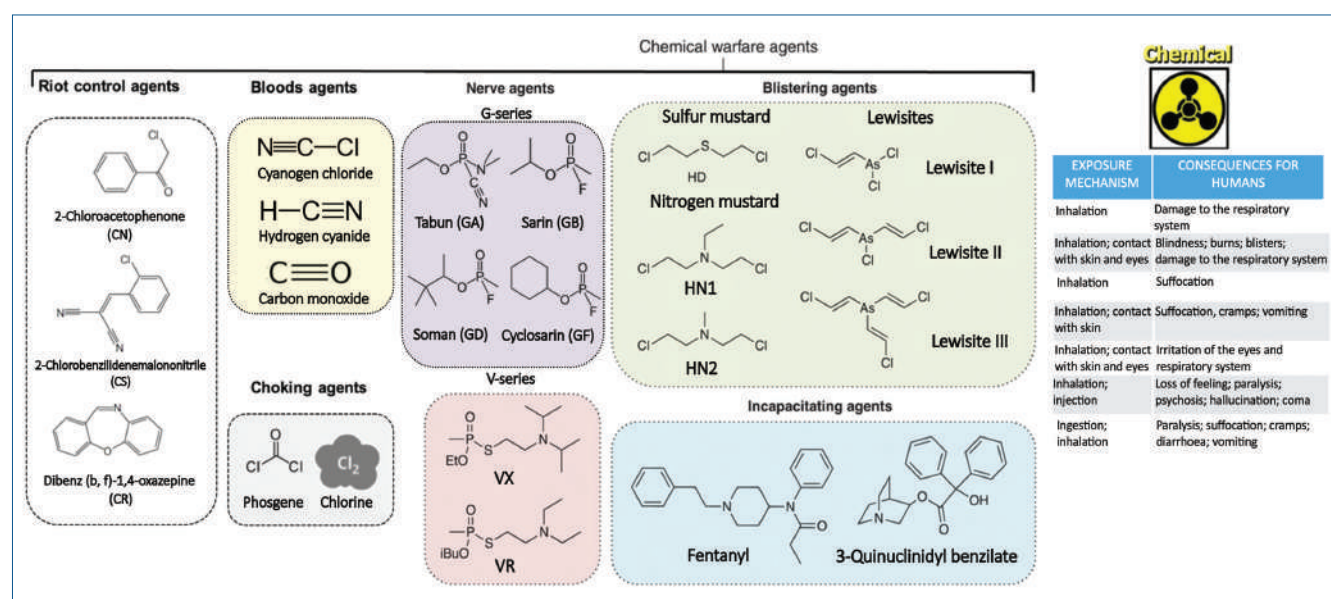


Fig. 1 - Categories of CWAs based on their toxicological effects on human beings



ing a real danger to humans, constitutes a threat to national defence, economy and especially the environment, because of the strong toxicity and persistence of these compounds in ecosystems.

Chemical weapons, according to the Chemical Weapons Convention (CWC) [1], are defined as extremely toxic chemicals and their precursors, munitions, devices and any equipment specifically designed to be used directly in connection with such weapons, which, through their effects on life processes, can cause death or incapacity, temporary or permanent to humans and animals. From a historical perspective, the First World War is considered as the dawn of the “modern chemical warfare” in which more than 50 different chlorine-based CWAs (e.g. tear gases, chlorine, phosgene and diphosgene, mustard agents or yperite) were massively deployed on various battlefields, causing approximately 1.3 million of non-fatal casualties and 90,000-100,000 fatalities [2]. Then, starting from the 1930s, several organo-phosphate-based nerve agents were discovered and some of these were later developed for military purposes, although they were never “officially” used in warfare on a large scale [2].

Based on their effects on humans, CWAs are categorized in *blistering or vesicants* (which cause severe skin, eye and mucosal pain), *incapacitating agents* (e.g. fentanyl), *nerve agents* (acetylcholinesterase inhibitors which mortally affect the nervous system, e.g. sarin), *bloods agents* (inhibiting mitochondrial respiration in tissues, e.g. hydrogen cyanide), *choking agents* (causing severe pulmonary impairment, such as chlorine and phosgene) and *riot control agents* (causing temporary incapacitation, e.g. tear agents) (Fig. 1) [3, 4].

Although the CWC [1] prohibits development, production, acquisition, stockpiling, retention, transfer or use of chemical weapons by Member States, still nowadays CWAs represent a major safety and security threat to populations.

### Countermeasures against CWAs

The development of suitable procedures for the safe identification, destruction and abatement of CWAs has been always an active area of research in the scientific community. Nowadays, countermeasures to deal with these dangerous substances are mainly based on “three pillars”:

- *detection*, that means revealing, identifying the agents and hazards, delineating the areas of contamination and monitoring the changes in concentration and dispersion of toxic agent;
- *protection*, using personal protective equipment (PPE) against hazardous agents;
- *decontamination*, that is the set of actions to remove hazardous materials from victims, personnel, areas, surfaces, objects, to reduce the potential contact with CWAs and to recover the initial situation of non-contaminated scenarios (Fig. 2).



Fig. 2 - Decontamination activities

In detail, the *NATO Triptych Decontamination* defines it as the removal and/or neutralization of chemical, biological, radiological and/or nuclear contamination. Decontamination plays an essential role in defending against aggressive and toxic substances by applying effective methods as quickly as possible, to avoid further victims and to resume normal activities. Decontamination implies the conversion and degradation of toxic chemicals into harmless products by destruction or detoxification.

### Conventional decontamination methods

Conventional decontamination methodologies, well known since decades, are basically divided into physical, chemical and thermal ones [5].

### Physical decontamination

It consists primarily in either removing or encapsulating contaminants. All materials used for the physical removal of chemical agents shall be treated as contaminated waste. However, since usually no actual destruction or detoxification is achieved, the contamination problems are merely relocated. Subsequent treatment of the relocated agent will always be required to achieve complete decontamination. For this reason, physical decontamination may be considered as a partial method, although the action of removing contaminants can still achieve the main aims of limiting the spread of contamination and reducing the associated risk through reduction of potential exposure. A combination of physical and chemical/thermal methods is generally necessary to achieve complete decontamination. Well known examples of physical decontamination are:

- washing/rinsing with water, organic solvents, mixtures and surfactants;
- accelerated evaporation by heating (optionally combined with vacuum techniques);
- adsorption and removal with solid adsorbents

- (e.g. clays, silica gel);
- removal of protective layers applied prior to contamination;
- burying or sealing contamination;
- scrubbing with brush or abrasive material;
- vacuum cleaning.

### Chemical and thermal decontamination

Chemical decontamination methods rely on chemical reactions, which transform toxic molecules into less or non-toxic substances. These reactions may be triggered by suitable chemical compounds, but also by UV/vis irradiation, by the use of plasma or by thermal treatment of contaminated substrates which may also lead to the chemical modification or destruction of the agent. Due to the specific nature of most chemical agents, hydrolysis and oxidation are the main reaction mechanisms that allow efficient decontamination. For instance, organosulfur blistering and phosphonothioate nerve CWAs have sulfur atoms that are susceptible to oxidation, whereas all nerve agents are sensitive to hydrolysis at the phosphorus atom. Chemical decontamination methods may belong to one or any combination of three processes:

- electrophilic (oxidation, chlorination);
  - nucleophilic (hydrolysis or other nucleophilic attack, e.g. with oximate);
  - complete destruction (full oxidation, thermal degradation, plasma-induced radical reactions).
- Over-stoichiometric oxidation reactions with active *chlorine-based oxidants* (e.g. bleach-based detergents, chlorinated lime, decontamination solutions with NaOCl and Ca(ClO)<sub>2</sub>, sodium dichloroisocyanurate or chloramine-B) were among the first oxidants used in chemical decontamination processes and are still largely in use today. Dilute aqueous solution of hypochlorite is effective in degrading the nerve agent VX, or neutralization with aqueous NaOH destroys significant

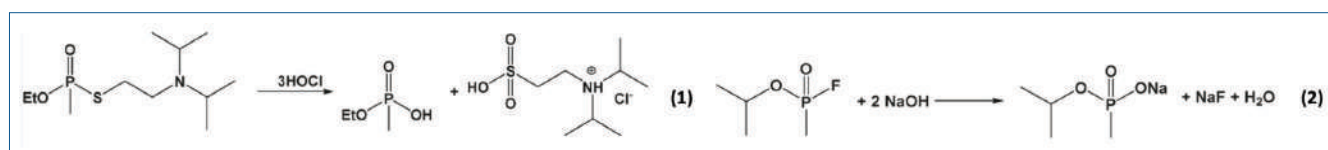


Fig. 3 - Reaction of VX with hypochlorite (1), hydrolysis of Sarin (GB) with aqueous NaOH (2)



amounts of sarin [6] (Fig. 3). Other oxidizing decontaminants rely on the action of chlorine dioxide, peroxyacids, peroxides, such as  $\text{H}_2\text{O}_2$  and ozone. Many ready-to-use effective chemical formulations have been developed, since the 1960s. Historically the *DS-2 decontaminant solution*, in use by NATO armies until about the 1990s, containing NaOH (2%), diethylenetriamine (70%) and 2-methoxyethanol (28%), or the *M258 kit*, as well as the *M258A1* and *M280* skin decontamination kits, developed by the U.S. Army, and containing a towelette prewetted with a solution of phenol (10%), ethanol (72%), NaOH (5%), ammonia (0.2%), and water (12%), were used on vesicants or nerve agents to rapidly reduce their hazard. These conventional decontamination methods, even though mostly effective and safe for technical personnel, show some drawbacks. They need huge amounts of reactants and/or energy and this poses several non-negligible problems in terms of safety, sensitivity, selectivity, reliability, environmental and economical sustainability, costs and disposal of the detoxified by-products.

### Innovative and modern decontamination methods

To overcome these drawbacks, in the last years the research has moved from over-stoichiometric decontamination to catalytic decontamination, through the development of more effective, cheap

and reliable heterogeneous and/or nanostructured solid materials. Various systems were explored in the literature: supported transition metals (V, Mo and Fe) polyoxometalates (POMs), porous oxides with catalytically-active metal sites (activated by light or with mild oxidizing agents), metal-containing silica and zeolite-based nanostructured solids, metal organic frameworks (MOFs) and modified activated carbons.

Recently, *layered inorganic materials*, such as phyllosilicate clays, in particular, Fe-containing natural montmorillonites [7] and synthetic smectite saponites, have been used effectively in the decontamination of hazardous CWAs, due to their advantages such as high robustness, high chemical versatility, enhanced adsorption capabilities and very low production costs.

*Synthetic saponite clays* [8] with relatively high surface acidity bearing in-framework Nb(V) sites were successfully employed in the selective oxidation of 2-(chloroethyl)ethyl sulfide (CEES), a simulant of the sulfur mustard, into non noxious products (*i.e.* sulfoxides) under mild conditions, in organic solvents with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 4).

*Biochemical decontamination* [5] is based on agent-scavengers or enzymes capable to catalyse specific neutralization reactions. The main advantage is that enzymes are selective and also exhibit turnover (*i.e.* a single enzyme can perform the same decontamination reaction several times), whereas

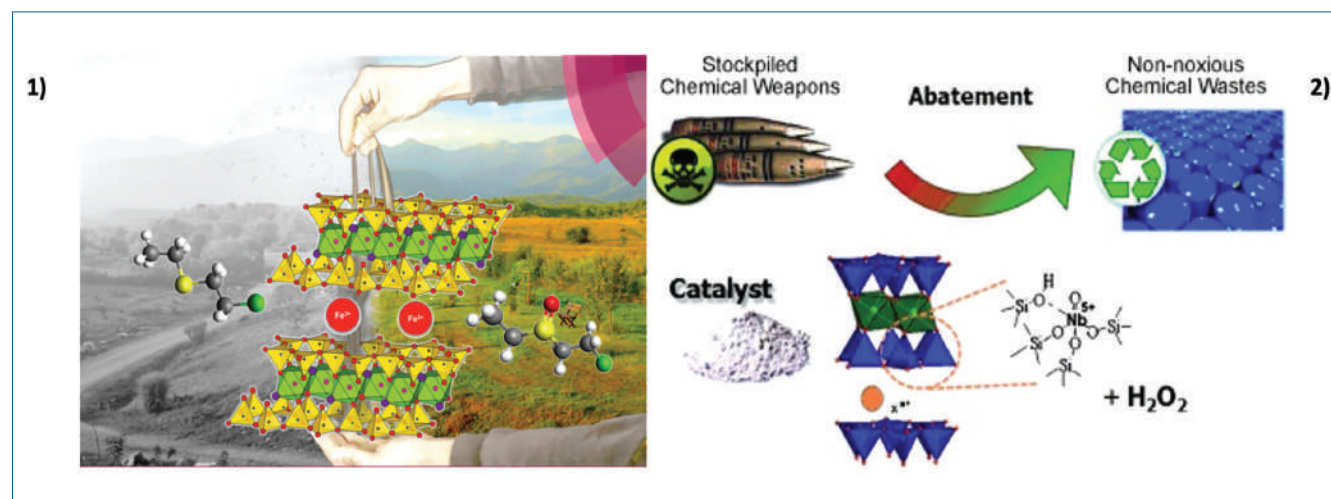


Fig. 4 - Iron-montmorillonite clays as active sorbents for the decontamination of hazardous CWAs [7] (1). A bifunctional NbV-containing saponite clay was prepared and found to be an optimal catalyst for the oxidative abatement of CEES [8] (2)

chemical reagents are normally consumed during each reaction. Hydrolytic enzymes can catalyse the hydrolysis of cholinergic agents, but the main limitation is related to the decrease of the pH of the reaction environment, due to the acidic nature of the hydrolysis products. Buffers are then used to maintain a neutral pH. Enzymes can act directly on agents, but also on the products from chemical neutralization reactions, increasing the overall reaction rate through continuous removal of these products.

An additional innovative technique is based on the application of nanostructured *photocatalysts* as decontaminants. They can be sprayed on contaminated surfaces to assist decontamination by adsorptive removal of CWAs. After adsorption, they participate in photocatalytic reactions and assist decontamination of CWAs in the presence of light radiation. For instance, photocatalytic decontamination of blister HD agent was studied using titania particles of different sizes and sunlight or UV-A light. HD was found to be completely decontaminated, to relatively nontoxic products, by  $\text{TiO}_2$  within 6 h in the presence of sunlight [9] (Fig. 5).

Another class of materials that has recently attracted attention are *metal organic frameworks* (MOFs), highly porous crystalline materials formed by bonds between metal-based nodes and organic linkers with multiple coordination sites. Tailored crystalline MOFs with open Lewis acidic metal

sites can catalytically hydrolyse nerve agents both in aqueous solution and in solid state systems, unveiling unparalleled potential for MOF-based personal protection gears. One of the earliest examples of an effective MOF catalyst dates back to 2011: NENU-11, synthesized from the Keggin-type polyoxometalate anion  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , can efficiently absorb and degrade the G-type simulant DMMP [10]. Not long after NENU-11, HKUST-1 was also found to be efficient in the hydrolysis of sarin. One of most efficient divalent MOFs in catalysing the nerve agent hydrolysis is Zn-MFU-4l, which is a Zn-triazole MOF suitable for the hydrolysis of sarin and DMNP [10]. Recent advances in the development of water-stable mesoporous MOFs have enabled their use as enzyme carriers. In particular, MOF NU-1003 has the largest mesoporous apertures (4.6 nm) known to date for a Zr-MOF. This material was used to immobilize the hydrolysing enzyme, organophosphorus acid anhydrolase (OPAA) [11]. The catalytic efficiency in the degradation of nerve agent soman is significantly increased over immobilized OPAA in nanosized NU-1003 compared to the one on free OPAA in buffer. Another MOF composite structurally mimics phosphotriesterase's active site and its ligated histidine residues. By incorporating imidazole and its derivative into the pores of MOF-808, the obtained MOF composite achieved a rapid degradation of the nerve agent simulant DMNP in water and in a

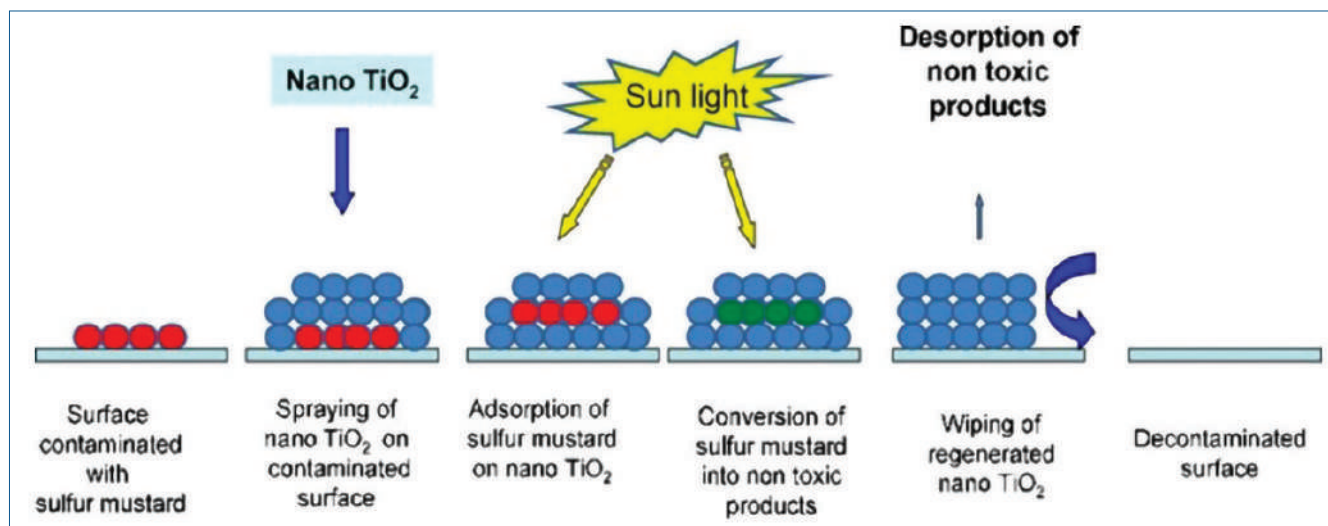


Fig. 5 - Photocatalytic decontamination of sulfur mustard (HD) with nano  $\text{TiO}_2$  and sunlight [9]

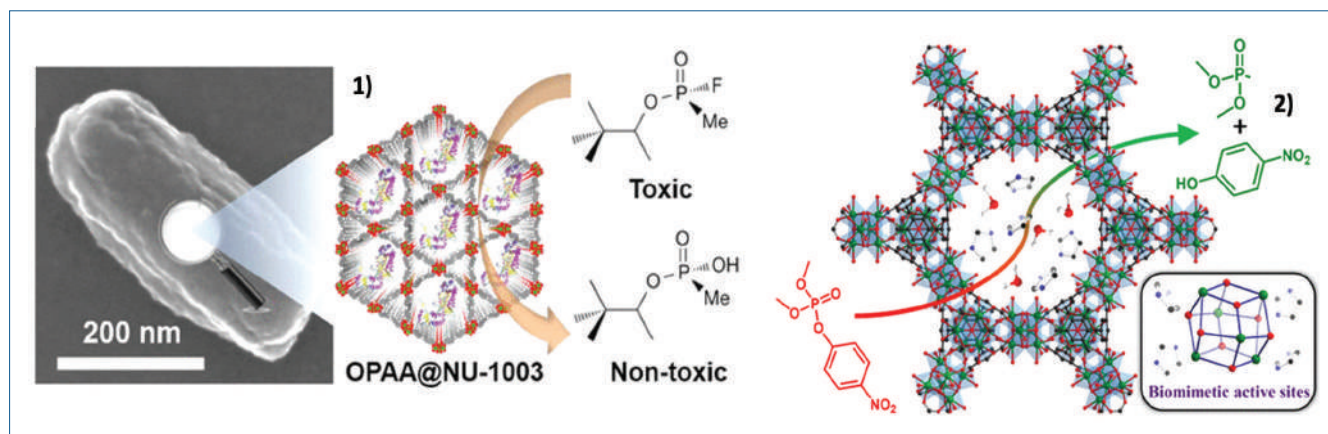


Fig. 6 - MOF (NU-1003)-enzyme carrier for the catalytic degradation of soman [11] (1). Biomimetic degradation of a NA simulant by incorporating imidazole bases into a MOF [12] (2)

wet environment without a liquid base [12] (Fig. 6). This new promising class of porous nanomaterials lends itself to many interesting applications, given their versatility in the catalytic hydrolysis of CWAs, although there are still some issues related to their stability, costs and scalability of synthesis.

### Conclusion

The lists of highly toxic compounds that can be used as weapons and included among banned or strictly controlled substances is regularly updated, thanks to a periodic review of the CWC. This represents a constant challenge and a stimulus for the scientific community, in search for new technologies and innovative methods to be applied in the development of novel systems and materials with the aim of a safe, efficient and sustainable decontamination of CWAs, leading increasingly to a mitigation of the risk associated with these substances and consequently to a safer society free of chemical weapons.

### Acknowledgements

The “PerBiocid” Project (progetto@CNR2020: SAC.AD002.173.032) is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

- [1] [www.opcw.org/chemical-weapons-convention](http://www.opcw.org/chemical-weapons-convention)
- [2] L.A. McCauley, *Epidemiology of CWAs*, Elsevier, 2015, **6**, 47.
- [3] R.C. Gupta, *Handbook of Toxicology of*

CWAs, Elsevier, 2015.

- [4] K. Ganesan *et al.*, *J. Pharm. Bioallied Sci.*, 2010, **2**(3), 166.
- [5] NATO, AEP-58, Vol. I, Ed. B, Ver. 1, 2013.
- [6] K. Kim *et al.*, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 5345.
- [7] F. Carniato *et al.*, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 2939.
- [8] M. Guidotti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 10095.
- [9] P. Ramacharyulu *et al.*, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2012, **353**, 132.
- [10] Y. Li, *Preprints.org*, 2022, doi: [10.20944/preprints202210.0212.v1](https://doi.org/10.20944/preprints202210.0212.v1)
- [11] P. Li *et al.*, *ACS Nano*, 2016, **10**, 9174.
- [12] H.B. Luo *et al.*, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 1424.

### Decontaminazione: una capacità abilitante per la mitigazione del rischio di agenti per la guerra chimica

Il termine “armi chimiche” include un’ampia serie di composti altamente tossici che rappresentano una potenziale minaccia per gli esseri umani e per l’ambiente. A trent’anni dalla firma della Convenzione sulle Armi Chimiche, CWC, il trattato più importante che bandisce lo sviluppo e l’uso di queste sostanze, si vuole sottolineare qui l’importante ruolo delle tecniche di decontaminazione come mezzo per ridurre il rischio di uso criminale di aggressivi tossici.



Taynara Carvalho Silva<sup>a</sup>, Diego Gomes da Rocha Voris<sup>a</sup>,  
Monique Cardozo<sup>a</sup>, Letivan Gonçalves de Mendonça Filho<sup>a</sup>,  
Alexandre Martins Castilho<sup>b</sup>, Armando Morado Ferreira<sup>c</sup>

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.3.16>

<sup>a</sup>Instituto de Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear (IDQBRN), Exército Brasileiro,  
Avenida das Américas, 28705, Área 4, 23020-470, Rio de Janeiro-RJ, Brazil

<sup>b</sup>Centro Tecnológico do Exército (CTEx), Exército Brasileiro, Avenida das Américas, 28705, 23020-470,  
Rio de Janeiro-RJ, Brazil

<sup>c</sup>Chefia de Ensino, Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (EPDI) do Departamento de Ciência e Tecnologia  
(DCT), Exército Brasileiro, Praça Duque de Caxias, 25, 7° andar, 20221-260, Rio de Janeiro-RJ, Brazil  
[monique.cardozo@eb.mil.br](mailto:monique.cardozo@eb.mil.br)

## OPCW DESIGNATION: A BRAZILIAN ENDEAVOUR

***Created in 2015, the Brazilian Army's CBRN Defence Institute (IDQBRN) now has the first OPCW-designated lab in GRULAC (Group of Latin America and the Caribbean) to analyse environmental samples. The process and history of Brazil's chemical defence activities are outlined to aid aspiring organisations. This achievement emphasises the role of science and technology in fulfilling CWC obligations and promoting a world free of chemical weapons.***

### Introduction

In the second half of 2021, the Chemical Analysis Laboratory of the Brazilian Army's CBRN Defence Institute (LAQ/IDQBRN) became the first designated laboratory by the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) in the Latin America and Caribbean (GRULAC) region for the analysis of authentic environmental samples.

With the ability to detect evidence of chemical warfare agents (CWAs) both as intact compounds and through their precursors and degradation products, LAQ's unprecedented feat highlights Brazil in the international community as one of the only 21 countries (a total of 26 laboratories) with this status in April 2023 [1], to have laboratories presenting technical competence consistent with the international standards of OPCW to receive actual environmental samples of chemical warfare agents collected during off-site inspections [2].

Brazil is a peaceful nation that has never developed or possessed weapons of mass destruction. Still, it has one of the largest chemical industries in the world [3]. As some substances with legitimate peaceful uses can also be used to make chemical weapons, the so-called dual-use chemicals [2], industry in States Parties that work with CWC-related compounds in their processes are subject to inspections to ensure that there is no deviation from the original purpose [4]. For example, triethanolamine,

a chemical product used to balance the pH in cosmetic preparations, personal hygiene products, and cleaning products, is listed in the CWC Annex on Chemicals [5] as it was a precursor in the production of nitrogen mustard, used in the first world war [6]. Given the relevance of the Brazilian chemical industry, Brazil played a crucial role during CWC negotiations, especially within GRULAC, with the Brazilian Chemical Industry Association (ABIQUIM) advising on workable solutions for the industry as part of the Brazilian delegation [4]. In this regard, Brazil has stood out in its actions to implement the provisions of the CWC, especially regarding annual declarations, control of transfers, and protection activities [7]. In Brazil, the national authority for implementing the CWC is exercised by the Ministry of Science, Technology, and Innovation (MCTI), whose executive secretariat is the General Coordination of Sensitive Goods (CGBE), which chairs, by delegation, the meetings of the Interministerial Commission for Application of the CWC Devices (CIAD) [7]. In addition, Brazil also cooperates closely with OPCW through permanent representation on the Executive Board [2]. Despite all the rigorous control imposed by the Convention and inspection bodies, there is always a risk of accidents or criminal use of these products. In this context, on-site and off-site analyses are the only way to gather factual evidence on the presence (or absence) of chemicals relevant to the CWC [8],





Fig. 1 - SISDQBRNEx organizations and strategic lines of action

being part of the CWC's hallmark verification mechanism. In addition, Brazil was on the scene of several events with international repercussions between 2011 and 2016. As ensuring the safety of the authorities and civilians involved was imperative, structuring reference laboratories to provide an unequivocal identification of threats was a legacy of this period. In line with the National Defense Strategy of Brazil [9] and to improve the response to chemical, biological, radiological and nuclear (CBRN) threats, it was structured the Chemical, Biological, Radiological and Nuclear Defense System of the Brazilian Army (SisDQBRNEx), which brings together capabilities related to the CBRN defence area distributed in different organisations with different functions. Coordination of SISDQBRNEx is carried out by the Land Operations Command (COTER), which, as the central body of the system, is responsible for preparing and deploying CBRN defence troops, coordinating CBRN defence activities within the scope of the Brazilian Army and improving doctrine [10].

SisDQBRNEx comprises three lines of action (Fig. 1): operational, scientific and pedagogical. The operational one has two troops to be employed: a CBRN Defense battalion (1° Btl DQBRN) and a CBRN Defense Company (Cia DQBRN), whose specific training of professionals in the CBRN area is carried out by the Specialized Instruction School (EsIE). Scientific assistance is provided by the CBRN Defence Institute (IDQBRN), the Military Institute of Engineering (IME) and the Army Institute of Biology (IBEx). Additionally, the Army Logistics Command (COLOG) provides administrative and logistical support, such as equipment maintenance, while the Directorate of Health (DSAU) is responsible for medical care. This entire network comprising the SISDQBRNEx is crucial to discouraging and preventing threats and enhancing national resilience [10].

### CBRN in the Brazilian Army

The origins of CBRN defence in Brazil date back to the Interwar Period (1919-1939) [11]. However, it is commonly attributed to the creation of the Specialised Instruction Centre (today, EsIE) in 1943 (Fig. 2). to prepare specialists from the Brazilian Expeditionary Force for its participation in World War II [12]. With this, the Brazilian Army assumed the role of a precursor of military capacity in CBRN defence in the country, taking the responsibility of inducing the area's development and strengthening the military expression of national power [11]. Operational CBRN defence activities date back to 1953 when the Chemical War School Company (Cia Es GQ) was created. This organisation was later replaced in 1987 by the Chemical, Biological, and Nuclear Defense Company (Cia DQBN). When restructuring the Army's CBRN

defence system in 2012, it was decided to expand Cia DQBN into the 1° Btl DQBRN, which stands out as the primary operating unit of the Brazilian Army's DQBRN System. Its members are trained in actions focused on restoring the combat ability of troops impacted by exposure to CBRN agents of war. Specifically, their training involves carrying out reconnaissance of affected areas and identifying and decontaminating materials, sites, and personnel. Scientific research in CBRN Defense in the Army began in 1994 at the Army Technological Center (CTEx) in the for-

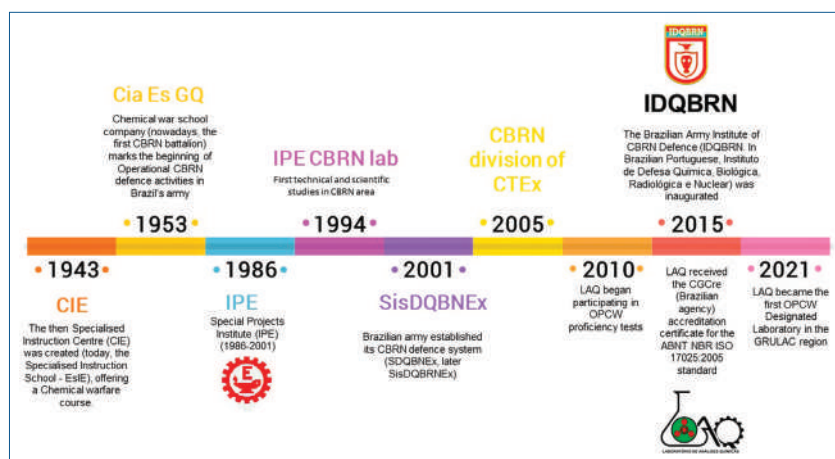


Fig. 2 - Brazilian Army CBRN technical activities milestones

mer Special Projects Institute (IPE). In 2005, CTE's DQBN Division took over IPE's attributions, which led to the creation of the Technical Sections: Chemical Defense Section (SDQ), Biological Defense Section (SDB) and Radiological and Nuclear Defense Section (SDRN). The primary function of the DQBN Division was to provide scientific advice to the Brazilian Army on detection, identification, decontamination, protection, and response against CBRN agents.

The restructuring of SISDQBRNEx in 2012 also transformed the DQBN Division, leading to the creation of IDQBRN in 2015, which consolidated research activities in several areas of CBRN defence. These included: analytical chemistry projects related to compliance with the provisions of the Chemical Weapons Convention, research into new antidotes and potential antimicrobial drugs, analysis of environmental samples to identify pathogenic strains and qualification of equipment and radiological technologies, as well as specific training to meet the demands of the Brazilian CBRN troop and society in recognising threats of this type.

IDQBRN has a highly qualified workforce acting in multidisciplinary lines. Its team comprises specialists in various fields, including physics, engineering (chemistry, mechanics, nuclear and materials), chemistry, pharmacy, veterinary medicine, and microbiology. Technical support and maintenance personnel also assist.

The primary focus of IDQBRN revolves around three critical missions: researching and developing products related to CBRN defence, providing expert scientific advice in the CBRN field, and serving as a reference point for matters related to CBRN. The main activity of IDQBRN remains identification, and all other activities are linked to it, as depicted in Fig. 3. The organisation has 11 specialised laboratories that conduct technical activities, including the LAQ/IDQBRN.

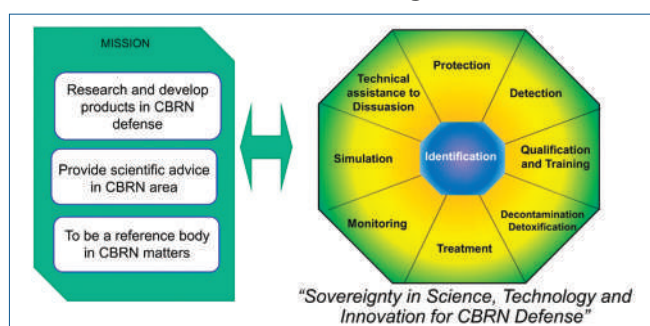


Fig. 3 - IDQBRN Missions and Activities

## LAQ work towards the designation

The international network of OPCW-designated laboratories is essential for conducting the off-site analysis. OPCW guarantees these labs are well prepared for this critical task by requiring them to maintain an accredited quality system per the standards ISO/IEC 17025:2017 or equivalent and to perform successfully in its last three consecutive official OPCW proficiency tests [13].

OPCW's proficiency tests are qualitative, *i.e.* based on determining whether relevant chemicals are present or absent in samples of various matrices (such as soil, water, organic waste, wipe, and others) [8]. The relevant chemicals can be any scheduled chemicals, their precursors, and degradation products spiked at 1-10 ppm level, challenging the world's best chemical analysis laboratories in technical skills, analytical methodologies, safety protocols, chain-of-custody procedures, etc. [14].

Each participant is given two sets of three samples, namely a test sample, a control sample, and a blank sample, all belonging to the same matrix. No indications are provided about which is which, and the participants are not limited in their choice of sample preparation or analytical methods. Typically, sample preparation protocols involve several steps, such as clean-up, extraction, derivatisation, and concentration [15]. At least two distinct analytical techniques must be utilised, one being a spectrometric method to confirm identifications. Additionally, before introducing the sample, laboratories prepare a solvent blank to verify the absence of any reported chemicals. Moreover, participants must carry out all work promptly since they only have 15 calendar days from receiving the samples to perform the analysis and submit their report [16]. The report should include names, structures, and available CAS numbers of any identified chemicals, a description of the sample preparation methods used, a description of the analytical techniques employed, and the analytical data obtained, which should include both chromatographic and spectrometric data along with the corresponding analytical conditions [15]. Throughout the entire document, it is crucial to maintain an impeccable chain of evidence, connecting each test sample to every reported chemical in the final result delivered [16]. The laboratories must achieve either A, A, A or A, A, B grades in their most recent three tests [17]. A status of A is given to laboratories that correctly identify



all spiking chemicals in the test without reporting errors. At the same time, a grade of B indicates either a missed spiking chemical or a reporting error resulting in a non-scoring chemical. Any laboratory receiving more than one B grade or a lower rating is suspended and ineligible to receive authentic samples for analysis [8].

The high degree of quality and technical capacity of the laboratories are demonstrated by the rigorous performance requirements, the infinite number of possible reportable chemicals and the fact that certain spiking chemicals used in proficiency tests may not be present in any spectral databases [15]. In this case, it is necessary to predict possible structures of probable compounds, obtain analytical patterns of the same through organic synthesis and compare the spectral data obtained to have the corresponding identification.

Since 2010, LAQ has been taking part in OPCW Proficiency Tests (Fig. 4), using gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS) as the principal analytical method in various permissible configurations involving different columns and sources, along with other GC-specific detectors: flame photometric and nitrogen-phosphorus. In recent times, the lab has also incorporated liquid chromatography into its analytical techniques. Furthermore, to fulfil the quality assurance requisite, since November 2015, LAQ/IDQBRN has been accredited, for analysis of CWC-related chemicals, by the General Coordination for Ac-

Participation Number	Year	Proficiency Test	Compounds Present	Identified	Accepted	OPCW Grade
Trial	2010	28	7	5	0	Trial
Trial	2011	29	8	6	1	Trial
Trial	2011	30	8	7	0	Trial
1	2012	31	7	7	0	F
2	2012	32	8	4	1	F
3	2013	33	8	6	2	D
4	2013	34	7	4	3	C
5	2014	35	9	7	6	C
6	2014	36	7	6	6	B
7	2015	37	7	4	4	C
8	2015	38	6	6	3	C
-	2016	39	8	-	-	-
9	2016	40	7	7	6	B
10	2017	41	7	7	6	B
11	2017	42	7	4	4	C
12	2018	43	6	5	4	C
-	2018	44	8	-	-	-
13	2019	45	7	7	7	A
-	2019	46	9	-	-	-
-	2020	47	8	-	-	-
14	2020	48	6	6	6	A
15	2021	49	6	5	5	B
-	2021	50	6	-	-	-
-	2022	51	7	-	-	-
17	2022	52	7	7	7	A

Fig. 4 - LAQ results in OPCW Proficiency tests

creditation of Inmetro (Cgcre), the only accreditation body recognised by the Brazilian Government to accredit conformity to the requirements of the standard ISO/IEC 17025.

Currently, the laboratory staff functions in the following manner: a team dedicated to preparing each sample set, another responsible for performing chromatographic tests, a team analysing the experimental results, and a team involved in preparing the report. All team members participate in reviewing the final document. Organic synthesis provides additional support, enabling the definite identification of chemical products that may not be present in existing databases.

In the past, our lab faced challenges not achieving good results on OPCW proficiency tests due to a high number of non-conformities, most related to the reporting process. However, through diligent efforts and proactive measures, we have successfully addressed these non-conformities and implemented corrective actions to prevent their recurrence. These improvements have enhanced our quality management system, ensuring the reliability and accuracy of results. As a result, we have experienced a positive trend with improved grades and finally achieved designation status in 2021.

Recognition of the long journey LAQ/IDQBRN has travelled to OPCW designation underscores the importance of continued efforts to improve quality. This includes regular reviews of the quality management system, internal audits, training programs, and other measures to comply with ISO/IEC 17025 standards. By maintaining a proactive approach and continuously monitoring and addressing any non-conformities, LAQ/IDQBRN seeks to maintain the quality and accuracy of its present and future results, in addition to continuous improvement in all activities performed (Fig. 5).



Fig. 5 - Chemical defence activities carried out at IDQBRN

## Conclusion

Establishing a comprehensive response system for a vast country like Brazil is increasingly challenging due to emergencies, scientific advancements, and external actors not affiliated with the state. Therefore, implementing, integrating, and optimising national response systems, such as the Brazilian Army Sis-DQBRNEx, is crucial. Moreover, the chemical industry's significance in Brazil means that the country has substantial responsibilities.

Although Brazil has taken notable actions to comply with the provisions of the CWC, including annual declarations, transfer controls, and protective measures, maintaining an OPCW-designated laboratory is crucial for a country's national security and international standing. It demonstrates a commitment to safety and security measures against dangerous chemical agents and provides access to the expertise and resources necessary to respond effectively to any potential threat, guaranteeing the Brazilian nation a deterrent power against chemical weapons. Therefore, to maintain its unique position in terms of assistance and protection capacity within the GRULAC region and aligned with its regional role of Brazil in the OPCW, it is sensible to have an OPCW-designated laboratory as a contribution to CWC verification activities. Therefore, the role of LAQ/IDQBRN as the only designated laboratory in the GRULAC region is critical in deterring and preventing the use of chemical weapons, ultimately reducing the global risk of such threats.

## REFERENCES

- [1] OPCW Technical Secretariat, Note by the Director-General: Status of Laboratories Designated for Authentic Environmental Sample Analysis, Apr 2023.
- [2] Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons, <https://www.opcw.org/>
- [3] R.M.C. Dunlop, Statement by the Deputy Permanent Representative of Brazil to the United Nations at the OPCW High Level Meeting "Fifteen Years of the Chemical Weapons Convention: Celebrating Success. Committing to the Future", 2012.
- [4] A. Üzümcü, Statement by the Director-General of the OPCW to the Brazilian Chemical Industry Association (ABIQUIM), 2014.
- [5] Chemical Weapons Convention, 1997, <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/download-convention>
- [6] "Diretor da OPCW visita o Brasil", Intertox, 2014, <https://intertox.com.br/diretor-da-opcw-visita-o-brasil/>
- [7] P.A.M. Cabral, C.E.G. Ilha *et al.*, *Revista Virtual de Química*, 2014, **6**.
- [8] M.-M. Blum, R.V.S.M. Mamidanna, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 5067.
- [9] Brasil, Ministério da Defesa, Estratégia Nacional de Defesa, 2016.
- [10] I. de M. Berard, A contribuição do SISDQBRNEX do Exército Brasileiro para a manutenção dos acordos internacionais nas áreas química, biológica, radiológica e nuclear, ESAO, 2020.
- [11] L.R. dos Santos Junior, Observatório Militar da Praia Vermelha, 2022.
- [12] P.A. de M. Cabral, S.F. de A. Cavalcante, *CBRNe World*, 2022, Aug, 470.
- [13] E.W.J. Hooijschuur, A.G. Hulst *et al.*, *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, **21**, 15.
- [14] The Case for Modern Forensic Science, *Science & Technology Review*, 2018, Jul/Aug, 4.
- [15] V. Dubey, S. Velikeloth *et al.*, *Accred. Qual. Assur.*, 2009, **14**, 431.
- [16] OPCW, Quality System Document of the OPCW: Work Instruction for the Reporting of the Results of OPCW Proficiency Tests QDOC/LAB/ WI/PT04, 2022.
- [17] OPCW, Guidelines on the Designation of Laboratories for the Analysis of Authentic Samples EC-XX/DEC.3, 2000.

### Accreditamento OPCW: un impegno brasiliano

Creato nel 2015, il CBRN Defense Institute (IDQ-BRN) dell'esercito brasiliano è il primo laboratorio accreditato dall'OPCW nel GRULAC (Gruppo America Latina e Caraibi) per analizzare campioni ambientali. Nell'articolo vengono ripercorsi il processo e la storia delle attività di difesa chimica del Brasile per aiutare le altre organizzazioni aspiranti a questo ruolo. Questo risultato sottolinea il ruolo della scienza e della tecnologia nell'adempimento degli obblighi CWC e nella promozione di un mondo libero dalle armi chimiche.



## 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 omposta 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)



## POPS: UNA NUOVA SFIDA PER L'ITALIA

**L'Italia, a fine del dicembre del 2022, è diventata Parte della Convenzione di Stoccolma, che mira a proteggere la salute umana e l'ambiente dagli inquinanti organici persistenti (POPs). L'Italia, dunque, dovrà definire e attuare le misure per ridurre ed eliminare le emissioni derivanti da uso e produzione dei POPs, attraverso lo sviluppo di un Piano di Attuazione Nazionale, che prevedrà, tra l'altro, l'aggiornamento dell'inventario nazionale dei POPs.**

### Cenni storici e aspetti generali

Dopo più di ventun'anni dalla firma, il 12 luglio 2022 l'Italia ha approvato la legge di ratifica relativa alla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POPs dall'inglese *Persistent Organic Pollutants*), divenendo parte del trattato a tutti gli effetti il 28 dicembre scorso.

In ambito europeo, l'Italia, al pari degli altri Stati Membri dell'Unione Europea, era già tenuta al rispetto delle disposizioni del Regolamento (UE) 2019/2021 sui POPs, strumento di attuazione della Convenzione di Stoccolma e del Protocollo di Aarhus alla Convenzione ONU-ECE di Ginevra del 1979 sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza (CLRTAP), relativo agli inquinanti organici persistenti, stipulato ad Aarhus il 24 giugno 1998 e ratificato dall'Italia il 6 marzo 2006. Lo scopo della Convenzione, frutto di sei anni di negoziato svoltosi nell'ambito del Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP), è di porre fine, ove possibile, alla produzione, all'uso, all'importazione e all'esportazione di POPs, garantendo un loro smaltimento in sicurezza, e di eliminare o ridurre le emissioni di POPs non prodotti intenzionalmente. Inizialmente le disposizioni della Convenzione, basate sul principio di precauzione, riguardavano 12 sostanze riconosciute POPs, la cosiddetta sporca dozzina, mentre oggi la Convenzione controlla 39 sostanze [1], riportate nella Fig. 1. A livello nazionale, i lavori negoziali e l'adempimento degli obblighi previsti dalla Convenzione sono di competenza del Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica, che partecipa, quindi, alla Conferenza delle Parti (COP dall'inglese "*Conference of*

Sostanze controllate dalla Convenzione di Stoccolma
<u>Allegato A (Sostanze eliminate)</u>
Aldrina, clordano, clordecone, decabromodifenil etero, dicofol, dieldrina, endrina, eptacloro, esabromobifenile, esabromociclododecano (HBCDD), esabromodifenil etero e eptabromodifenil etero, esaclorobenzene (HCB), esaclorobutadiene (HCBd), alfa esaclorocicloesano, beta esaclorocicloesano, lindano, mirex, pentaclorobenzene (PeCB), pentaclorofenolo (PCP), suoi sali e esteri, bifenili policlorurati (PCB), policloronaftaleni (PCNs), acido perfluorooctanoico (PFOA), suoi sali e composti correlati, paraffine clorurate a catena corta (SCCPs), endosulfan tecnico e relativi isomeri, tetrabromodifenil etero e pentabromodifenil etero, toxafene, acido perfluoroesano solfonico (PFHxS), suoi sali e composti correlati
<u>Allegato B (Sostanze limitate)</u>
DDT, acido perfluorottano solfonico (PFOS), suoi sali e perfluorottano solfonil fluoruro (PFOS-F)
<u>Allegato C (Sostanze non prodotte intenzionalmente)</u>
Esaclorobenzene (HCB), esaclorobutadiene (HCBd), pentaclorobenzene (PeCB), bifenili policlorurati (PCB), policloronaftaleni (PCNs), policloro dibenzo-p-diossine (PCDD), dibenzofurano policlorurato (PCDF)

Fig. 1 - Sostanze inserite negli allegati A, B E C della Convenzione

*Parties*"), organo decisionale della Convenzione che si riunisce in via ordinaria una volta ogni due anni. Tale Conferenza si svolge, da qualche anno, in congiunzione con la COP della Convenzione di Rotterdam sul commercio internazionale di prodotti chimici pericolosi e con la COP della Convenzione di Basilea sul controllo dei movimenti oltre frontiera di rifiuti pericolosi e sulla loro eliminazione. Le tre convenzioni, infatti, condividono, oltre ad alcuni aspetti gestionali, l'obiettivo comune di proteggere la salute umana e l'ambiente dalle sostanze chimiche pericolose e dai rifiuti contenenti o costituiti da tali sostanze. Nel corso degli anni si è assistito a un crescente aumento della produzione e dell'uso di POPs, soprattutto nel settore industriale e agricolo, che ha portato a un



interesse sempre maggiore sia da parte dell'opinione pubblica che del decisore politico. Un esempio emblematico e molto noto è quello del para-diclorodifeniltricloroetano (noto come DDT), un potente insetticida clorurato, che, a partire dagli anni Quaranta, è stato utilizzato in maniera smisurata, inizialmente per contrastare la diffusione della malaria, e in seguito anche per le irrorazioni in agricoltura [2]. Oggi tale insetticida è fortemente limitato su scala globale e oggetto di specifiche esenzioni in Paesi in via di sviluppo per contrastare focolai di malaria. Come indicato nel report preliminare dell'ultima riunione del gruppo di esperti per il DDT [3], istituito durante la prima COP della Convenzione di Stoccolma per valutare la produzione globale e l'uso del DDT, attualmente sono diciotto le Parti iscritte nel registro delle deroghe. Dagli ultimi dati raccolti, la tendenza globale nell'uso del DDT mostra un notevole calo a partire dal 2004, anno dell'entrata in vigore della Convenzione, fino al 2020 con una significativa riduzione dal 2010 (Fig. 2), a dimostrazione dell'efficacia delle misure attuative previste dalla Convenzione. Poiché tutti i Paesi che utilizzano il DDT hanno come obiettivo temporale il 2030 per l'eliminazione della malaria, si auspica una definitiva eliminazione nell'uso e nella produzione del DDT entro tale data. In Italia, l'uso del DDT è vietato dalla fine degli anni Settanta. Le caratteristiche dei POPs di persistere nell'ambiente, di accumularsi nelle matrici ambientali e nei tessuti degli organismi viventi e di essere trasportati a lunga distanza [4], nonché la loro elevata tossicità e la forte correlazione tra l'esposizione all'uso prolungato di queste sostanze e lo sviluppo di cancro e di disfunzioni metaboliche [5, 6], hanno fatto sì che si interve-

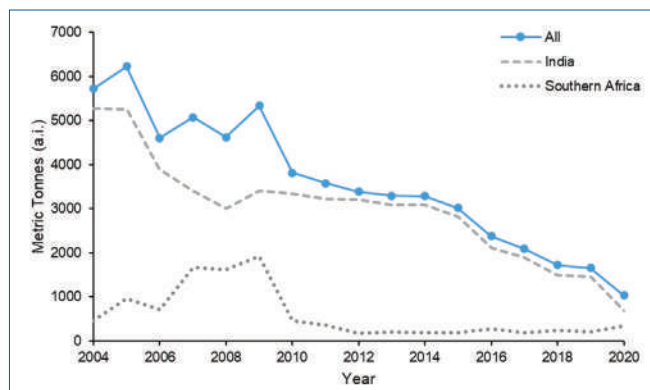


Fig. 2 - Uso annuale globale del DDT dall'anno in cui è entrata in vigore la Convenzione di Stoccolma. Viene indicato, oltre al dato aggregato, il contributo dell'India e dei Paesi dell'Africa australe [3]

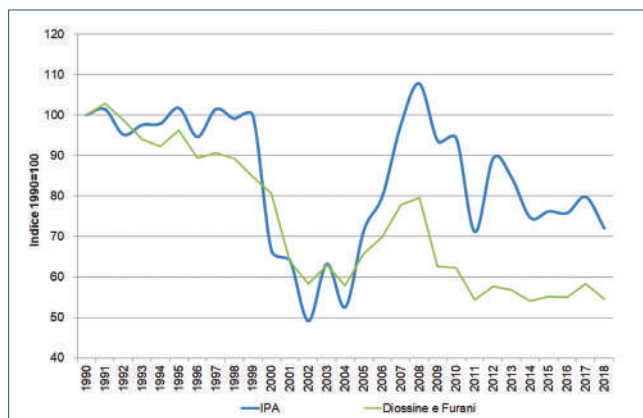


Fig. 3 - Uso annuale globale del DDT dall'anno in cui è entrata in vigore la Convenzione di Stoccolma. Viene indicato il contributo dell'India e dei Paesi dell'Africa australe [7]

nisse in maniera efficace e condivisa a livello globale. Tale approccio internazionale ha portato ad una riduzione generale dei POPs, in particolare a livello nazionale si registra una diminuzione delle emissioni totali di POPs dal 1990 al 2018, come evidenziato dai dati dell'inventario nazionale delle emissioni in atmosfera dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) (Fig. 3) [7]. Nella tabella sono riportati gli andamenti emissivi relativi agli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), diossine e furani, che derivano principalmente da attività di produzione energetica, impianti termici e processi industriali. Nonostante una ripresa delle emissioni a partire dal 2005, accentuate dal notevole aumento di consumo di legna per uso domestico, per gli IPA si è osservata una diminuzione del -28% mentre per diossine e furani del -45,5%, in linea con gli obiettivi degli Accordi internazionali. Il calo generale delle emissioni osservato intorno alla fine degli anni Novanta, invece, è da imputare ai miglioramenti tecnologici nei processi produttivi.

### Obblighi e contenuti principali della Convenzione di Stoccolma

Nel testo della Convenzione di Stoccolma [1], suddiviso in trenta articoli, sono indicati i suoi obiettivi, le misure e le modalità per adempiere agli obblighi previsti e le norme che regolano i rapporti tra le Parti, le organizzazioni internazionali e il Segretariato, le cui funzioni sono svolte dal direttore esecutivo dell'UNEP. Il trattato prevede un'articolata procedura di valutazione per identificare una sostanza come POP e poterla così inserire tra quelle controllate dalla Convenzione, condotta dal Comitato di Revisione dei POPs

(in inglese *POPs Review Committee* o POPRC), organo sussidiario della Convenzione.

Le sostanze chimiche identificate come POPs comprendono: pesticidi (come DDT, aldrina, clordano e molti altri), prodotti chimici industriali (come i bifenili policlorurati, che sono stati ampiamente utilizzati nelle apparecchiature elettriche, e molti ritardanti di fiamma), e sottoprodotti non intenzionali derivanti da processi industriali, degradazione o combustione (come le diossine e i furani).

Nello specifico, i bifenili policlorurati (PCB), rappresentano, da alcuni anni, un nodo cruciale in quanto, in aggiunta al loro diffuso e prolungato utilizzo, sono prodotti anche non intenzionalmente. Le Parti, durante l'ultima COP, pertanto si sono impegnate a intensificare i propri sforzi per promuovere azioni mirate a eliminare l'uso dei PCB a livello globale entro il 2025, e a raggiungere una gestione ecologicamente corretta entro il 2028, anche attraverso il Network per l'eliminazione dei PCB (*PCBs Elimination Network*) [8].

*Tuttavia, a livello globale, nonostante i numerosi sforzi per ridurre la loro produzione e il loro utilizzo (come riportato in Fig. 4), rimangono oltre 10 milioni di tonnellate di materiali contenenti PCB, derivanti da una produzione massiccia conclusasi più di trent'anni fa. In aggiunta, tali rifiuti contenenti i PCB sono presenti principalmente in Paesi che non hanno la capacità per gestirli. Mentre alcuni Paesi sono molto vicini a raggiungere l'obiettivo posto per il 2028, altri, come ad esempio gli Stati Uniti, che non hanno ratificato la Convenzione di Stoccolma, continuano a produrre in*

maniera considerevole materiali contenenti PCB [9]. L'incapacità di gestire le scorte globali di PCB evidenzia quindi la necessità di ridurre la produzione e l'uso quanto più velocemente possibile.

Tra le sostanze in fase di valutazione, e precisamente dechlorano plus, metossicloro, clorpirifos, paraffine clorate, acidi perfluorocarbossilici a catena lunga - LC-PFCAs e UV-328, un composto chimico che appartiene ai benzotriazoli fenolici [11], all'ultima COP, che si è tenuta a Ginevra nella prima metà di maggio, sono stati inclusi il metossicloro nell'allegato A senza deroghe specifiche e il dechlorano plus e l'UV-328 nell'allegato A con le deroghe specifiche raccomandate dal POPRC [12].

### Attuazione della Convenzione di Stoccolma

Il trattato prevede che ogni Parte, per ottemperare agli obblighi della Convenzione, provveda a sviluppare e aggiornare regolarmente un Piano di Attuazione Nazionale e un Piano d'Azione. Il Piano di Attuazione Nazionale (PAN) deve considerare l'istituzione di un meccanismo di coordinamento del processo organizzativo, l'aggiornamento degli inventari delle emissioni dei POPs e una strategia di attuazione con le varie misure da intraprendere. In particolare, il Piano d'Azione ha lo scopo di identificare, caratterizzare e gestire le emissioni delle sostanze chimiche prodotte non intenzionalmente e di promuovere lo sviluppo e l'uso di materiali o prodotti alternativi, al fine di limitare la formazione e le emissioni di tali sostanze. Inoltre, deve incentivare l'impiego delle migliori tecniche

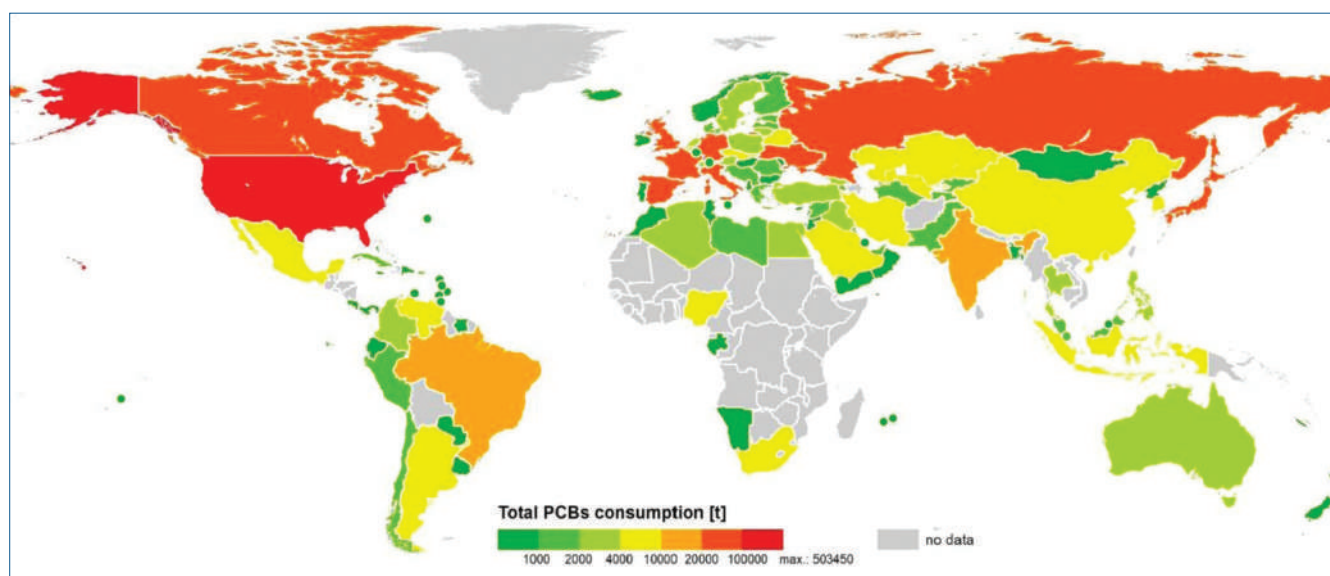


Fig. 4 - Uso e gestione globale dei PCB: consumo totale di PCB per Paese nel periodo 1930-2000 basato sui dati di Breivik *et al.* [9, 10]





disponibili (BATs) e delle migliori pratiche ambientali per le nuove fonti e per quelle già esistenti [1].

Per molti Paesi in via di sviluppo, tuttavia, gli obiettivi della Convenzione risultano difficili da rispettare, poiché non dispongono delle necessarie risorse tecniche ed economiche. Le Parti, pertanto, sotto il coordinamento del Segretariato, cooperano per fornire un'assistenza tecnica e finanziaria ai Paesi che lo richiedano, principalmente per il trasferimento tecnologico e nell'attivazione di erogazione di risorse finanziarie. Tra i vari meccanismi finanziari utilizzati dalla Convenzione per la mobilitazione di fonti di finanziamento, il *Global Environment Facility* (GEF) è sicuramente il principale e il più rilevante, istituito per incentivare la cooperazione allo sviluppo con i Paesi in Via di Sviluppo (PVS) e i Paesi con Economia in Transizione (PET).

Per l'elaborazione del PAN deve essere predisposto un lavoro interdisciplinare, nel quale confluiscono le attività di diversi esperti aventi competenze trasversali tra loro e appartenenti a diverse Amministrazioni pubbliche. A tal fine, il Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica ha istituito un tavolo di lavoro interministeriale al quale parteciperanno anche istituti tecnici con varie competenze sui POPs. In particolare, l'ISPRA detiene e gestisce gli inventari delle emissioni dei POPs e svolge attività di monitoraggio, reporting e condivisione di dati. Per poter definire le strategie di attuazione, infatti, è indispensabile eseguire delle stime qualitative e quantitative delle emissioni dei POPs elencati negli allegati della Convenzione. Avere a disposizione un quadro ambientale dettagliato e aggiornato, consente di determinare in maniera specifica le misure da intraprendere per abbattere le emissioni inquinanti. Oltre al controllo delle emissioni, negli inventari vengono riportate anche le categorie di fonti emmissive, fondamentali per individuare i processi produttivi antropici più impattanti a livello ambientale. Nel predisporre il piano, infatti, si dovranno individuare le priorità nell'affrontare il problema relativo ai POPs, tenendo conto in senso più ampio delle priorità sociali ed economiche, anche in considerazione degli impegni adottati per il raggiungimento dello sviluppo sostenibile, e valutare l'assetto istituzionale e le infrastrutture disponibili a livello nazionale. Oltre alle misure per ridurre o eliminare le emissioni derivanti dalla produzione e dall'uso intenzionale dei POPs e per ridurre i rilasci derivanti da produzione non intenzionale, dovranno essere individuate misure nazionali per ridurre o eliminare i rilasci

derivanti da scorte, rifiuti e siti contaminati, promuovere attività di ricerca, sviluppo e monitoraggio, nonché fornire assistenza tecnica e finanziaria agli altri Paesi. Entro due anni dall'entrata in vigore della Convenzione, ovvero entro la fine del 2024, l'Italia dovrà definire anche il Piano di Azione, complementare al PAN, per la valutazione delle emissioni attuali e previste negli anni a venire, la valutazione dell'efficacia delle leggi e delle politiche adottate e la promozione dello sviluppo e/o dell'uso di materiali o prodotti alternativi, per limitare la formazione e le emissioni dei POPs prodotti non intenzionalmente, promuovendo le migliori tecniche disponibili (BATs) e le migliori pratiche ambientali per le nuove fonti e per quelle già esistenti. Infine, per la definizione di misure condivise per l'attuazione della Convenzione, sarà necessario favorire il coinvolgimento delle parti interessate (*stakeholders* in inglese) [1]. A queste ultime, infatti, è riconosciuta la possibilità di partecipare attivamente ai tavoli tecnici, contribuendo con proposte e pareri, ai fini di un confronto diretto tra le Autorità competenti e il contesto sociale nel quale verranno inserite le strategie attuative.

### Conclusioni

L'inquinamento antropico, come ormai noto, è uno dei principali problemi ambientali a livello globale, e l'emissione di POPs nell'ambiente ne rappresenta una discreta percentuale, vista l'ampia gamma di applicazioni industriali in cui sono state, e sono, impiegate tali sostanze. Per questo motivo, le azioni da intraprendere devono sempre tener conto della situazione sanitaria, economica e sociale dei singoli Paesi. Lo sviluppo tecnologico, le risorse finanziarie e le alternative a basso impatto ambientale rappresentano le sfide principali a cui le Parti sono soggette, ma allo stesso modo costituiscono gli strumenti chiave per l'eliminazione graduale dei POPs.

In ugual misura, la condivisione delle informazioni e l'elaborazione di programmi educativi sono elementi imprescindibili per sensibilizzare l'opinione pubblica sugli effetti dannosi degli inquinanti organici persistenti e, di fatto, seppur indirettamente, il coinvolgimento della popolazione rappresenta il primo passo per contribuire alla piena attuazione della Convenzione. L'Italia, con la ratifica del trattato, si impegna formalmente ad attuare gli obblighi previsti dalla Convenzione, a fornire il suo contributo per fissare nuovi obiettivi ambiziosi attraverso i negoziati internazionali e raggiungerli grazie all'attuazione di misure nazionali e unionali.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs), Text and Annexes - Revised in 2019, <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- [2] <http://www.pops.int/Implementation/PesticidePOPs/DDT/Overview/tabid/378/Default.aspx>
- [3] UNEP/POPS/DDT-EG9/3. Preliminary report on the assessment of the production and use of DDT and its alternatives for disease vector control, <http://chm.pops.int/Implementation/PesticidePOPs/DDT/DDTMeetings/DDTEG92022/tabid/9097/Default.aspx>
- [4] <https://echa.europa.eu/it/understanding-pops>
- [5] M.L. Castrejón-Godínez, A. Rodríguez *et al.*, *Pesticides Bioremediation*, June 2022, 413.
- [6] P. Ruiz, A. Perlina *et al.*, *Environ. Health Perspect.*, 2016, **124**(7), 1034.
- [7] [https://annuario.isprambiente.it/sys\\_ind/report/html/329](https://annuario.isprambiente.it/sys_ind/report/html/329)
- [8] <https://enb.iisd.org/basel-rotterdam-stockholm-conventions-brs-cops-2022>
- [9] L. Melymuk, J. Blumenthal *et al.*, *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**, 9029.
- [10] K. Breivik, A.J. Sweetman *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2002, **290**, 181.
- [11] <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ChemicalsProposedforListing/tabid/2510/Default.aspx>
- [12] <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>

### POPs: a New Challenge for Italy

Italy, at the end of December 2022, became a Party to the Stockholm Convention, which aims to protect human health and the environment from Persistent Organic Pollutants (POPs). Therefore, Italy will have to define and implement measures to reduce and eliminate emissions from the use and production of POPs, through the development of a National Implementation Plan, which will include, among other things, the updating of the national inventory of POPs.

## Fourier 80



- Spettrometro FT-NMR a 80 MH
- Magnete permanente: non sono richiesti liquidi criogenici
- Gradienti di campo
- Si installa facilmente sul banco o sotto cappa aspirante
- Pronto all'uso, anche per utenti non esperti di NMR
- Libreria completa di impulsi per esperimenti Omo- ed Etero-Nucleari 1D e 2D
- Configurabile con Autocampionatore
- Ideale anche per studi di flow chemistry
- Installazione in ambienti GxP

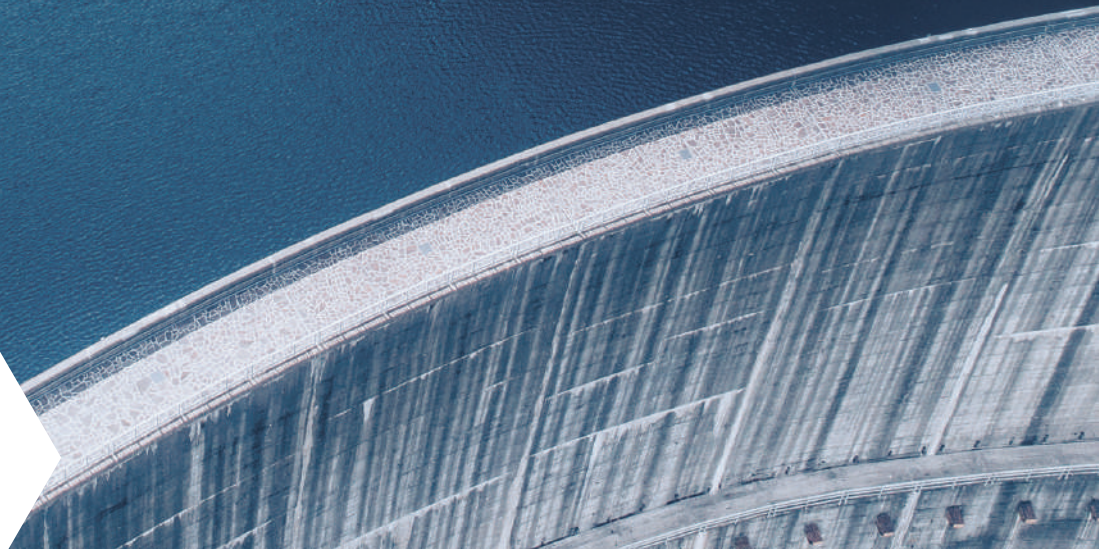
Reimagine High-performance Benchtop FT-NMR



 KELLER

# HYDROSTATIC PRESSURE MEASUREMENTS

WATER & FUELS



## KELLER SERIES 26X

- For liquid level and fill level measurements
- Highly accurate measured values
- Excellent long-term stability
- Extended lightning protection available
- Analogue & digital interfaces can be combined
- Scalable analogue output (turn-down)
- Many years of maintenance-free operation

[keller-pressure.com](http://keller-pressure.com)



Pietro Tundo<sup>a,b</sup>

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.3.28>

<sup>a</sup>Green Sciences for Sustainable Development Foundation, Venezia

<sup>b</sup>Istituto per la Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM), CNR Sesto Fiorentino (FI)

## L'USO PACIFICO DELLA CHIMICA ISPIRATO ALLA ORGANISATION FOR THE PROHIBITION OF CHEMICAL WEAPONS

*Questo articolo riporta alcune collaborazioni fra la realtà italiana e l'OPCW all'Aia, diviso in queste tematiche: la ricerca nell'ambito dell'addomesticamento delle mostarde per sintesi di aza-crown ether e la scoperta di una nuova famiglia di polimeri; iniziative e collaborazioni relativi alle attività svolte all'Aia; il management della Fondazione Green Sciences for Sustainable Development; eventi nell'ambito dell'education, come le edizioni della Green Chemistry Postgraduate Summer School.*

Permettetemi di iniziare questo articolo, con una storia personale che mi sta molto a cuore. Nel lontano 1971 ho prestato servizio militare presso i Servizi Tecnici Chimico-Fisici dell'Esercito, per la Difesa NBC (Nucleare Biologico Chimico), allora locati in via Scarpa a Roma. In realtà avevo deciso di sottoporre la mia richiesta presso i Servizi Tecnici, spinto dal desiderio di rimandare il più possibile il mio servizio militare, poiché sapevo che sarebbe stato difficile essere selezionato in assenza di forti raccomandazioni. Durante la selezione di ammissione, svolsi il mio esame con uno spirito critico, a tratti polemico ma sincero; nonostante la bassa probabilità di successo, ebbi la grande sorpresa di essere ammesso. Questo episodio rafforzò in me la fiducia nelle Istituzioni, infondendomi la certezza che i candidati, almeno allora, venissero selezionati equamente indipendentemente dalle loro opinioni personali.

Mi accorsi, successivamente, di essere stato fortunato, poiché durante questo periodo, ho avuto l'opportunità di comprendere e studiare il comportamento chimico dell'iprite e la sua tossicità, guidato dal personale dell'esercito (dai Tenenti ai Colonnelli) cordiali e propensi ad incoraggiare i giovani a loro sottoposti. Sta di fatto che, nel 1971 il Generale Amadei, a capo dei Servizi Tecnici Chi-

mico-Fisici dell'Esercito Italiano, il quale era anche il delegato italiano alle riunioni "Conference on Disarmament" di Ginevra [1], mi ordinò di condurre un'indagine sulle fonti, gli intermedi e gli usi dei composti del fosforo per capire se fosse possibile stabilire una verifica sul loro commercio internazionale, al fine di individuare una strategia di controllo sui gas nervini. Così, ho avuto la possibilità di essere coinvolto a un livello importante dall'ufficio del Generale nel lavoro e nelle decisioni prese durante la Conferenza di Ginevra sul disarmo chimico, che negli anni successivi portò alla costituzione dell'OPCW. Purtroppo, l'idea non ebbe successo, poiché il commercio del fosforo è così esteso da rendere impossibile tracciarlo. Questo fu il mio primo, decisivo, approccio con la prevenzione delle armi chimiche, e mi rese conscio del fatto che conoscere bene il pericolo serve per evitarlo ed alle volte è utile per gestire le novità.

Lo stesso grave problema, e di più difficile soluzione, si presenta oggi in relazione alle droghe sintetiche, le quali sono prodotte illegalmente in molte parti del mondo e presentano una minaccia per la salute sia fisica che mentale, in particolare dei più giovani. Di conseguenza, occorre una forte cooperazione fra le nazioni per studiare a fondo possibili



risoluzioni, con la messa in opera di un'Organizzazione Internazionale, come OPCW, che si occupi del controllo della produzione di droghe sintetiche. Ispirato da queste basi romane, come chimico organico, dal 1979, mi sono interessato all'uso pacifico della chimica, perché credevo che l'addomesticamento di sostanze chimiche pericolose potesse apportare benefici per un progresso scientifico. Quindi mi sono focalizzato sullo sviluppo attraverso la chimica verde e sulla comprensione benevola della scienza da parte dei più.

La chimica verde è stato il mio obiettivo, con il contributo della scienza fondamentale, studiando e sviluppando nuove vie di reazione per obiettivi verdi e sostenibili.

Mi sono focalizzato sullo sviluppo di una chimica senza cloro come mio campo di ricerca [2]; sviluppando a livello mondiale la chimica dei carbonati organici, che possono essere sostitutivi del cloro e del fosgene nelle reazioni organiche.

Quando l'OPCW è stata istituita è stato naturale stabilire un contatto con loro, che è continuato negli anni, sia in relazione alle Conferenze svolte all'Aia, sia per le Green Chemistry Postgraduate Summer School di Venezia. Qui di seguito sono descritte le principali ricadute inerenti alla mia collaborazione con l'OPCW, suddivise in: Ricerca, Collaborazioni con OPCW, Management ed Education.

### Ricerca

Le ipriti, sono composti tristemente noti per le loro proprietà tossiche e vescicanti, ad alto punto di ebollizione, utilizzate in guerra, come contaminanti di terreni ed acque. Esse sono molecole idrofobiche che facilmente vengono assorbite dalla pelle, reagiscono con le basi presenti nel corpo liberando acido cloridrico, che è all'origine delle proprietà vescicanti di

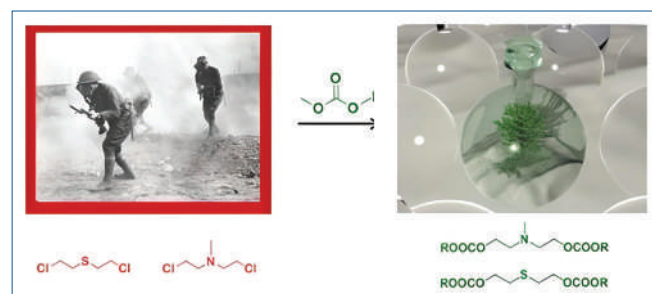


Fig. 1 - "Cambiando Cl con OCOOR si passa facilmente dalla chimica di guerra alla chimica verde": questo era il nostro motto

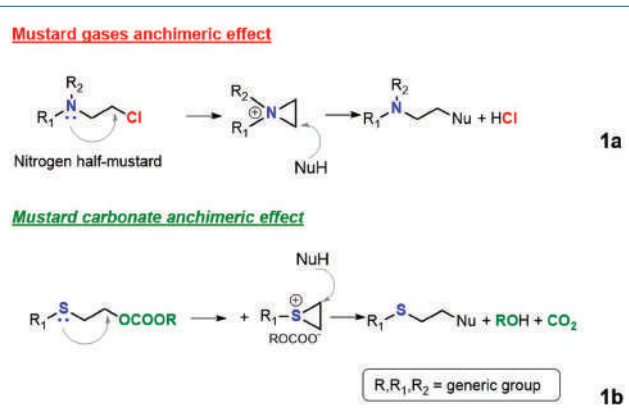


Fig. 2 - Strutture del cloro e dei carbonati di iprite ed i loro effetti anchimerici. I carbonati di mostarda non sono tossici o vescicanti né per l'azoto né per lo zolfo. A differenza del cloro la reazione 1b ha come sotto prodotto solo CO<sub>2</sub> e ROH. a) Mostarde azotate e loro percorso di reazione (le mostarde solforate si comportano allo stesso modo); b) carbonati di mostarda di zolfo e loro meccanismo di reazione: la reazione avviene a  $\geq 150$  °C (le mostarde di azoto si comportano allo stesso modo)

questi composti. La sostituzione di un atomo di cloro nei gas mostarda (sia derivati dello zolfo che dell'azoto) con una funzionalità carbonatica ha portato a molecole che mostrano una reattività e un comportamento simile ai loro omologhi al cloro, senza mostrare evidenti proprietà tossicologiche [3-8] (Fig. 1). Questi derivati carbonati non sono dannosi perché non reagiscono a temperatura ambiente. In questi composti, la presenza di un alchilcarbonato come gruppo di funzionale favorisce la sostituzione nucleofila, come nei loro derivati al cloro.

È stato scoperto, infatti, che anche le mostarde carbonatate danno luogo a reazioni di alchilazione attraverso la partecipazione di gruppi vicini (Fig. 2). Questo meccanismo coinvolge un gruppo nella molecola, ad esempio R<sub>1</sub>S- e R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N-, che mantiene una coppia di elettroni solitari in posizione β rispetto a un gruppo di partenza. Il primo gruppo agisce come nucleofilo nella sostituzione nucleofila intramolecolare tramite assistenza anchimerica, portando così a un intermedio ciclico cationico - episolfonio o aziridinio - che viene sostituito da un altro nucleofilo attraverso un ulteriore attacco nucleofilo intermolecolare.

In genere la velocità di reazione segue una cinetica del primo ordine. Nel caso dei nostri carbonati, ciò è stato confermato da studi sulla velocità di reazione che hanno dimostrato che il meccanismo è di tipo SN<sub>1</sub>.

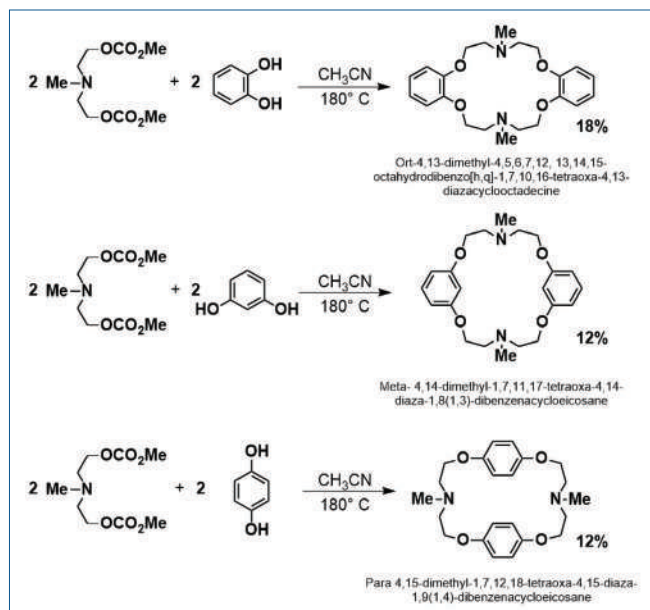


Fig. 3 - Si mostra che a partire da *o*-, *m*-, *p*-benzendioli vengono sintetizzati i corrispondenti diaza-crown ethers. Sono mostrati solo i composti di addizione 2+2, che sono cristallini e le cui strutture sono state confermate dall'analisi ai raggi X

Come nuove applicazioni, questi carbonati organici sono stati utilizzati in due campi principali: la sintesi di azacrown ether che richiedono molti passaggi e procedure sintetiche particolari e l'accesso di una nuova famiglia di polimeri, come verrà descritto in seguito.

### Diaza-crown ethers

Le mostarde così addomesticate attraverso i loro derivati carbonati sono state impiegate per la preparazione di diaza-crown ether attraverso una procedura ad un passaggio (Fig. 3). Questa possibilità non era concepibile con gli analoghi del cloro, in quanto avrebbe comportato l'impiego di intermedi non pra-

ticabili né nei laboratori di ricerca né negli impianti industriali. Nel nostro caso, operando a 180 °C in autoclave in solventi polari aprotici, la reazione dei carbonati di mostarde azotate con i dioli aromatici produce in buone rese i composti ciclici. La Fig. 3 mostra la sintesi di tre diaza-macrocicli attraverso un'addizione 2+2; le rese sono dell'ordine del 12-18%. In tutti i casi, il normale risultato della miscela di reazione ha dato i composti cristallini puri, le cui strutture sono state caratterizzate mediante raggi X. È comprensibile che, variando la struttura del carbonato dell'azotoiprite e del diolo, si possa facilmente sintetizzare una libreria di eteri ciclici, diaza-crown ether e criptandi. È da notare che gli eteri corona di zolfo sono molto meno conosciuti, a causa della natura pericolosa degli intermedi. Con questo nuovo approccio sintetico l'unità  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  può essere incorporata in un anello o in altro modo senza alcun danno per l'operatore.

### Una nuova famiglia di polimeri

La Fig. 4 riporta la reazione del carbonato di mostarde solforate con l'idrochinone. La procedura non prevede l'uso di alcun solvente e viene effettuata riscaldando una quantità equimolecolare dei due reagenti; la reazione inizia a circa 160 °C, quando l'evoluzione di  $\text{CO}_2$  diventa impetuosa.

La polimerizzazione descritta nella Fig. 4 apre la strada a una nuova famiglia di polimeri. In particolare, il polimero così formato ha una formula generale  $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$ . Chiaramente, modificando i reagenti, sono concepibili molti polimeri; in generale, eseguendo la reazione di un diolo con la mostarda di zolfo o i derivati *N*-alchilici del carbonato di dietanolamina si otterrebbe un polimero lineare.

Questi polimeri sono caratterizzati da legami forti e hanno proprietà che potrebbero essere paragonabili a quelle dei polietersolfoni, tra i materiali polimerici più utilizzati per la preparazione di membrane per l'ultrafiltrazione, la microfiltrazione e la separazione dei gas, in quanto forniscono proprietà uniche, come eccezionale resistenza termica, meccanica e idrolitica sia a caldo che a umido.

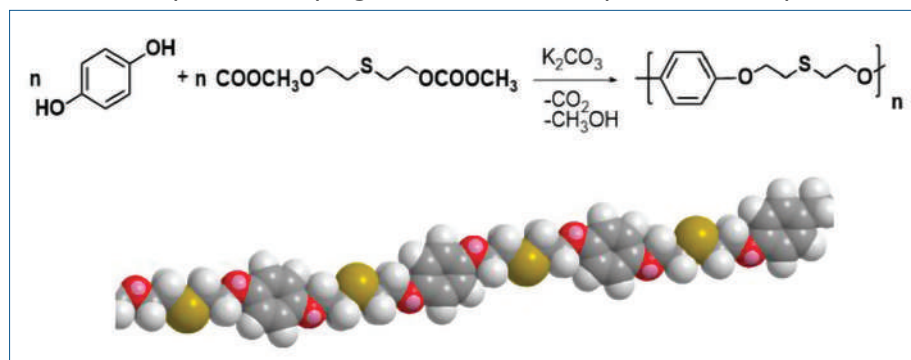


Fig. 4 - Polietersolfuro da carbonato derivato e idrochinone e disegno molecolare dello stesso



Questa nuova famiglia di macromolecole derivate da analoghi del carbonato di iprite non era ancora stata riportata o studiata in precedenza, a causa delle proprietà vescicanti degli intermedi. Va detto che il processo proposto è simile alla produzione di PET polietilene tereftalato, dove il metanolo è l'unico prodotto rilasciato durante la polimerizzazione di dimetil tereftalato e glicole etilenico; nel nostro caso, insieme al metanolo, si forma solo  $\text{CO}_2$ . C'è da notare, inoltre, che questa procedura non sarebbe praticabile utilizzando derivati del cloro a causa della produzione di grandi quantità di sali inorganici derivanti dall'uso stechiometrico di una base. Il nuovo processo che coinvolge le mostarde addomesticate è più economico e sicuro per l'ambiente.

### Collaborazioni con OPCW

Dal 2016 è stato possibile partecipare attivamente, assistere e contribuire alla preparazione e all'organizzazione di workshop e conferenze dell'OPCW dedicati all'utilizzo pacifico della chimica, promuovendo gli obiettivi fondamentali dell'OPCW e loro attuazione in diverse occasioni, le più importanti sono qui di seguito elencate:

- Riunione inaugurale del gruppo di esperti dell'OPCW sulla chimica verde "Expert Group Meeting on Green/Sustainable Chemistry Applications in Industries Involving Toxic Chemicals", 15 aprile 2016 all'Aia;
- Workshop su "Green and Sustainable Chemistry in the Context of the Chemical Weapons Convention", presso la sede dell'OPCW, 16-17 novembre 2017;
- Workshop OPCW sulla chimica verde "Programma esecutivo sulla gestione integrata delle sostanze chimiche", Shanghai (Cina), 29 agosto - 1 settembre 2017;
- Review & Evaluation Workshop of the Components of an Agreed Framework for the Full Implementation of Article XI - Support of scientific research in the peaceful applications of chemistry - Sede OPCW, 21 novembre 2017;
- Workshop regionale OPCW-TWAS su "Politica e diplomazia per gli scienziati: Introduzione alle pratiche di ricerca responsabile nelle scienze chimiche e biologiche", Trieste, 12-15 settembre 2017;
- Simposio dedicato dall'OPCW in occasione della 6ª Conferenza internazionale IUPAC sulla chimica verde, Venezia, settembre 2016;

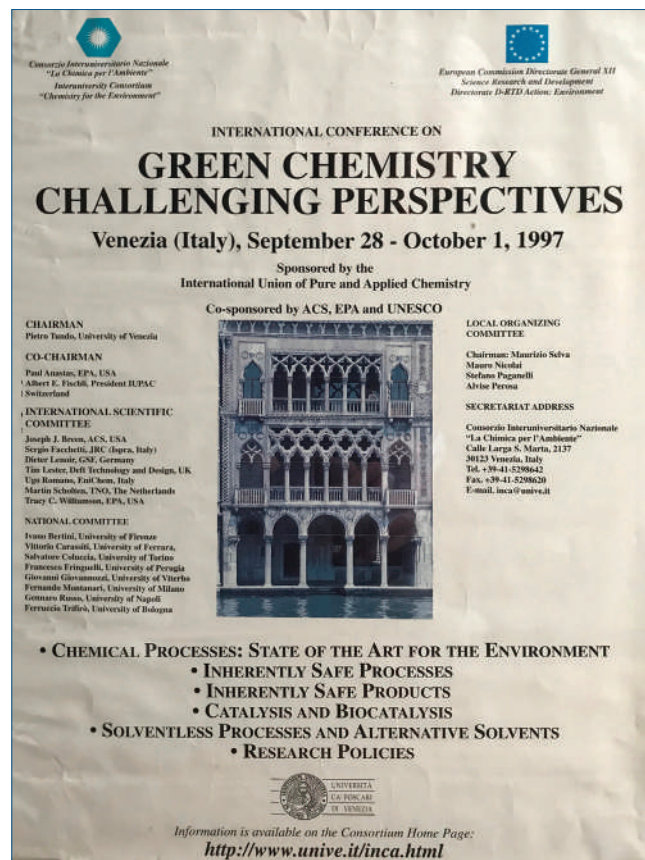


Fig. 5 - Prima Conferenza Internazionale sulla Green Chemistry con partecipazione di IUPAC e della Comunità Europea, ed i patrocini di ACS, EPA ed UNESCO

- OPCW Dedicated Lecture alla Summer School on Green Chemistry, Palazzo Ducale Venezia, 7-14 luglio 2018.

La collaborazione con OPCW ha condotto a vari risultati, coinvolgendo diversi studenti dalla Russia e dalla Tanzania, e portando alla prima Summer School IUPAC in Africa (Green Chemistry) che si è tenuta dal 14 al 18 maggio 2019 a Dar Es Salaam (Tanzania).

### Management

Il Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente" è stato il principale organizzatore delle prime Conferenze internazionali riguardo la chimica sostenibile a Venezia, come "The OECD Workshop on Sustainable Chemistry", 15-17 ottobre, 1998 [9] e la Conferenza internazionale sulle "Green Chemistry Challenging Perspectives" 28 settembre - 1 ottobre, 1997 (Fig. 5).

Dopo la fine dell'esperienza del Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente", è stata istitu-

ita la Fondazione “Green Sciences For Sustainable Development” (GSSD) [10] nata a Venezia nel 2019. Fra le attività svolte dalla Fondazione GSSD c'è quella di organizzare conferenze e convegni nazionali ed internazionali per una formazione scientifica avanzata degli studenti postdoc in collaborazione con altre Istituzioni private e pubbliche, favorendo l'internazionalizzazione delle attività educative e di ricerca. Attraverso queste iniziative, la Fondazione GSSD facilita la partecipazione sia di enti appartenenti alle amministrazioni pubbliche, sia di enti privati nello sviluppo di attività sulla Green Chemistry, accrescendo la rete di relazioni nazionali ed internazionali necessaria per il raggiungimento dei diversi obiettivi per una Scienza inclusiva ed indipendente.

## Education

La Fondazione GSSD gestisce la Green Chemistry Postgraduate Summer School [11], la cui prima edizione è stata svolta nel 1998. Le Summer School si pongono come ottimo mezzo per perseguire e propagandare l'uso pacifico della chimica, supportando gli stessi obiettivi dell'OPCW.

Le Summer School forniscono aggiornamenti sui progressi della ricerca chimica e dei processi sostenibili, presentati anno per anno da scienziati di chiara fama internazionale [12] nei seguenti settori: Uso di risorse rinnovabili, Cambiamento climatico e remediation, Nuovi meccanismi di reazione, Education, Energia, Salute e Sicurezza alimentare, Processi industriali puliti [13].

Un report della Scuola, inoltre, viene riportato in un diario giornaliero sul sito dell'International Union of Pure and Applied Chemistry (Edizione 2022 [14]).

Nell'ambito delle Green Chemistry Postgraduate Summer School la collaborazione ed il supporto di OPCW è stato di fondamentale importanza.

Sono profondamente grato per il continuo interesse dell'OPCW verso questa iniziativa, confermato anche per la 15<sup>a</sup> Edizione della Summer School a Venezia 2-7 luglio 2023 [15], dove OPCW finanzia ancora una volta borse di studio per studenti meritevoli provenienti dai Paesi in via di sviluppo.

In conclusione, le nuove valide attività scientifiche di formazione mirate al coinvolgimento delle giovani menti, creano nuove possibilità non solo per gli studenti ma anche per la cooperazione pacifica fra le nazioni.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://italiarappginevra.esteri.it/en/il-disarmo/la-conferenza-del-disarmo/>
- [2] P. Tundo, L. He, E. Lokteva, C. Mota, *Chemistry Beyond Chlorine*, Springer, 2016.
- [3] F. Aricò, M. Chiurato *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **17**, 3223.
- [4] F. Aricò, S. Evaristo, P. Tundo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, **1**, 1319.
- [5] F. Aricò, I. Udrea *et al.*, *Chempluschem*, 2015, **80**, 471.
- [6] F. Aricò, P. Tundo, *Pure Appl. Chem.*, 2016, **88**, 3.
- [7] F. Aricò, A.S. Aldoshin, P. Tundo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 2843.
- [8] P. Tundo, F. Aricò, Brevetto: Processo per la preparazione di un polimero a partire da analoghi del carbonato di senape, N. PCT/IB2018/054621, 22 giugno 2018.
- [9] <https://old.iupac.org/publications/ci/1999/january/oecd1.html>
- [10] <https://www.gssd-foundation.org/>
- [11] <https://www.greenchemistry.school/the-school/>
- [12] <https://research.com/scientists-rankings/chemistry>
- [13] Sito dell'International Union of Pure and Applied Chemistry <https://iupac.org/brief-from-the-2022-summer-school-on-green-chemistry/#Day1> (Edizione 2022).
- [14] <https://iupac.org/brief-from-the-2022-summer-school-on-green-chemistry/#Day1>
- [15] <https://innovitalia.esteri.it/opportunita/green-chemistry-postgraduate-summer-school-2023-venice-27-july-2023--registrations-open-->

### The Peaceful Use of Chemistry Inspired by the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons

This article reports on some collaborations between the Italian reality and the OPCW at The Hague, divided into these themes: research in the area of mustard domestication by azacrown ether synthesis, and the discovery of a new family of polymers; initiatives and collaborations related to activities carried out at The Hague; the management of the Green Sciences for Sustainable Development Foundation; and events in education such as editions of the Green Chemistry Postgraduate Summer School.



# GREEN CHEMISTRY IN PERSON AND ONLINE POSTGRADUATE SUMMER SCHOOL

2nd-7th July 2023  
Venice, Italy

Organizers:

**Pietro Tundo** Chairman

**Fabio Aricò**

**Aurelia Visa**

**Mirabbos Hojamberdiev**

**Graziana Gigliuto** Secretary

Topics:

**Benign synthesis routes**

**Green catalysis**

**Alternative solvents**

**Renewable and green raw materials**

**Green chemistry for energy**

**Clean processes**

**Green Chemistry education**

Info:

[www.greenchemistry.school](http://www.greenchemistry.school)

[www.gssd-foundation.org](http://www.gssd-foundation.org)

Contacts:

[postmaster@pec.gssd-foundation.org](mailto:postmaster@pec.gssd-foundation.org)

[secretariat@gssd-foundation.org](mailto:secretariat@gssd-foundation.org)

[greenchemistrysummerschool2023@gmail.com](mailto:greenchemistrysummerschool2023@gmail.com)



# L'ACCADEMIA DELLE SCIENZE DELL'ISTITUTO DI BOLOGNA E L'ORGANIZZAZIONE PER LA PROIBIZIONE DELLE ARMI CHIMICHE: UN RAPPORTO DI LUNGA DATA

*L'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna è l'unica organizzazione non governativa italiana e una delle poche nel contesto mondiale ad essere accreditata a partecipare in qualità di ente osservatore alle sessioni plenarie dell'Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche, promuovendo attività di sensibilizzazione, approfondimento tecnico e scientifico e divulgazione sul tema dell'uso etico della chimica.*

## Breve storia dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna

Nel XVI e XVII secolo molte università e circoli di eruditi fondarono nelle principali città europee Accademie in cui gli studiosi di diverse discipline si potessero riunire e coltivare lo studio delle scienze teoriche e sperimentali. A Bologna, intorno al 1690, il matematico e astronomo Eustachio Manfredi fondò l'Accademia "degli Inquieti", che nel 1711 si unì con l'Istituto delle Scienze, istituito per volontà del Conte Luigi Ferdinando Marsili, per diventare così l'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna (d'ora in poi Accademia delle Scienze) **[1]** (Fig. 1). In origine, l'Accademia delle Scienze si occupava solamente di scienze sperimentali, mediche, naturali e fisico-matematiche. Con la riforma voluta nel 1745 da Papa Benedetto XIV, cardinale di Bologna prima di essere eletto pontefice, l'Accademia divenne un vero centro di riferimento europeo che raggiungerà vertici altissimi verso la fine del XVIII secolo, sotto la presidenza di Luigi Galvani.



Fin dai primi anni di attività, apparve chiaro quale tipo di istituzione culturale avessero voluto creare il Conte Marsili e Papa Benedetto XIV, ispirandosi ad altre famose istituzioni scientifiche in Europa, come la *Royal Society* in Inghilterra, l'*Académie des Sciences* di Parigi e il *Nuovo Cimento* di Firenze. L'Accademia delle Scienze fu chiusa da Napoleone I nel 1802, ma poi riaperta da Papa Clemente VII

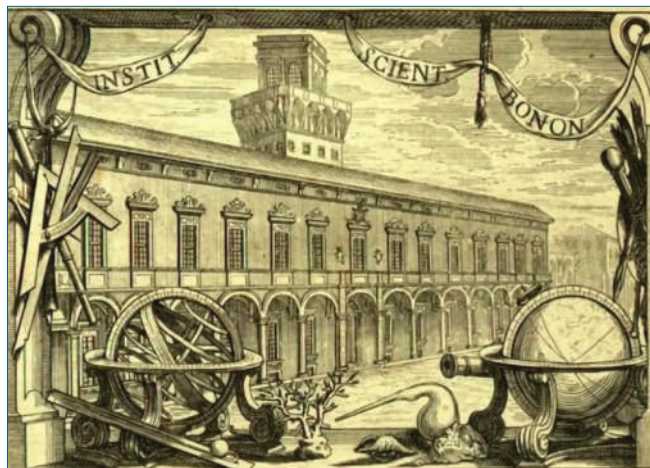


Fig. 1 - La facciata di Palazzo Poggi, sede dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna in un'antica stampa

nel 1829. L'ambito disciplinare fu successivamente ampliato nel 1907 con la creazione di una sezione di Scienze Morali, che potesse coprire gli studi di lettere e di giurisprudenza. Celeberrimi studiosi italiani e stranieri sono stati soci dell'Accademia delle Scienze, come Luigi Galvani, Laura Bassi, Anders Celsius, Guglielmo Marconi, Albert Einstein, Giovanni Pascoli e Maria Skłodowska Curie.

### **Il legame tra Accademia delle Scienze e Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche**

La natura intrinsecamente interdisciplinare dell'Accademia, luogo in cui scienziati e letterati possono confrontarsi e interloquire sui temi più svariati, e la costante attenzione riservata, fin dalle origini, dagli accademici bolognesi al tema del complesso rapporto tra scienza, etica, morale e benessere umano, hanno fatto sì che questa istituzione potesse diventare un punto di contatto privilegiato in Italia tra la comunità nazionale dei chimici e l'Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche (OPAC o, secondo l'acronimo inglese, OPCW), ente sovranazionale con sede all'Aia.

Quando, infatti, nel 1997 venne fondata l'OPAC, come organismo di attuazione e di controllo sul rispetto della Convenzione sulle Armi Chimiche, firmata a Parigi cinque anni prima, ogni Stato Membro ha dovuto indicare un'Autorità Nazionale che fungesse da referente ufficiale presso l'Organizzazione stessa. In Italia questo ruolo è svolto dall'Autorità Nazionale per la Proibizione delle Armi Chimiche [2]

presso il Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale, che ha il compito di curare i rapporti istituzionali con l'OPAC, di promuovere le attività di verifica e controllo da parte degli ispettori internazionali presso le industrie chimiche e farmaceutiche in Italia e di monitorare la produzione e il commercio di composti proibiti o di precursori di aggressivi chimici, per garantire così il rispetto di quanto stipulato nella Convenzione di Parigi. È però anche previsto che vi siano organizzazioni non governative (NGO) con sede negli Stati firmatari, che abbiano un ruolo di ente osservatore alle riunioni e alle sessioni plenarie presso la Sede dell'OPAC, che partecipino attivamente alle iniziative di sensibilizzazione, divulgazione e formazione e che promuovano la cultura - come recita il motto dell'OPAC - di "un mondo libero dalle armi chimiche".

L'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna è l'unica organizzazione non governativa italiana e una delle poche nel contesto mondiale ad essere accreditata come osservatrice fin dal 2004 e a partecipare periodicamente alle riunioni annuali all'Aia, nei Paesi Bassi [3].

Già nell'aprile 2005, presso l'Accademia, è stato organizzato il primo seminario in Italia focalizzato sulla proibizione delle armi chimiche, intitolato "Il significato sociale, gli obiettivi e le attività educative della Convenzione sulla Proibizione delle Armi Chimiche". Il seminario fu l'occasione per stabilire una collaborazione fattiva tra l'Autorità Nazionale sul disarmo chimico, la rappresentanza italiana presso l'OPAC, la Società Chimica Italiana e l'Accademia stessa. Dopo questo evento *La Chimica e l'Industria* pubblicò una serie di articoli su queste importanti tematiche [4-6].



Fig. 2 - La 23ª Sessione del Consiglio Consultivo Scientifico dell'OPAC tenutasi il 18 aprile 2016

## La presenza dell'Accademia delle Scienze nel Consiglio Scientifico Consultivo OPAC

All'interno dell'OPAC, il Direttore Generale e il Consiglio Esecutivo fanno riferimento, per questioni di natura prettamente tecnica e scientifica, all'aiuto del Consiglio Consultivo Scientifico (*Scientific Advisory Board*, SAB) composto da 25 esperti, eletti ogni tre anni e provenienti da Paesi membri della Convenzione [7] (Fig. 2). Il Consiglio monitora costantemente lo stato dell'arte nel campo delle scienze e delle tecnologie chimiche a livello internazionale per segnalare il rischio di un uso improprio, illecito o non etico di molecole, processi o materiali, proponendo la messa al bando di eventuali nuove sostanze tossiche e fornendo consulenza ai tecnici OPAC nelle loro missioni di verifica nei vari Stati Membri. Dal 2004, tutti i delegati italiani presso il SAB provengono dall'Accademia delle Scienze: Alberto Breccia Fratadocchi (2004-2011), Ferruccio Trifirò (2011-2017; anche Presidente dell'Accademia negli ultimi due anni di mandato) e Matteo Guidotti (2022-in carica). Nel corso della loro attività, i rappresentanti italiani hanno soprattutto sottolineato la "dualità" della Chimica, suggerendo il controllo continuo di quei molteplici casi in cui molecole ad elevata tossicità trovano sì applicazioni pacifiche e utili alla società, ma anche, al tempo stesso, potenziali impieghi per finalità criminali e per produrre armi chimiche per scopi bellici o terroristici [8].

## Nuovi rapporti fra OPAC e IUPAC

Così come l'OPAC è considerata l'istituzione di riferimento per un impiego sicuro, pacifico ed etico delle scienze e tecnologie chimiche, anche la IUPAC, Unione Internazionale per la Chimica Pura e Applicata, è vista a livello mondiale come l'organismo che guida e coordina l'attività dei chimici attivi nell'ambito della ricerca e dell'industria. Un'importante opera di avvicinamento tra questi due enti è stata promossa proprio da Alberto Breccia Fratadocchi che, in seno all'Accademia delle Scienze, ha organizzato dal 2005 una serie di convegni interdisciplinari, presso la Sede OPAC, in Italia e in altri Paesi europei, atti a sviluppare nuovi rapporti fra OPAC e IUPAC. Queste iniziative hanno posto le basi per la creazione di programmi congiunti di divulgazio-

ne e formazione (*outreach and education*) per far crescere, soprattutto tra le giovani generazioni di studenti e di giovani ricercatori, l'attenzione sulle scelte di etica professionale che il chimico si trova spesso ad affrontare nel corso della sua carriera. A questo scopo, nell'agosto 2007, l'Accademia delle Scienze e la Società Chimica Italiana hanno congiuntamente organizzato, nell'ambito del 41° Congresso Mondiale della IUPAC tenutosi a Torino, la tavola rotonda "Multiple use of Chemistry and of intermediates of Chemical Weapons" e il seminario "Duality of Chemistry in its use for peaceful purpose" [9]. Eccezionalmente, presenziò ai lavori scientifici anche il Direttore Generale OPAC, Amb. Rogelio Pflirter.

## Premio Nobel per la Pace all'OPAC

Un aspetto poco noto, almeno a livello italiano, è il ruolo che proprio l'Accademia delle Scienze di Bologna ha avuto nel proporre per più volte (nel 2007, 2008 e 2010), al comitato di selezione norvegese e svedese, l'OPAC come organizzazione candidata al Premio Nobel. Le proposte non sortirono un effetto immediato. Però, pochi anni dopo, nell'ottobre 2013, il prestigioso Premio fu effettivamente attribuito all'Organizzazione dell'Aia [10]. Le motivazioni ufficiali del Premio erano legate ai meriti per aver portato alla distruzione del 100% degli impianti di produzione di armi chimiche, per aver coordinato lo smaltimento dell'89% delle armi chimiche immagazzinate in tutti i Paesi firmatari e, in particolare, per aver spinto la Siria a firmare la Convenzione, scongiurando così l'ulteriore uso di



Fig. 3 - Ispettori OPAC durante un sopralluogo in Siria nel 2014



armi chimiche nel martoriato Paese mediorientale. I tragici eventi di guerra civile in Siria avevano, infatti, catalizzato questa assegnazione. Il governo siriano era accusato di avere usato l'aggressivo nervino *sarin* (2-(fluoro-metil-fosforil)ossipropano) contro i ribelli il 21 agosto 2013 alle porte di Damasco e, a seguito di questo attacco, erano morte centinaia di persone (più di 300 secondo Medici Senza Frontiere [11]). Nelle settimane seguenti, grazie all'opera di intermediazione dell'OPAC, il governo della Siria ha accettato di firmare la Convenzione e di distruggere le armi chimiche in suo possesso (Fig. 3).

Subito dopo l'annuncio del Premio, l'11 ottobre 2013, il quotidiano *La Repubblica* titolava: "Un po' è anche di Bologna il Premio Nobel per la Pace", alludendo, dunque, all'importante lavoro svolto dietro le quinte dall'Accademia delle Scienze in questa vicenda [12].

### **Il trasferimento delle armi chimiche confiscate alla Siria**

In seguito al sequestro delle armi chimiche rinvenute negli arsenali militari siriani, dopo l'ingresso dello Stato mediorientale nella Convenzione, i tecnici dell'OPAC hanno dovuto provvedere al trasferimento e alla distruzione delle sostanze altamente tossiche al di fuori dei confini siriani per lavorare in condizioni di massima sicurezza. Erano state rinvenute 560 tonnellate di armi chimiche e di precursori di Classe 1 (estremamente tossici da cui è possibile produrre facilmente armi). Queste sostanze sarebbero state distrutte a bordo della nave statunitense *Cape Ray*, attrezzata con un impianto modulare con reattori in titanio adatti all'abbattimento degli aggressivi chimici tramite idrolisi con NaOH concentrato a 90 °C. La decisione di distruggere le armi chimiche siriane sopra una nave, nel mezzo del Mediterraneo, è stata presa perché nessuna nazione al mondo avrebbe accettato la loro distruzione nel proprio territorio, data la loro estrema pericolosità. Il processo di distruzione era seguito con attenzione da 28 specialisti OPAC e 32 persone dell'equipaggio.

La nave *Cape Ray* era partita da Norfolk, Virginia, il 27 gennaio 2014. I trasferimenti da terra in Siria sono stati però rallentati dalla guerra civile in

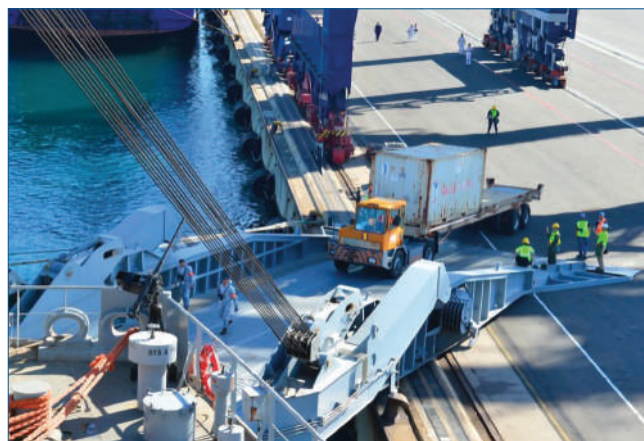


Fig. 4 - Le fasi del delicato trasbordo delle armi chimiche siriane dalla nave danese *Ark Futura* alla nave statunitense *Cape Ray* nel porto di Gioia Tauro (RC) nel 2014

corso. Il 2 luglio 2014 la nave danese *Ark Futura*, scortata da una flottiglia militare multinazionale (Norvegia, Russia, Cina), arrivò a Gioia Tauro, per trasferire il carico di armi chimiche sulla *Cape Ray*. Il processo di abbattimento per idrolisi a bordo si concluse il 18 agosto. Il 4 gennaio 2015, l'OPCW dichiarò che le operazioni di distruzione erano state completate.

In quei mesi però l'opinione pubblica italiana, soprattutto in Calabria, si era espressa contro questo trasbordo per il timore di incidenti [13]. Gli esperti dell'Accademia delle Scienze e, in particolare, Ferruccio Trifirò, allora membro italiano del SAB, contribuirono a tranquillizzare la popolazione di Gioia Tauro, fornendo informazioni sulla sicurezza del trasbordo e delle operazioni di abbattimento [14] (Fig. 4). Dopo il trattamento sulla nave, i reflui, largamente detossificati, sono stati conferiti e neutralizzati in 14 siti industriali diversi dell'Europa settentrionale.

Poiché le operazioni di distruzione a bordo della nave si conclusero con successo, senza alcun incidente, vi fu subito la soddisfazione del Governo italiano, con il plauso di Federica Mogherini, Alto Rappresentante per gli Affari Esteri e la Politica di Sicurezza dell'Unione Europea, che dichiarò: "L'Italia ha reso possibile, nella massima sicurezza e nel pieno rispetto delle più rigide regole di tutela ambientale, un passaggio chiave nel processo di distruzione dell'arsenale chimico siriano". Soddisfatto fu anche il Ministro dell'Ambiente, Gian Luca



Fig. 5 - Conferimento del diploma di Accademico Corrispondente dell'Accademia delle Scienze all'Amb. Ahmet Üzümcü nel 2014

Galletti, che commentò: “Grande prova dell'Italia di cui siamo orgogliosi. Contributo a sicurezza mondiale nel rispetto ambiente” [15].

## Il legame continua

Il legame tra OPAC e Accademia di Bologna, iniziato già pochi anni dopo l'entrata in vigore della Convenzione stessa, ha visto, negli ultimi vent'anni, importanti momenti di collaborazione reciproca che prosegue florida tutt'ora. Due Direttori Generali dell'OPAC, l'Amb. Rogelio Pfirter e l'Amb. Ahmet Üzümcü, sono stati infatti nominati Membri Corrispondenti dell'Accademia, rispettivamente nel 2006 [16] e nel 2014 (Fig. 5) [17].

Anche per l'anno 2023, l'Accademia delle Scienze intende celebrare, il prossimo 16 ottobre, il 30° anniversario della firma della Convenzione di Parigi del 1993 in stretta collaborazione con tutti gli Enti istituzionali in Italia che lavorano per un uso etico, sostenibile e pacifico della chimica.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://site.unibo.it/accademiascienzebologna/it/accademia/storia>
- [2] [https://www.esteri.it/it/politica-estera-e-cooperazione-allo-sviluppo/temi\\_globali/disarmo/armi\\_chimiche/](https://www.esteri.it/it/politica-estera-e-cooperazione-allo-sviluppo/temi_globali/disarmo/armi_chimiche/)
- [3] [https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/CSP/C-22/en/c22dec04\\_e\\_.pdf](https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/CSP/C-22/en/c22dec04_e_.pdf)
- [4] A. Breccia Fratadocchi, *La Chimica e l'Industria*, 2005, **87**(5), 25.
- [5] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2005, **87**(5), 30.

- [6] E. Santacesaria, *La Chimica e l'Industria*, 2005, **87**(5), 34.
- [7] **Scientific Advisory Board | OPCW**
- [8] M. Guidotti, F. Trifirò, *Toxicol. Envir. Chem.*, 2016, **98**(9), 1.
- [9] “IUPAC in Torino, Italy”, *Chem. Int.*, 2007, **29**(6), 4, <https://doi.org/10.1515/ci.2007.29.6.4>
- [10] **Premio Nobel per la pace 2013 all'OPCW | La Chimica e la Società**
- [11] <https://www.msf.org/syria-thousands-suffering-neurotoxic-symptoms-treated-hospitals-supported-msf>
- [12] **Un po' è anche di Bologna il premio Nobel per la pace** [https://bologna.repubblica.it/cronaca/2013/10/11/news/e\\_un\\_po\\_anche\\_di\\_bologna\\_quel\\_nobel\\_per\\_la\\_pace-68401973/](https://bologna.repubblica.it/cronaca/2013/10/11/news/e_un_po_anche_di_bologna_quel_nobel_per_la_pace-68401973/)
- [13] **Gioia Tauro, la Calabria dice “no” allo stoccaggio delle armi chimiche della Siria - Redattore Sociale**
- [14] **Trifirò: “Il Mediterraneo non corre rischi e c'è un piano B” - La Repubblica**
- [15] <https://www.rainews.it/archivio-rainews/articoli/Gioia-Tauro-concluso-il-trasbordo-delle-armi-chimiche-siriane-cf3e0944-b48a-4eaf-bfd4-7fd6db4fca6c.html>
- [16] **Sigillo d'Ateneo a Rogelio Pfirter, il diplomatico che combatte le armi chimiche - UniboMagazine**
- [17] **A direttore Opac Sigillum Magnum Unibo - Emilia-Romagna - ANSA.it**

## Academy of Sciences of Bologna Institute and Organization for the Prohibition of Chemical Weapons: a Long-Lasting Relationship

The Academy of Science of the Bologna Institute is the only Italian non-governmental organization and one of the few worldwide entitled as observer in the plenary sessions of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons. It promotes activities for raising awareness and enhancing technical and scientific know-how about the ethics in the use of chemistry.

# IL FUTURO A PORTATA DI UN CLICK



THE STRONGEST LINK.

**STAHL**

## LA PIATTAFORMA MODULARE HMI ORCA CON IL NUOVO SISTEMA DI CONNESSIONE EASYCONNECT CLICK-FIT

Con la nuova stazione operatore modulare ORCA, R. STAHL indica la direzione per la moderna visualizzazione ed operatività in area pericolosa. Gli HMI ORCA offrono funzionalità molto apprezzate per tenersi al passo con il progresso tecnologico proteggendo i propri investimenti per i prossimi 15 anni e oltre. Per saperne di più visita [r-stahl.com/it/orca](http://r-stahl.com/it/orca)

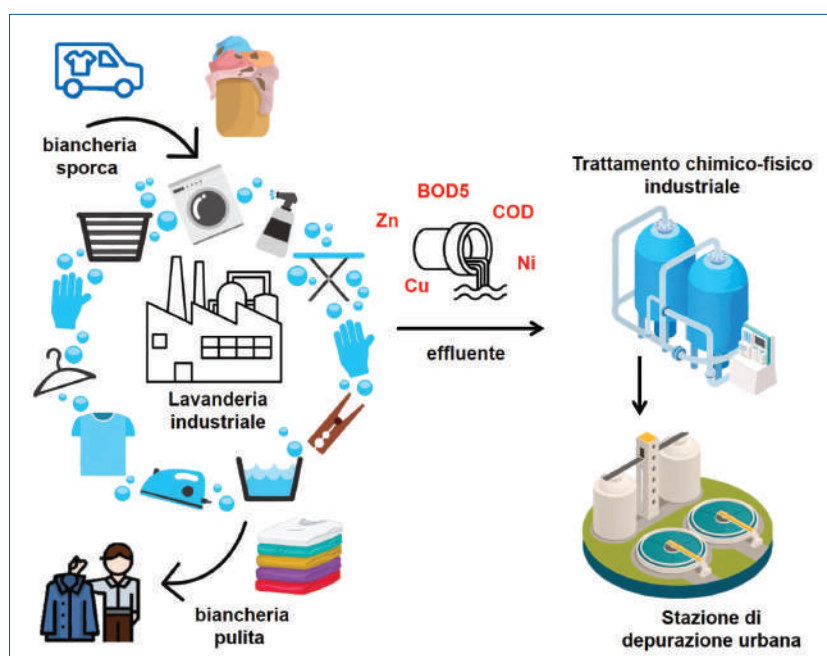


Chiara Mongiovi<sup>a</sup>, Dario Lacalamita<sup>a,b</sup>, Pinalysa Cosma<sup>b</sup>,  
Paola Fini<sup>b</sup>, Grégorio Crini<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>Chrono-Environnement, Besançon (F)  
<sup>b</sup>Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"  
gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.3.40>

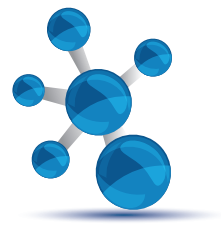
## PROGETTO MYDREAU: VERSO UNA MIGLIORE CONOSCENZA CHIMICA DEGLI EFFLUENTI DI LAVANDERIA PER UN TRATTAMENTO PIÙ EFFICACE

*Le lavanderie industriali, un settore con una forte presenza in Francia e in Italia, sono considerate tra i maggiori utilizzatori di acqua e, di conseguenza, tra i più grandi produttori di acque reflue. Sebbene queste acque vengano trattate in loco e siano conformi alle normative vigenti, le acque di scarico contengono ancora una quantità significativa di inquinamento. Questo articolo mostra che gli scarichi delle lavanderie industriali sono effettivamente complessi e molto variabili, sia in termini di qualità che di quantità. Tuttavia, questi effluenti possono essere considerati biodegradabili, il che suggerisce la possibilità di applicare un trattamento biologico aggiuntivo.*



**T**ra le numerose attività industriali, il settore delle lavanderie occupa, in Francia e in Italia, una posizione rilevante in termini di produzione. Queste attività sono anche conosciute per essere tra le maggiori consumatrici e inquinatrici di risorse idriche, pertanto, nell'ambito della Direttiva Quadro sulle Acque, sono oggi chiamate a compiere sforzi aggiuntivi mirati alla riduzione dei flussi d'inquinamento, in particolare in termini di carico organico, generalmente caratterizzato dai parametri di COD e BOD<sub>5</sub>. A tale scopo, è fondamentale migliorare la conoscenza qualitativa e quantitativa degli scarichi da trattare, osservandone, in particolare, la variabilità temporale. Quest'ultimo è uno degli obietti-





vi alla base del progetto di ricerca franco-italiano MYDREAU 2022-2024.

MYDREAU è un progetto bilaterale che coniuga ricerca universitaria, formazione, sviluppo economico e tutela dell'ambiente. L'intento principale è, dunque, mettere in comune l'esperienza e il *savoir-faire* di ricercatori e di agenti del settore delle lavanderie, al fine di comprendere e conoscere al meglio le acque di scarico prodotte e trovare soluzioni adatte a ridurre l'impatto ambientale, contribuendo così alla protezione delle risorse idriche e degli ambienti acquatici. Le soluzioni proposte mirano ad essere tecnologicamente semplici, chimicamente efficaci, economicamente convenienti e a ridotto impatto ambientale [1].

### **Lavanderie industriali: un settore che non conosce crisi**

Le lavanderie industriali sono stabilimenti destinati al lavaggio di grandi quantità di biancheria o indumenti per conto di grandi utenti (ospedali, strutture sanitarie, case di riposo, alberghi, ristoranti, attività industriali ecc.). La loro esistenza garantisce il buon funzionamento di numerosi settori lavorativi, eppure la loro attività è spesso sconosciuta al grande pubblico. Anche durante il recente periodo di emergenza sanitaria, il settore delle lavanderie ha giocato un ruolo fondamentale nella lotta contro il Covid-19, riuscendo ad adattare il proprio ciclo di produzione sia alla raccolta che al trattamento della biancheria contaminata [2-4].

I capi da lavare possono essere di varia natura: lenzuola ospedaliere, biancheria per alberghi e asili, asciugamani e tovaglie per ristoranti, abiti da lavoro per professionisti ed artigiani, biancheria per saloni di bellezza e spa ecc. Generalmente, tutti gli impianti di produzione applicano processi simili, ma modulati in base al tipo di capo da trattare, al suo grado di sporcizia, alla formulazione dei prodotti impiegati (detergenti, disinfettanti, ammorbidenti, battericidi, profumi, ecc.) e al *savoir-faire* e all'esperienza di ciascuna lavanderia.

Esistono due tipologie di macchinari atti alla produzione: i tunnel di lavaggio continui (processo in continuo), caratterizzati da un minor consumo di acqua, di reagenti e di energia, e le lavacentrifughe (processo in discontinuo), che invece richiedono maggiori consumi di acqua.

Oggi il settore delle lavanderie è in costante crescita, tuttavia, sono quotidianamente chiamate a innovarsi per rimanere competitive. Infatti, spinte dalla necessità di uno sviluppo sostenibile e dalla scarsità di risorse, le lavanderie sono attualmente impegnate ad affrontare varie sfide: nuovi vincoli ambientali (riduzione del flusso di sostanze scaricate nell'ambiente), questioni di risparmio idrico ed energetico (applicazione di sistemi di riciclo e di riutilizzo delle acque reflue, installazione di apparecchiature sempre più efficienti e meno dispendiose), questioni di igiene e di sicurezza (garantire la perfetta cura della biancheria preservando la salute dei clienti e del personale), questioni economiche e sociali (settore altamente competitivo, assunzione di personale qualificato) ecc. Tra tutte queste sfide, la lotta contro il rilascio di sostanze chimiche nell'ambiente è diventata una priorità [5].

In Francia, le lavanderie sono spesso situate nelle zone periferiche delle città. Di conseguenza, dopo essere state preliminarmente trattate, le acque di scarico in uscita da queste installazioni, sono immesse direttamente nella rete fognaria e convogliate negli impianti di depurazione urbani, all'interno dei quali subiscono un ulteriore trattamento di natura biologica. Per molti anni, le lavanderie hanno compiuto sforzi significativi al fine di ridurre i prelievi idrici e controllare la composizione degli scarichi, monitorando al contempo i volumi di inquinanti inviati nelle stazioni di trattamento urbane. Secondo un primo rapporto dell'Ente Bilaterale Lavanderie Industriali (EBLI), in Italia, il settore è caratterizzato dalla presenza di quasi 600 imprese con un fatturato di 1,3 miliardi di euro l'anno, imprese che per numero di occupati medio sono assimilabili alle industrie petrolifere e dei prodotti farmaceutici di base [6]. I loro scarichi sono quindi conformi alle normative vigenti. Tuttavia, questo settore industriale ha ancora una cattiva immagine in termini ambientali. Si tratta, infatti, di un'attività che non solo consuma molta acqua (milioni di m<sup>3</sup> per anno), ma è anche responsabile del rilascio di sostanze ossidabili nell'ambiente. Si tratta principalmente di una policontaminazione organica complessa e variabile dovuta all'uso di detergenti, accompagnata da elevata salinità e torbidità (formulazioni utilizzate, colloidali, microplastiche, ecc.). In generale, le sostanze ossidabili sono caratte-

rizzate per mezzo di due parametri dell'acqua: la domanda chimica di ossigeno (COD) e la domanda biochimica di ossigeno (BOD<sub>5</sub>). I valori limite di emissione sono 1.500 mg/L per il COD e 500 mg/L per il BOD<sub>5</sub> in Francia e di 500 mg/L e di 250 mg/L rispettivamente in Italia.

## Regolamenti sempre più severi

Dinanzi alla contaminazione e alla scarsità di risorse idriche, le aziende sono chiamate ad adottare approcci più sostenibili ed eco-responsabili. Inoltre, le normative finalizzate a fissare i limiti di rilascio in termini di macroinquinanti (COD, BOD<sub>5</sub>, idrocarburi, ecc.) e di sostanze scaricate (metalli, composti organici volatili, idrocarburi policiclici aromatici, nonilfenoli, ecc.) diventano sempre più stringenti. Infatti, in Europa, la presenza di sostanze chimiche nei reflui industriali e le possibili conseguenze sulla salute umana sono una costante fonte di preoccupazione. Fin dagli anni Settanta, le autorità pubbliche hanno messo in atto politiche adeguate, dando vita a un sistema normativo dettagliato e in continua evoluzione in termini di conformità delle acque di scarico. In particolare, con la graduale attuazione della Direttiva Quadro sull'Acqua del 2000, le attività industriali, tra cui il settore delle lavanderie, sono obbligate a proteggere la qualità delle acque e degli ambienti acquatici in cui vengono scaricati i loro reflui dopo essere stati adeguatamente trattati [1].

Tuttavia, la sfida è ardua perché, come in altri settori di attività, è difficile stabilire una valutazione completa e dettagliata dei flussi di sostanze presenti negli scarichi delle lavanderie, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. La composizione e la concentrazione degli effluenti variano a seconda dei cicli di lavaggio, del tipo di biancheria lavata e dei prodotti utilizzati. In aggiunta, alcuni fattori (sporco, prodotti per la pulizia, ecc.) sono difficili da controllare. Anche l'uso dei tunnel di lavaggio continuo complica la ricerca, così come il segreto industriale di molte formulazioni, il quale impedisce la divulgazione di informazioni dettagliate sulla composizione dei prodotti detergenti [2-4].

Inoltre, dati i volumi di acqua impiegati, è difficile trovare un metodo di decontaminazione complementare al trattamento già in uso che sia efficace ed economicamente sostenibile [5, 7]. Una solu-

zione potrebbe essere la filtrazione su membrana, ma i costi sono proibitivi. In ogni caso, prima di considerare qualsiasi azione di trattamento complementare, è necessario avere una conoscenza precisa della composizione chimica degli scarichi e, soprattutto, della loro variabilità temporale. In questo campo le informazioni scientifiche sono scarse e, a nostra conoscenza, esistono pochissimi dati sulla caratterizzazione qualitativa e quantitativa delle acque reflue di lavanderia e sulla loro variabilità temporale.

## Progetto MYDREAU

Gli obiettivi di questa collaborazione tra industria e università sono:

- i) stilare un elenco delle principali sostanze utilizzate nelle formulazioni per il bucato con l'aiuto dei fornitori di prodotti;
- ii) evidenziare la variabilità chimica degli scarichi per un determinato numero di parametri dell'acqua (COD, BOD<sub>5</sub>) e sostanze;
- iii) valutare la biodegradabilità dell'acqua, in particolare la frazione refrattaria del COD, e metterla in relazione con la variabilità temporale;
- iv) proporre soluzioni di decontaminazione mirate alla rimozione di un numero maggiore di inquinanti, tra cui metalli, idrocarburi e carico organico.

Questo articolo riassume i risultati raggiunti finalizzati a concretizzare questi obiettivi.

## Protocollo sperimentale

In questo studio sono presentati i risultati ottenuti analizzando 13 campioni di acque reflue reali caratteristiche dell'attività quotidiana dell'azienda partner. Si tratta di una lavanderia industriale francese che tratta tra i 6.000 e i 7.000 kg di biancheria al giorno, consumando tra i 120 e i 130 m<sup>3</sup> di acqua. Prima di inviarli all'impianto di depurazione cittadino, l'azienda tratta internamente i propri effluenti tramite un processo chimico-fisico. Per rispettare la normativa vigente, la lavanderia è, inoltre, tenuta a monitorare ed analizzare mensilmente i parametri COD e BOD<sub>5</sub>, i cui valori limite di emissione sono rispettivamente 1500 mg/L (o in termini di flusso 285 kg/giorno) e 500 mg/L (o 57 kg/giorno). I valori medi annuali dichiarati dall'industria per tre anni consecutivi sono stati: 920, 896 e 822 mg/L per il COD e 445, 450 e 417 mg/L per il BOD<sub>5</sub>.

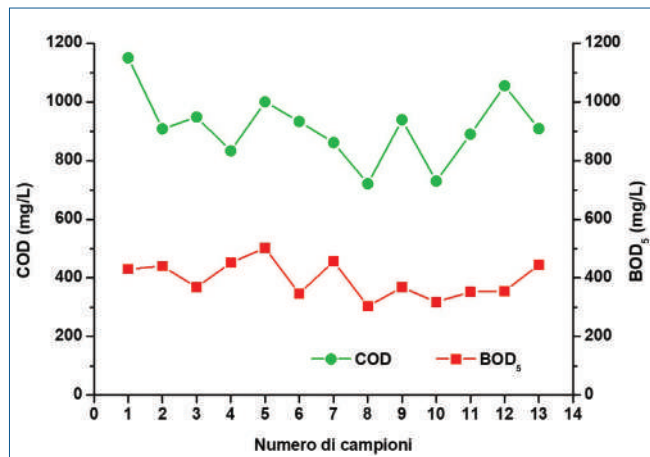


Fig. 1 - Concentrazioni dei parametri COD e BOD<sub>5</sub> per i 13 campioni analizzati (ogni campione è caratteristico del giorno di attività; valori limite di emissione: 1.500 mg/L per il COD e 500 mg/L per il BOD<sub>5</sub>)

### Risultati del monitoraggio analitico

La Fig. 1 descrive le concentrazioni dei parametri COD e BOD<sub>5</sub> per i 13 campioni analizzati. I risultati mostrano che, nonostante il trattamento chimico-fisico subito, la quantità di inquinanti residua non è trascurabile e, soprattutto, muta nel tempo. Questa variazione non può essere controllata perché dipende dalla variabilità della produzione industriale e della merce da trattare. Una produzione aleatoria causa, infatti, la formazione di effluenti ugualmente variabili in termini di tipologia e concentrazione di inquinante. Tuttavia, il trattamento chimico-fisico messo in atto nella stazione di depurazione interna all'azienda non è in grado di tenere conto di questa variabilità del flusso in entrata e, di conseguenza, anche le acque in uscita dall'impianto saranno affette dalla stessa variabilità. Ad ogni modo, le concentrazioni di COD e BOD<sub>5</sub> ritrovate nei 13 campioni, sono conformi alle normative con un valore medio pari a  $914 \pm 84$  mg/L per il COD e  $395 \pm 54$  mg/L per il BOD<sub>5</sub>.

Esprimendo questi stessi risultati in termini di flussi giornalieri, si può notare che le quantità di inquinanti scaricate nell'impianto di depurazione cittadino sono anch'esse elevate, ma conformi alle normative. Il flusso medio di COD è di 108 kg/giorno (rispetto ad un valore limite di emissione pari a 285 kg/giorno), quello di BOD<sub>5</sub> è di 57 kg/giorno (valore limite di emissione di 57 kg/giorno).

Un punto chiave del presente studio è quello di comprendere l'origine delle elevate quantità di ca-

rico organico. Per rispondere a questa domanda, è stato effettuato un primo screening delle schede tecniche di tutti i prodotti impiegati in azienda. I dati d'insieme così raccolti sono scarsi, soprattutto a causa della riservatezza di molti produttori. Ad ogni modo, in alcune formulazioni è stato possibile notare la presenza di idrocarburi, tensioattivi anionici, alchilfenoli etossilati, fosforo, idrocarburi aromatici e metalli. Alcuni di questi inquinanti sono stati effettivamente ritrovati nei 13 campioni analizzati. La Fig. 2 mostra, ad esempio, i risultati ottenuti per idrocarburi, tensioattivi e nonilfenolo. Anche in questo caso, la variabilità è notevole. I valori medi misurati sono di  $12 \pm 5$  mg/L per gli idrocarburi,  $11 \pm 2$  mg/L per i tensioattivi e  $2 \pm 1$  mg/L per i nonilfenoli. Inoltre, i risultati riportati in Tab. 1 mostrano la presenza sistematica di 13 minerali, in particolare 5 metalli (Al, Cu, Fe, Sr e Zn) aventi concentrazioni basse ma molto variabili (come nel caso di ferro e zinco). Al contrario, gli 8 idrocarburi policiclici aromatici analizzati sono stati ritrovati solo occasionalmente.

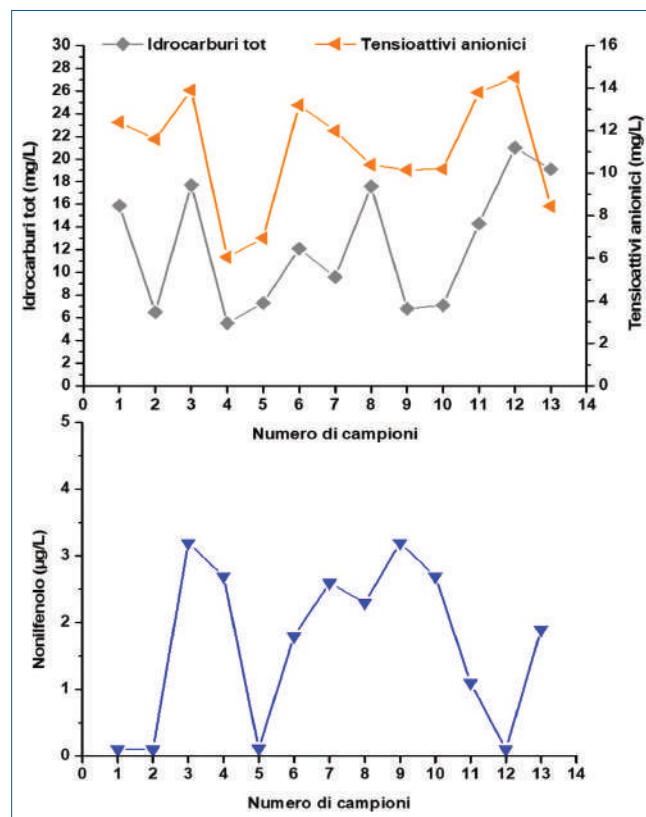


Fig. 2 - Concentrazioni di idrocarburi totali, tensioattivi e nonilfenoli nei 13 campioni analizzati

Inquinante/ Parametro	Unità	Campioni	n
P	mg/L	4,5±0,8	13
B	mg/L	0,22±0,18	13
Ca	mg/L	123±80	13
K	mg/L	6,6±2,4	13
Mg	mg/L	4,2±2,1	13
Na	mg/L	544±140	13
S	mg/L	175±24	13
Si	mg/L	3,1±0,4	13
Al	µg/L	434±261	13
Cd	µg/L	8,4±9,5	2
Cr	µg/L	17±14	7
Cu	µg/L	188±92	13
Fe	µg/L	1192±797	13
Mn	µg/L	21±10	6
Ni	µg/L	17±9	5
Pb	µg/L	16±15	3
Sr	µg/L	123±79	13
Zn	µg/L	578±310	13
Fluorantene	ng/L	33,4±9,2	6
Naftalene	ng/L	42,7±6,5	3
Pirene	ng/L	31,5±8,7	6
Benzo[a]antracene	ng/L	41,1±4,8	4
Benzo[a]pirene	ng/L	32,2±10,0	4
Dibenzo[ah]antracene	ng/L	69,3±3,8	3
Indeno[1,2,3-cd]pirene	ng/L	63,6±20,6	4
Benzo[ghi]perilene	ng/L	24,5±7,8	4

Tab. 1 - Concentrazioni di minerali e idrocarburi policiclici aromatici ritrovate nei 13 campioni analizzati (n rappresenta il numero di campioni in cui il target è stato rivelato)

Il parametro COD di un'acqua rappresenta la quantità totale di sostanze ossidabili, mentre la BOD<sub>5</sub> rappresenta la percentuale di materia organica biodegradabile. La differenza tra questi due parametri rappresenta, quindi, la frazione di materia non biodegradabile o debolmente biodegradabile. Ne consegue che la COD è sempre superiore alla BOD<sub>5</sub> e che la BOD<sub>5</sub> può essere considerata la parte biodegradabile del COD. Questi parametri sono, quindi, importanti perché forniscono informazioni sull'evoluzione delle acque di scarico, permettono di valutarne la biodegradabilità o l'impatto sulle naturali attività di autodepurazione dell'ambiente e dei batteri implicati. Infatti, bisogna, ricordare che il partner industriale del pro-

getto MYDREAU scarica le sue acque trattate nell'impianto di depurazione delle acque cittadino, il quale utilizza un processo di natura biologica per trattare le acque reflue, e quindi degli scarichi non biodegradabili apporterebbero disturbi al normale funzionamento della stazione.

In Francia, un'acqua, per poter essere classificata come biodegradabile, deve possedere un valore di COD/BOD<sub>5</sub> minore o uguale a 2,5. Più il rapporto è piccolo, più l'acqua è considerata biodegradabile. Inoltre, il rapporto COD/BOD<sub>5</sub> dovrebbe essere relativamente costante nel tempo. Dal punto di vista applicativo, la conoscenza e la quantificazione di questo parametro è, quindi, cruciale al fine di poter scegliere un trattamento complementare mirato al miglioramento della qualità degli scarichi.

I risultati della Fig. 3 mostrano che, per i 13 campioni analizzati, il valore medio del rapporto COD/BOD<sub>5</sub> è di 2,3±0,4. Questo valore è vicino al valore di riferimento di 2,5, il che suggerisce che un trattamento biologico potrebbe essere un'ottima azione complementare al trattamento chimico-fisico già in atto. Tuttavia, la deviazione standard associata a questo valore è significativa, pertanto, prima di prendere in considerazione la messa in atto di un trattamento secondario, sarebbe preferibile ottimizzare le condizioni utilizzate nel trattamento chimico-fisico per aumentarne la resa depurativa e quindi ridurre la variabilità temporale degli effluenti (soprattutto in termini di rapporto COD/BOD<sub>5</sub>).

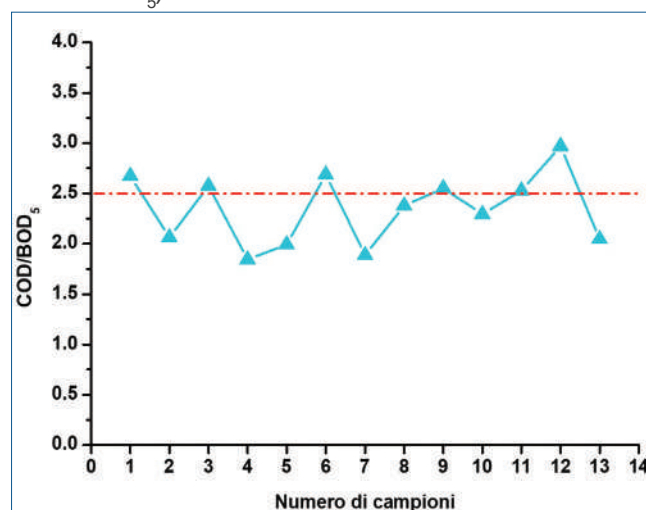


Fig. 3 - Evoluzione del rapporto COD/BOD<sub>5</sub> per i 13 campioni analizzati

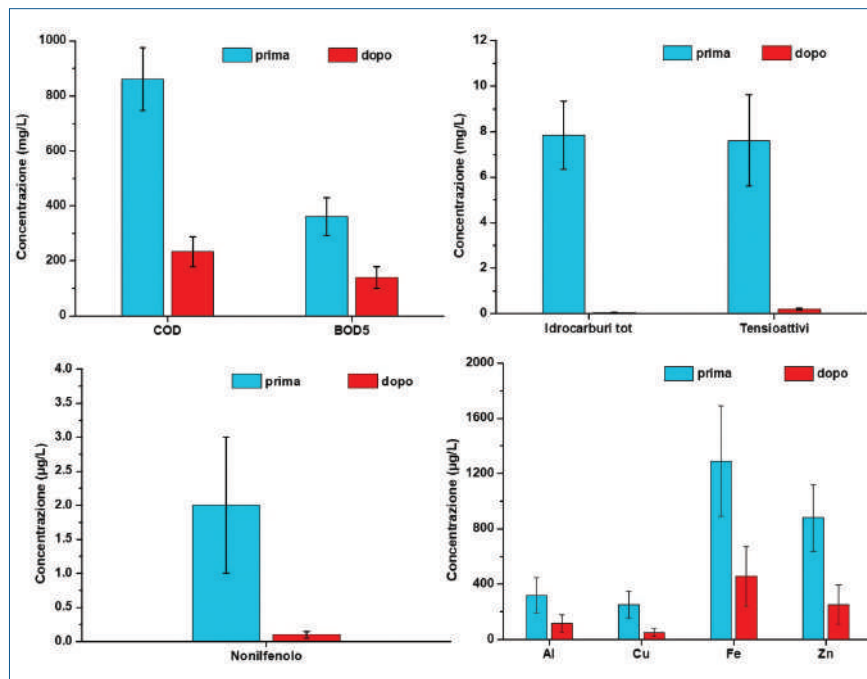


Fig. 4 - Confronto delle concentrazioni di COD, BOD<sub>5</sub>, idrocarburi totali, tensioattivi, nonilfenoli e di 4 metalli nei 13 campioni prima e dopo adsorbimento su carbone attivo

### Trattamento a base di carbone attivo

Nell'ambito del trattamento delle acque, la soluzione più diffusa per ridurre il carico organico è l'adsorbimento su carboni attivi. Al fine di valutare questa possibilità, sono stati realizzati dei test sui 13 campioni di acqua analizzati, i cui risultati sono descritti in Fig. 4. Questi ultimi dimostrano l'efficienza del carbone attivo nel diminuire i valori di COD e BOD<sub>5</sub>. L'efficienza di rimozione è particolarmente elevata nel caso di idrocarburi, tensioattivi e nonilfenolo, i cui tassi di adsorbimento sono vicini al 100%. Anche le concentrazioni di specie metalliche come Al, Cu, Fe e Zn diminuiscono, probabilmente in virtù del loro essere complessate ad altre molecole (per lo più di natura organica) presenti in soluzione.

L'adsorbimento su carbone migliora significativamente anche l'indice di biodegradabilità delle acque scaricate, in quanto la media dei rapporti COD/BOD<sub>5</sub> passa da  $2,3 \pm 0,4$  a  $1,6 \pm 0,3$  valore ben inferiore a quello di riferimento di 2,5.

Come previsto, il trattamento mediante adsorbimento su carbone attivo può ridurre i flussi di inquinanti. Tuttavia, nel caso delle lavanderie, questa soluzione non è facilmente attuabile da un punto di vista economico. In effetti, i volumi di effluente da trattare e le elevate concentrazioni di carico organico satu-

rerebbero troppo rapidamente i reattori, costringendo ad un cambio frequente del materiale adsorbente. I costi annui di mantenimento della stazione ne sarebbero negativamente influenzati. A complicare la situazione, è anche l'elevata torbidità delle acque di lavanderia, causata dalla presenza di colloidali difficili da eliminare. Questo particolato molto fine può impattare il corretto funzionamento dei reattori, contribuendo al fenomeno di colmatazione.

Pertanto, la soluzione proposta nell'ambito del progetto MYDREAU è stata quella di ottimizzare *in primis* i processi chimico-fisici già usati dall'industria, al fine di ridurre al massimo i valori di COD, e solo in un secondo momento prendere in considerazione un trattamento su carboni attivi.

### Conclusioni

I risultati di questo articolo dimostrano che gli scarichi prodotti dagli impianti di lavanderia industriale sono complessi e altamente variabili, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. Prima di prendere in considerazione qualsiasi azione complementare al trattamento chimico-fisico già in atto, è stato necessario caratterizzare gli effluenti non solo in termini di COD e BOD<sub>5</sub>, ma anche di idrocarburi, tensioattivi e nonilfenoli. Al termine di tale studio, due possibili trattamenti secondari sono stati individuati: un trattamento biologico (grazie agli indici di biodegradabilità vicini al valore limite) e un adsorbimento su carbone attivo (il quale oltre a diminuire i flussi di inquinanti, migliora l'indice di biodegradabilità). Tuttavia, la messa in atto di un trattamento a base di carboni è complicata dagli elevati volumi di effluente da trattare quotidianamente e dalla presenza di colloidali e di elevati valori di carico organico. In seguito a questo lavoro, i partner industriali del progetto MYDREAU hanno iniziato a orientarsi verso l'opzione del trattamento biologico, con l'obiettivo di ottimizzare ugualmente le condizioni del trattamento chimico-fisico già utilizzato.

## Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare l'Université de Franche-Comté (Progetto MYDREAU 2022-2024), la Région Bourgogne Franche-Comté, il Fondo Europeo di Sviluppo Regionale (FEDER), l'Università degli Studi di Bari Aldo Moro e le lavanderie industriali per il loro sostegno finanziario. La dottoranda Chiara Mongioví ringrazia la Région Bourgogne Franche-Comté per la borsa di studio. Il Dr. Dario Lacalamita ringrazia ugualmente la Région Bourgogne Franche-Comté per aver finanziato il suo contratto biennale in Francia.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Morin-Crini, G. Crini, *Eaux Industrielles Contaminées*, Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, France, 2017, p. 512, ISBN: 978-2-84867-589-3, <http://pufc.univ-fcomte.fr/>
- [2] J.K. Braga, M.B.A. Varesche, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, **5**, 8.
- [3] K.N. Sheth *et al.*, *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, 2017, **4**, 50.
- [4] M. Procházková, V. Máša, *Chemical Engineering Transactions*, 2022, **94**, 577.
- [5] N. Morin-Crini *et al.*, *Environmental Chemistry Letters*, 2022, **20**, 2311.
- [6] Ente Bilaterale Lavanderie Industriali (EBLI), Osservatorio sul settore delle lavanderie industriali-primo rapporto, 2015
- [7] N. Morin-Crini *et al.*, *Journal of Environmental Protection* 2013, **4**, 53.

### Mydreau Project: towards a Better Chemical Knowledge of Laundry Water for a More Efficient Treatment

The industrial laundries, a sector with a strong presence in France and Italy, is considered to be one of the largest users of water, and therefore one of the largest producers of wastewaters. Although these wastewaters are treated on site and comply with the regulations in force, the discharge waters still contain a significant amount of pollution. This article shows that discharges from industrial laundries are indeed complex and highly variable, both in terms of quality and quantity. However, these effluents can be considered as biodegradable, which suggests the possibility of applying biological additional treatment.

NUOVA  
ENERGIA PER LA  
TUA AZIENDA





# La scienza è il nostro core business

**Sperimentazione nei centri di ricerca, avanguardia tecnologica, innovazione digitale:** l'agricoltura oggi può essere sorprendentemente tutto questo, ai più elevati standard tecnici e industriali, **in Italia e nel mondo.**

Per questo la scienza è il nostro core business, perché siamo convinti che solo il progresso e la ricerca - **sul campo e nei laboratori** - garantiscano ai sistemi agricoli di svilupparsi in coerenza con i più ambiziosi **traguardi di sostenibilità ambientale, sicurezza, approvvigionamento di cibo abbondante per tutti.**

**Da sempre Syngenta investe in attività di Ricerca e Sviluppo:** un lavoro prezioso che viene portato avanti in centri di eccellenza, da oltre 5.000 persone impegnate in tutto il mondo all'interno di team multidisciplinari, allo studio di prodotti e soluzioni che aiutino l'agricoltura a raggiungere e **migliorare gli obiettivi di sicurezza e qualità** che ricerchiamo ogni giorno sulle nostre tavole.

**L'innovazione è un circolo virtuoso:** funziona solo se condivisa.

Così siamo a fianco degli agricoltori italiani per accompagnarli in questo percorso, facendo in modo che dispongano degli strumenti più avanzati e, insieme, delle competenze per esprimerne al meglio il potenziale.

Il **Made in Italy** di domani passa da qui, dalla combinazione delle eccellenze del nostro territorio con l'avanguardia tecnologica e digitale che possiamo mettere in campo. **Una ricchezza unica, che incontra e valorizza la biodiversità e i saperi che il nostro Paese racchiude.**

**Syngenta è una delle aziende leader a livello globale** totalmente al servizio dell'agricoltura, composta da Syngenta Crop Protection e Syngenta Seeds. La sua ambizione è di contribuire a nutrire la popolazione mondiale in modo sicuro prendendosi cura, allo stesso tempo, del Pianeta.

Syngenta, infatti, lavora per migliorare la sostenibilità, la qualità e la sicurezza dell'agricoltura puntando sull'eccellenza della ricerca scientifica e su soluzioni innovative per le colture. Le sue tecnologie permettono a milioni di agricoltori in tutto il mondo di fare un uso migliore delle limitate risorse agricole.

Con più di 30.000 collaboratori in più di 90 Paesi l'azienda lavora per trasformare il modo in cui ci si prende cura delle colture.

Attraverso le partnership e la collaborazione Syngenta è impegnata ad accelerare l'innovazione per gli agricoltori e la natura, impegnandosi per un'agricoltura rigenerativa, contribuendo alla sicurezza e alla salute delle persone e stringendo collaborazioni che generino un impatto concreto sull'intero settore.

Syngenta Crop Protection e Syngenta Seeds sono parte di Syngenta Group.



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





# PERSPECTIVES ON PLATINUM GROUP ELEMENTS

*Platinum Group Elements (PGE), a group of metals with unique physico-chemical and catalytic properties, are used in different strategic technologies and their importance in modern chemical industry is outstanding. The present article aims at a concise update concerning main current and future uses, production, resources, and recycling prospects.*

The importance of platinum group elements (PGE) in modern industrial chemistry is outstanding: they constitute, individually and in alloys, the major catalytic systems for oxidation, hydrogenation, petrochemical, and emission control reactions. The global market for PGE catalysts was estimated at US dollars 14 bn in the year 2020 with projection to a size of US dollars 22 bn by 2027 [1].

The PGE include six d-block metals and comprise platinum (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh), ruthenium (Ru), iridium (Ir), and osmium (Os): a further classification into the two sub-groups palladium-group elements (PPGE: Rh, Pt, Pd) and iridium-group elements (IPGE: Os, Ir, Ru) is due to similar geological behavior. They are among the rarest elements in the continental crust, ranging from 0.018 ppb for Rh to 0.599 ppb for Pt. Concentrations are sometimes expressed as '4E' referring to Pt+Pd+Rh+Au, the dominant metals by use and value. Although association with gold is rare in primary deposits, the world's largest ores are linked to copper-nickel sulphides and chromitites in which the noble metals cannot be separated by physical methods [2, 3].

The unique properties of PGE include catalytic activity, chemical inertness, corrosion and high-temperature oxidation resistance, high melting points, low coefficients of thermal expansion, high electrical and thermal conductivity, malleability and ductility [4, 5]: these characteristics are widely described in scientific literature since the early advent of catalysis, when experiments on a platinum wire in 1815 led to the first industrial application of an heterogeneous catalyst inaugurating a long standing use in air purification [6].

The singularity of the PGE market is stressed by the application of a specific weight unit, the troy ounce, in use for bullions already during the Middle Ages and corresponding to around 31.103 grams: fixings are traditionally quoted twice daily at the London Platinum and Palladium Market (LPPM) - but also Zürich and New York are active trading centers - and boast wide fluctuations, as a result both of technological developments and economic press news. Periodic publication of specialized reports from various private and governmental organizations ensures a steady and definite outlook on the sector [7-9]: the present note aims at a concise update concerning uses, market and resources.

## Uses

For a long time, platinum and palladium were used almost exclusively for process catalysts in the chemical industry: the introduction in 1975 of catalytic converters on passenger cars and light-duty trucks in California generated a demand increase with strong market impact.

Today the PGE play a crucial role in many advanced sectors including automotive (catalytic converters, spark plugs, oxygen sensors), chemical and petroleum (catalysts and laboratory equipment), electrochemical (anode coatings), electronics (hard disk drives and multilayer ceramic capacitors), medical and dental (dental alloys, biomedical devices, and anti-cancer drugs), glass manufacturing (flat screens), as well as jewelry and investment areas [10].

In 2021 the most extensive application was in emissions control catalysis: platinum in automobile cat-



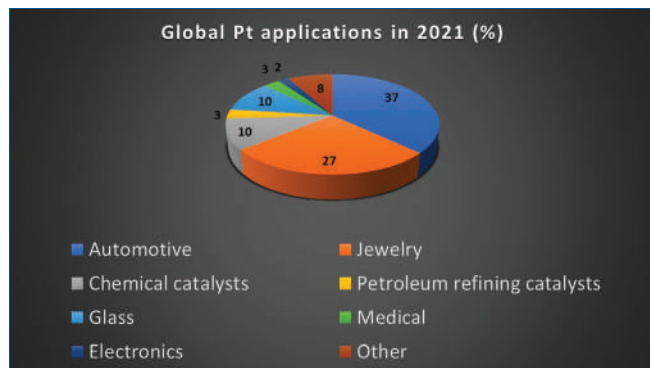


Fig. 1 - Global platinum applications, in % (from Platinum Quarterly Q4 2021, WPIC, March 2022 [8])

alysts accounted for 37% of total demand, enabling car manufacturers to comply with mandatory and tightening emissions standards. Demand for jewelry accounted for an additional 27% and the remaining 36% was comprised of 10% for chemical catalysts (e.g., platinum-rhodium gauzes for ammonia oxidation), 3% for petroleum refining catalysts (e.g., platinum-rhenium catalysts for naphtha reforming), 10% for glass, 3% for medical, 2% for electronics, and 8% for other applications (Fig. 1). The sum of all catalyst demand (automotive, chemical and petroleum refining) amounted to approximately 50% of all platinum usage (3,487 thousand troy ounces out of a total global demand of 7,010 thousand troy ounces in 2021) [8]. In the same year, over 80% of palladium and 90% rhodium were used in emissions control catalysts, with the balance going to industrial catalytic applications, electronics and jewelry.

Concerning the other metals, an iridium-ruthenium catalyst is utilized in a relatively recent technology for acetic acid manufacturing [11] and a graphite supported ruthenium catalyst is used in a niche process for ammonia production [12]; iridium was also shortly adopted for lean  $\text{NO}_x$  reduction prior to the introduction of  $\text{NO}_x$  absorbers in automotive catalysts [13]. In 2021, the electrochemical demand for iridium and ruthenium accounted for approximately 38% and 13%, respectively, of global demand (~231 thousand troy ounces for Ir and ~1,016 thousand troy ounces for Ru) with a large portion destined to the chloro-alkali process for chlorine and caustic soda production. Modern processes rely on high performance electrode structures and catalytic coatings ensuring lower energy inputs and higher durability. Production of polyvinyl chloride (PVC) is

the biggest global consumer of chlorine and its demand is driven by the construction sector [14].

Considering the global megatrends for population, energy consumption, raw materials extraction, pollution and climate change, it is expected that the demand for PGE in the mentioned sectors will continue to grow [15] and the catalytic systems for automotive emission control and ammonia oxidation will be briefly described.

The catalyst technology of the automotive sector is mature and a converter basically consists of a washcoat comprising PGE around 1-2% wt, alumina, rare-earths and other elements deposited inside the thin channels of a monolith (ceramic or metallic) and canned into a steel housing located underfloor along the exhaust manifold [16-18].

Three-way-catalysts (TWC) for gasoline engines convert over 90% of hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and oxides of nitrogen ( $\text{NO}_x$ ) from gasoline engines into carbon dioxide, nitrogen and water vapor. They usually operate in the temperature range 350-650 °C, but can be exposed to 1100 °C due either to closeness to the exhaust ports of the engine or to misfire, i.e. the oxidation of an excessive amount of unburned fuel.

Diesel engines have high fuel efficiency and low CO emissions: in their case oxidation catalysts (DOC) are used to convert HC to water and carbon dioxide in the temperature range 100-650 °C, and catalysed soot filters (DPF) trap and oxidize particulate matter (PM), a carbonaceous compound comprising hydrocarbons, sulfuric and nitric acid.

PGE unique characteristics for the specific applications are catalytic activity at high space velocity (up to 150,000  $\text{h}^{-1}$ ), low deactivation by sintering and support interaction, meaningful activity at the starting temperatures of regulatory driving cycles, and resistance to poisoning.

Pt and Pd are used in gasoline engines to reduce carbon monoxide (CO) and unburnt hydrocarbons (HC) emissions by oxidation to  $\text{CO}_2$  and water, whereas Rh is particularly effective towards nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) reduction. Lean burn engines increase the amount of  $\text{NO}_x$ , hence higher catalyst loadings are required. Also, in relation to engine volume, a gasoline vehicle requires 3 to 7 grams of PGE, whereas a diesel vehicle typically employs 5 to 10 grams: in 2021 over 79 million motor vehicles

were globally produced and 360 tons of PGE were “stocked” in the specific segment.

Due to Pd prices being cheaper than Pt and its role towards  $\text{NO}_x$  reduction in gasoline engines, improved fuel quality with S-lean fuels led to the substitution of Pt by Pd in the mid-Nineties, introducing an interplay between these elements, although the “sister” metals are not interchangeable in the catalytic functions. The situation changed with extreme increases in Pd prices due to strong demand in combination with export restrictions from Russia. The price of palladium was over twice the price of Pt in May 2022. Today, binary Pt/Rh or Pd/Rh catalysts in varying loadings and proportions are used worldwide for gasoline engines, while Pt with a small proportion of Pd is used in diesel vehicles. In the different sub-sectors pertaining the auto industry, catalytic converters have the highest average operating margins: new catalysts are normally introduced with changes in legislation and producers are able to charge a premium.

Efforts for viable alternatives of PGE were impressive but experimental outcomes were so far limited to PGE thrifting, improved dispersion/re-dispersion capability, and selected deposition in the washcoat layers: partially successful attempts concerned the addition of base metal oxides (e.g., perovskitic compounds).

The case of platinum-rhodium bulk metal gauzes for ammonia oxidation to nitrogen monoxide represents an historic application in the chemical process sector: use of a Pt sponge was first patented in 1838 and the current catalysts of choice comprise binary alloys approximately composed of 90% wt Pt and 3-10% wt Rh and ternary alloys Pt/Rh/Pd. Knitted gauzes are made with wire diameters ranging from 60  $\mu\text{m}$  to 120  $\mu\text{m}$  and the reaction is highly exothermic: plants may operate at low, medium, or high pressure (1, 3 to 5, or 10 to 13 atmospheres respectively) and the operating temperatures (between 850 °C and 930 °C) vary accordingly. At industrial conditions, the selectivity to nitric oxide NO ranges between 90-97%, primarily due to reduction in efficiency at higher pressures. The catalysts lifetime ranges from several months to 1 year depending on process pressure [19, 20].

Bulk metal Pt possesses high selectivity for NO and the non-porous wire gauze catalyst avoids unde-

sired secondary reactions. Rh is added to enhance the mechanical strength of Pt during the manufacturing process and also decreases the volatility of Pt during high-temperature reaction, especially in the high-pressure process. In fact, nitric acid manufacture consumes platinum metal because of the volatilization of  $\text{PtO}_2$  causing metal loss between 0.05~0.3 g per ton of produced nitric acid. To cope with this problem, a recovery technique was introduced in the late 1960s employing a palladium gauze. A further change in design occurred in the mid-2000s with ternary rhodium-platinum-palladium alloy gauzes stacked in the lower portion of the “pack” of gauzes. Global output of nitric acid exceeded 65 million metric tons (100%  $\text{HNO}_3$  basis) per annum in 2020 of which 80% goes into nitrate production for fertilizers, with demand growing steadily [21]. It is approximately estimated that this output represents a PGE gauze inventory of around 20 tons: a single year of PGE automotive application far outweighs the global PGE amount necessary for the major chemical process.

PGE role in the specific reaction is unrivalled and technological improvements during the last century concerned elements ratios, manufacturing technique and “pack” distribution: thin-wall monoliths based on bulk iron oxide found geographically limited diffusion to replace part of the platinoid gauzes. Quoted automotive and nitric acid examples are typical: although cheaper and less efficient alternative materials might be potentially available, industrial catalysis teaches that processes employing PGE, once adopted, generally remain in use with a continuous technological development.

Concerning future applications, auto-catalysts will remain the major field in the medium term: global demand for catalytic converters continues to rise and national emissions legislations lead to higher PGE loadings with demand growth higher than volume changes in vehicles sales. For example, between 1990 and 2019 - the last pre-pandemic year - annual cars sales rose from around 54 millions to 92 millions, whilst PGE use in auto-catalysts rose from 2.2 millions troy ounces per annum to 13.8 millions troy ounces per annum. However, long-term demand of PGE will be strongly influenced by the different ongoing developments of electromobility. Battery electric vehicles (BEV), which are currently gaining



market share, do not require meaningful amounts of PGE; on the contrary, a hydrogen engine in fuel cell electric vehicles (FCEV) uses a platinum catalyst as a key component and requires several times more platinum than an internal combustion engine.

### Production and Market

More than 100 different platinum-group minerals are known with many rare and poorly characterized forms. Associated minerals include different Pt-Fe alloys such as isoferroplatinum  $Pt_3Fe$ , sulphides such as braggite (Pt,Pd,Ni)S, cooperite PtS, and others (Fig. 2) [22].

PGE occur mostly in either a siderophilic (iron-loving) state or a chalcophilic (sulfide-loving) state in ores preferentially bound with iron, nickel, copper, and sulfur rather than with oxygen and the deposits may be subdivided into two groups [23]:

- deposits with the PGE as main products and Ni and Cu by-products (e.g., most reefs of the South African Bushveld Igneous Complex, Fig. 3), containing less than 1-2% sulfide minerals;
- ores with Ni and Cu as the principal products and the PGE as co-products, containing more than 10% sulfide minerals (e.g., Noril'sk in Russia).

Today, virtually all the PGE production comes from sulphide ores: alluvial deposits no longer play the past role.

Ores are very low-grade, with mined concentrations typically ranging from 2 to 6 g/t (i.e., 2-6 ppmw) and ratios depending on the deposit. For example, inside

the Bushveld area (with an extension over 84,000  $km^2$ , and about 9 km thick) the Merensky reef contains typically 5 to 7 g/t Pt+Pd and a Pt to Pd wt ratio of 3:1, whereas the UG2 reef has grades of 4 to 8 g/t Pt+Pd, slightly higher Pd content (Pt:Pd = 2.5:1), and significantly higher Rh, Ir and Ru contents. The most important sulfidic nickel-copper deposit is Noril'sk on the Russian Taimyr peninsula, the world's largest nickel producer, with typical grades 10 g/t Pt+Pd and a Pt to Pd wt ratio nearly 4:1, making Russia the world's largest producer of palladium [24].

The level of extraction is related to element concentrations and to actual demand and price of the individual PGE. In 2021, the global production of the six PGE amounted to over 460 tons, several orders of magnitude lower than many common metals [14].

The method used to mine PGE deposits is site specific, and different procedures are used for processing sulfide-poor ores (e.g., Merensky and UG2 reefs) and sulfide-dominant ores (e.g. Noril'sk) due to the relative chemical, mineralogical and physical properties. In any case, the mining process is complex, resource intensive, and lengthy: extraction, concentration, and refining may take several months. In South African mines, the first steps involve crushing and grinding of the ore, followed by physical separation, usually via froth flotation, to produce a mineral concentrate, with typical recoveries of 60% to 90% of the sulphide depending on the degree of oxidation and PGE content ranging from 0.01% to 0.02% wt. After drying, pyrometallurgical separation



Fig. 2 - Braggite mineral inclusion (silvery mass at center). Photograph by James St. John, distributed under a [CC-BY 2.0 license](#)

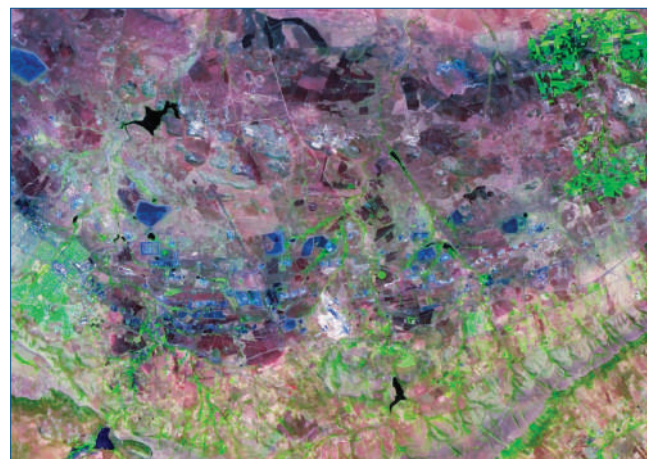


Fig. 3 - 2006 NASA satellite image of the Bushveld Igneous Complex (BIC) in South Africa (PGE mines, tailings piles, and leach ponds in blue in a 2,000  $km^2$  area). Courtesy of NASA/METI/AIST/ Japan Space Systems and U.S./Japan ASTER Science Team





Fig. 4 - PGE mine at Rustenburg (SA). Courtesy of Impala Platinum Holdings Limited

follows at around 1500 °C, resulting in a Cu-Ni-Fe-S matte containing about 0.2-0.4% wt PGE. In the next stage, hydrometallurgical techniques such as leaching processes in sulfuric acid with oxygen are used to sequentially leach Ni, Cu, Fe, and then Se, As, and Te to achieve an undissolved solid residue called bullion concentrate, containing about 50-70% wt total PGE for the refinery. The final stage is based on selective extraction using either ion exchange processes, electrolytic processes, or solvents, and the purities of the metals are typically between 99.9% and 99.99% [25].

Due to low concentration, PGE mining produces huge amounts of waste (in South African activities the gangue makes up over 90% by mass of the ore), consume large quantities of energy and water, and flue gas contains high concentrations of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) [26].

In South Africa, the majority of ore bodies is mined from underground operations (even at 2,200 m depth) (Fig. 4) [27] with high fixed costs: activities are frequently linked to operational and social issues. The influence of the South African supplies on PGE pricing is also reflected by the exchange rates between the local currency and the US\$ dollar. In PGE mining, 80-90% of operating costs are in local currency: labour typically accounts for 60% of operating costs and electricity around 15% and both are strongly linked to the local economy. Hence, the currency strength is another factor exerting a strong effect on PGE price and mining profitability, i.e. local currency weakening might lead to falling PGE price and vice versa [28].

On the other side of the globe, the location of the Siberian town of Noril'sk within the Arctic Circle

makes operations difficult in view of remoteness and climate conditions. It is completely isolated from Russia's road and rail systems and the 1,500 km connection to the refinery is only possible in summer during the navigation period of the Yenisey river. Relative supply volumes have been declining in the last years due to falling ore grades and depletion of state stocks of unknown volume, which occasionally relevantly contributed to export shares [29].

South Africa hosts the "Big Three" companies and 90% of the global reserves (Fig. 5), estimated around 70,000 tons; Russia is the second player with around 6%, and Zimbabwe, Canada and the USA follow distantly [9]: at the current consumption rates, known reserves are not going to be exhausted even in case of significantly higher annual demand and suggest lifetimes around 150 years. In 2021 83% Pt and 77% Pd came from the first two countries only: supply dominance along with vulnerability as a function of technical (e.g. depth of mining, working safety), infrastructural (e.g., power outages), social (e.g., water availability, local unrest) and geo-political issues represent concerns. Therefore, in 2011 the European Union (EU) commission put PGE on the list of critical raw materials, due both to their economic importance and increased supply risk: the same classification had already been introduced in Japan (Ministry of International Trade and Industry, 1984) and in the USA (National Research Council, 2008). As a result, projects such as PLATIRUS (PLATInum group metals Recovery Using Secondary raw materials) were launched within the framework of EU Horizon 2020 fund to address supply security by developing novel recycling processes for auto-catalysts and electronic wastes [30].

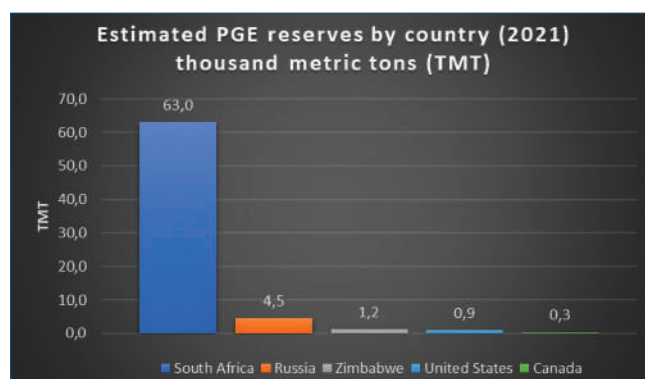


Fig. 5 - PGE reserves in thousand metric tons (from U.S. Geological Survey, Platinum-group Metals, Mineral Commodity Summaries, January 2022 [9])



In the meantime prices trigger: in 2021 it was estimated that the average prices of palladium, platinum, and ruthenium increased by 18%, 35%, and 88% on a yearly basis; the prices for rhodium doubled and for iridium more than tripled; iridium, rhodium, and ruthenium all reached record values.

### Recovery and Sustainability

Within the current scenario, the recycling option (also termed “secondary production”) is mandatory. Both economic and occupational benefits are to be expected from recovery of rare metals whose content in many spent products is relatively high; the environmental and energetic balance due to low metals concentrations and complex processing of natural ores can no longer be overlooked irrespective of the mine location; concrete means for market price stabilization against speculative fluctuations would be applied; and, last but not least, applications in high-tech products with strategic economic importance will be secured [31].

PGE recycling is a capital-intensive business: fixed costs represent over 75% of total cash costs and, as a result, a recycler needs to operate without solution of continuity even if the input feedstock is not optimal. Technically speaking, current industrial technologies are able to recover close to 100% of the PGE content in End-of-Life (EoL) products and methods are similar to the state-of-the-art technology for recovery from primary ores by combination of pyrometallurgical and hydrometallurgical processes [32]. Pyrometallurgy uses thermal energy to melt down secondary materials in order to concentrate target metals for further processing and separate unwanted substances into a slag and/or volatile phase. Hydrometallurgy uses acidic or alkaline solutions to separate target and unwanted substances via a leachate (solution) and a leaching residue [33, 34]. Both methods have good performance and recovery ratios, require large scale industrial facility to be economically feasible and produce toxic wastes. Pyrometallurgy is prevalent industrially by reaching high recovery yields and is characterized by high energy consumption with average leveled purification. Hydrometallurgy obtains high selectivity and purification at lower temperature conditions, with better process control and good recovery yields. Recently, sustainable and

mild recycling methods such as selective electrochemical dissolution, bio-leaching, and others are being investigated at an R&D level [35].

In 2021, recycled platinum, palladium, and rhodium provided a significant proportion of global supply, accounting for about 24% of platinum demand, 33% of palladium and 36% percent of rhodium [14]. However, data represent average values: as a matter of fact, it is important to distinguish between ‘closed-loop’ and ‘open-loop’ applications since the classification strongly impacts on recycling rates. In “closed-loops” the user (e.g., the chemical plant or oil refinery) owns the PGE throughout its life cycle and the metal is continually recycled and reused for the same purpose; in “open-loops” the full life cycle of products is uncertain and no assurance can be given that the PGE content will be recycled in the end.

The chemical industry is an exemplary forerunner. Within catalytic applications, a typical example of “closed-loop” cycle is relative to Pt-Rh gauzes for ammonia oxidation: notwithstanding mentioned Pt losses occurring during reaction operations, hydrometallurgical treatment of spent catalyst with a recycling share over 95% widely ensures process profitability. On the other hand, the automotive catalysts represent an example of “open-loop”. The global recycling amount of Pt from automotive was just slightly over 50% of specific demand in 2021: in Europe, this level is lowered by large export volumes of EoL vehicles, although catalyst collection would be required by the EU End-of-life Vehicles Directive (ELV) introduced in 2000. For catalytic converters recovery, multiple steps are involved in cascade and comprise collection, disassembling, decanning, electric furnace melting, oxidation at 1,300 °C and hydrometallurgical refining. Finally, the electronic sector is another case of “open-loop”, where recycling accounted only for about 16% of the specific Pt demand in 2021: the EU Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Directive (2003) with the aim to promote the recovery of electrical scrap has only partially achieved its potential impact [36]. Such as for other critical materials, legislation and public awareness supported by a suitable infrastructure play a key role in the recycling process and are necessary requisites to overcome the alluring illusion of raw materials bonanza.

## REFERENCES

- [1] Focus on Catalysts, July 2022, Elsevier, Amsterdam.
- [2] J.E. Mungall, Exploration for platinum-group elements deposits, Mineralogical Association of Canada, 2005, 8.
- [3] S.K. Haldar, Platinum-Nickel-Chromium deposits, Elsevier, 2017, 37.
- [4] S.A. Cotton, Chemistry of Precious Metals, Blackie, 1997.
- [5] F. Habashi, Handbook of extractive metallurgy, vol. III, Wiley-VCH, 1997, 1272.
- [6] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc.*, 1817, **107**, 77; *Ann. Phil.*, 1817, **9**, 151.
- [7] The Platinum Standard 2022, Heraeus-SFA, May 2022.
- [8] Platinum Quarterly Q4 2021, World Platinum Investment Council, March 2022.
- [9] U.S. Geological Survey, Platinum-group Metals, Mineral Commodity Summaries, January 2022.
- [10] W. Black, The platinum group metals industry, Woodhead, 2000.
- [11] G.J. Sunley, D.J. Watson, *Catalysis Today*, 2000, **58**, 293.
- [12] H. Liu, Ammonia Synthesis Catalysts, World Scientific Publishing, 2013, 425.
- [13] CONCAWE, Potential of exhaust after treatment and engine technologies to meet future emissions limits - Report 99/62, 1999, 49.
- [14] A. Cowley, PGM market report, Johnson Matthey, May 2022.
- [15] U. Lorenz *et al.*, Global megatrends and resource use - A systemic reflection, in H. Lehmann (Ed.), Factor X, Springer, 2018, 31.
- [16] G. Ertl *et al.*, Environmental Catalysis, Wiley-VCH, 1999, 17.
- [17] H. Bode, Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters, Wiley-VCH, 2002, 173.
- [18] R.M. Heck *et al.*, Catalytic Air Pollution Control, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley, 2009, 103.
- [19] H. Frankland *et al.*, *Johnson Matthey Technology Review*, 2017, **61**, 183.
- [20] H. Wiesenberger, State-of-the-art for the Production of Nitric Acid with regard to the IPPC Directive, Wien, 2001, 14.
- [21] M.C.E. Groves, Nitric Acid, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 2020.
- [22] L.J. Cabri, The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements, Canadian Institute of Mining, 2002, 13.
- [23] J.B. Mertie, Economic geology of the platinum metals, U.S. Geological Survey, 1969, 14.
- [24] D.L. Buchanan, Platinum-group element exploration, Elsevier, 1988, 96.
- [25] F.K. Crundwell *et al.*, Extractive metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group metals, Elsevier, 2011, 11.
- [26] F. Zereini, C.L.S. Wiseman, Platinum Metals in the Environment, Springer, 2015, 19.
- [27] R.G. Cawthorn *et al.*, *The Canadian Mineralogist*, 2002, **40**, 311.
- [28] S. Valiani, The Future of Mining in South Africa, MISTRA, 2018, 66.
- [29] G. Gunn, Critical Metals Handbook, Wiley, 2014, 302.
- [30] G. Nicol *et al.*, *Johnson Matthey Technology Review*, 2021, **65**, 127.
- [31] C. Hagelüken, M. Grehl, Recycling and Loop Concept for a Sustainable Usage, in U. Sehart, M. Grehl (Eds.), Precious Materials Handbook, Umicore, 2012, 39.
- [32] G.J.K. Acres, K. Swars (Eds.), Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Pt Platinum: Supplement Volume A1 - Technology of Platinum-Group Metals, 8<sup>th</sup> Ed., Springer, 1985, 4.
- [33] C.W. Ammen, Recovery and Refining of Precious Metals, 2<sup>nd</sup> Ed., Springer, 1997, 115.
- [34] R. Panda *et al.*, Commercial Processes for the Extraction of PGMs, in H. Kim *et al.* (Eds.), Rare Metal Technology, TMS - Springer, 2018, 119.
- [35] E. Worrell, M.A. Reuter, Handbook of Recycling, Elsevier, 2014, 126.
- [36] A. Cimprich *et al.*, *Mineral Economics*, 2022, 1.

### Elementi del gruppo del platino: prospettive

Gli elementi del gruppo del platino (PGE), un gruppo di metalli con particolari proprietà chimico-fisiche e catalitiche, sono utilizzati in diverse tecnologie strategiche e hanno un'importanza eccezionale nella moderna chimica industriale. Il presente articolo mira ad un sintetico aggiornamento su principali usi attuali e futuri, produzione, risorse e prospettive di riciclo.

## MATERIALI PER LA VITA Le incredibili storie dei biomateriali che riparano il nostro corpo

D. Bellucci

Bollati Boringhieri, Torino, 2022

Pag. 209, brossura, 20 euro



**L**e storie raccontate in questo libro, come quella dei moderni costrutti bionici, stampati grazie al *bioprinting* 3D, hanno davvero dell'incredibile ma quelle che riguardano le più antiche protesi rinvenute nei siti archeologici non sono meno avvincenti. Quella nota come *Cairo Toe*, proveniente dall'Egitto, era una parte del piede destro, alluce incluso, realizzata in legno e pelle e assemblata in modo da potersi piegare. Datata tra il 950 e il 750 a.C. si dice che appartenesse ad una donna, incapace di camminare a causa del diabete. Da allora la famiglia dei biomateriali è cresciuta a dismisura e, come prevedibile in quasi tutte le vicende umane, non sono mancate manifestazioni di scetticismo, censura e ostilità tra gli addetti ai lavori. Un caso emblematico è quello delle viti endossee autofilettanti, inventate dal Dott. Stefano Melchiade Tramonte (1921-2002), pioniere dell'implantologia. I lettori ne scopriranno i dettagli in questo libro, appartenente alla collana "Saggi, Scienze" di una casa editrice ben nota per la qualità dei cataloghi. Si presume che i chimici vi troveranno spunti validi anche per incrementare, ai fini delle loro ricerche, le relazioni con fisici, medici e ingegneri. Iniziando a sfogliarlo, magari

con un po' di fretta, ci si imbatte nella riproduzione di una tavola tratta da *Gulliver Travels* di Jonathan Swift, disegnata da Gordon Brown. Ci si chiederà allora che cosa c'entra Gulliver con i biomateriali e la risposta dell'A. è convincente. Ricordiamo che quando Gulliver si risvegliò sull'isola di Lilliput dopo il naufragio, si ritrovò legato da sottilissime cordicelle e, quando provò a districarsi, un esercito di omini alti una quindicina di centimetri gli scagliò addosso una pioggia di freccette che, pur senza far danni, lo fecero desistere dal provare a liberarsi. Ebbene, spiega Bellucci, quella situazione è analoga a quanto accade ai biomateriali allorché vengono impiantati nel corpo umano per riparare qualche guasto. Aggiunge che "il mondo inerte della materia e quello brulicante di vita nell'organismo umano" pare che non riescano ad intendersi, anche se c'è sempre la chimica di mezzo. Procedendo nella lettura, il libro stimola costantemente la curiosità ed è prevedibile che non lo si abbandoni facilmente e non venga tralasciato alcun capitolo, anche se ognuno è indipendente dagli altri. L'Autore, forte della sua esperienza di ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari" dell'Università di Modena e Reggio Emilia, ci porta, con ricchezza di informazioni, nell'esotico mondo dei biomateriali, distinguendo tra quelli tradizionali e innovativi, che ormai sono alla terza generazione. Ci spiega cosa s'intenda per biocompatibilità e bioattività, sottolineando come non sia stato facile mettersi d'accordo sui nomi fino alla *Consensus Development Conference* del marzo 1986. In nove densi capitoli ci parla di lenti impiantabili, biocompatibilità, materiali bioattivi, cellule "immortali", citotossicità, impianti dentali, osteointegrazione, protesi d'anca, silicone, acido ialuronico, collagene, ingegneria dei tessuti e cellule staminali. Seguono le conclusioni e una bibliografia essenziale ma curata. Leggendo le conclusioni diventiamo consapevoli che stiamo assistendo ad un cambio di paradigma in quella storia che tramite innesti, protesi e impianti ci ha restituito qualche funzionalità perduta. Oggi infatti c'è chi guarda anche al potenziamento funzionale e perfino al mito dell'eterna giovinezza. L'Autore ci spiega che questa resta un'illusione, perché il deterioramento dei sistemi con cui l'organismo assicura il *turn over* cellulare non si può evitare, e anche il novantenne che ha provveduto ad installare i ricambi e a riprogrammare le cellule staminali dovrà fare i conti con il tempo che passa.

Marco Taddia



## MARCELIN BERTHELOT: IL MONDO NON ERA NIENTE PRIMA CHE IO L'INVENTASSI. AUTOCELEBRAZIONE DI UN CHIMICO

*M. Berthelot è stato un chimico oltre che uomo politico. La sua opera si trova disseminata in innumerevoli pubblicazioni e in importanti monografie. Si è interessato anche di termochimica e di esplosivi e di storia della chimica. Scorrendo i suoi numerosissimi scritti si rimane colpiti dal continuo riferimento alle sue ricerche, alle sue scoperte, alle sue invenzioni.*

**P**ierre-Eugène Marcelin Berthelot (1827-1907), chimico organico e chimico-fisico fu anche uomo politico (Ministro dell'Istruzione pubblica nel 1886-87 e degli Esteri nel 1895). Innumerevoli sono stati gli onori che gli sono stati tributati: premi, medaglie, elezione in quasi tutte le società scientifiche europee [1]. Ha ricevuto un funerale di Stato ed è stato sepolto nel Pantheon assieme alla moglie, deceduta poche ore prima di lui.

È stato uno scrittore fecondo e inesauribile; oltre a una trentina di opere a carattere monografico

(spesso in più volumi) ha pubblicato, in tutta la sua lunga carriera, più di 1600 articoli [2] (molte volte però gli stessi articoli sono stati ripubblicati su riviste diverse).

Agli inizi della carriera si è interessato soprattutto di chimica organica: i lavori più importanti in questo campo hanno riguardato la preparazione dell'alcol etilico dall'etilene e la preparazione di una serie di



Pierre-Eugène Marcelin Berthelot (1827-1907)

idrocarburi tra cui l'acetilene. Il prof. Jean Jacques, allievo di Marcel Delépine (uno degli ultimi collaboratori di Berthelot) e quindi a conoscenza diretta di molti fatti e situazioni, così si è espresso nel suo libro [3] a proposito dell'illustre scienziato: *in tutti i campi a cui si è avvicinato, Berthelot sembra aver adottato come motto il verso estratto dal Faust (di Goethe) "Le monde n'était rien, avant que je l'invente"*.

Infatti, leggendo, ma anche solo scorrendo, i numerosissimi scritti di M. Berthelot si rimane colpiti dal continuo riferimento, quasi

un'autocelebrazione, alle sue ricerche, alle sue scoperte, alle sue invenzioni.

Per esempio, quasi ad ogni pagina del I volume della 3ª edizione del *Traité élémentaire de chimie organique*, scritto in collaborazione con Jungfleisch [4] si leggono autocitazioni di questo tipo (per questioni di spazio se ne riportano solo alcune):

• *Tutti questi carburi in definitiva risultano, come M.*





Berthelot ha dimostrato con esperienze dirette, dall'unione del carbonio con l'idrogeno

- L'acetilene, i suoi studi si devono principalmente a M. Berthelot che ha realizzato la sintesi, ha dimostrato le sue relazioni con l'etilene e con il formene (metano), ha riconosciuto che l'acetilene si forma dai suoi elementi con un assorbimento di calore considerevole
- M. Berthelot ha effettuato la sintesi dell'etilene dall'acetilene e dal formene; nello stesso tempo ha realizzato la sintesi dell'alcol, degli idracidi, dell'aldeide e dell'acido acetico per mezzo dell'etilene
- La sintesi del naftalene è stata condotta metodicamente da M. Berthelot. L'acenaftene è stato scoperto e studiato da M. Berthelot; il fluorene è stato scoperto da M. Berthelot
- La sintesi dell'alcol etilico è stata fatta nel 1854 da M. Berthelot; la sintesi dell'alcol metilico è stata realizzata nel 1857 da M. Berthelot; l'alcol isopropilico è stato scoperto nel 1855 da M. Berthelot.

Le autocitazioni proseguono, più o meno con la stessa frequenza, anche nel secondo volume. Nella prefazione del I volume dell'opera *Les carbures d'hydrogène* si legge [5]:

[...] Mi sono permesso di aggiungere che lo studio dei carburi d'idrogeno, riportato in questa pubblicazione, non rappresenta che una piccola porzione della mia opera scientifica. Per fornire un'idea più completa converrà aggiungere i miei lavori sulla sintesi dei corpi grassi naturali, la scoperta degli alcoli poliatomici, della glicerina e dei composti zuccherini e delle loro combinazioni [...] Ricordo ancora la mia esposizione dei metodi generali della sintesi progressiva in chimica organica [...] Citerò anche i miei studi sulle materie esplosive e sulle loro teorie, sulla fissazione dell'azoto per azione dell'effluvio elettrico e dei microbi della terra vegetale; i miei lavori sulla Meccanica chimica, sugli equilibri delle reazioni eterie e i miei lunghi studi sperimentali e teorici in termochimica. Parlerò qui solo per ricordare le mie opere sulle origini e sulla storia della chimica [...].

Berthelot pubblicava a getto continuo sugli argomenti più diversi per cui a un certo punto intervenne l'Accademia che aveva stabilito, per regolamento, il numero di articoli (e il numero di pagine) che ogni *savant* poteva pubblicare ogni anno sui *Comptes*

*Rendus*. Berthelot è subito insorto contro la "severità ingiusta del regolamento" con una indignata lettera a J.B. Dumas, allora Segretario permanente dell'Accademia [3].

*Illustre Maestro e caro collega, il Segretario per le Scienze Matematiche ieri mi ha fatto sapere, in termini sommari che mi hanno sorpreso e fatto dispiacere, che i lavori che ho presentato all'Accademia cadranno ormai sotto i colpi di un regolamento che non permetterà più la pubblicazione, essendo esaurito il numero totale di pagine accordate annualmente ai membri dell'Accademia [...] Non tocca a me apprezzare il merito dei lavori che sto conducendo in questo momento, ma nessuno, credo, contesterà l'importanza dei problemi che vi sono trattati, problemi che sono affrontati attualmente anche da altri scienziati, non solo in Francia [...]. La parola mi sarà dunque ritirata, proprio nel momento in cui si sviluppa il movimento scientifico che io ho sollevato? [...]*

A seguito del regolamento dell'Accademia, per un po' Berthelot diradò i suoi articoli sui *Comptes Rendus*, continuando però a pubblicare sugli *Annales*. Dopo qualche anno, diventato Segretario permanente, nessuno osò più fermarlo e le pubblicazioni su entrambe le riviste si succedettero senza sosta. Si è interessato per circa mezzo secolo anche di termochimica, ottenendo con le sue ricerche molti dati sperimentali. Più discusse sono state le sue idee teoriche in questo campo, in particolare quella che predice come più stabile il prodotto che si forma con maggiore produzione di calore (il principio del lavoro massimo) [6].

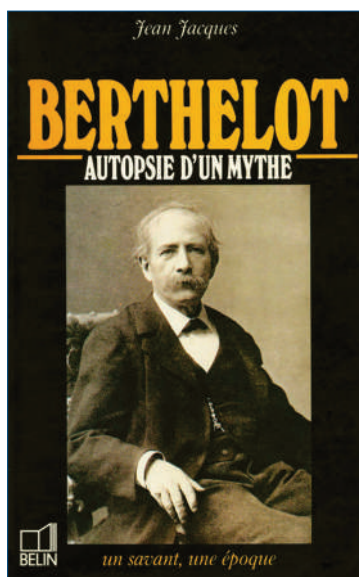
Le sue teorie termochimiche sono raccolte nell'opera *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (1879) in due volumi, di complessive 1300 pagine. Quando Berthelot pubblicò questo primo bilancio delle sue ricerche termochimiche, erano già note le memorie fondamentali di J.W. Gibbs sulla termodinamica, P.A. Favre aveva da tempo dimostrato l'endotermicità di numerose reazioni, H. Saint-Claire Deville aveva mostrato che ad alta temperatura si può avere la dissociazione spontanea ed endotermica di composti la cui formazione, a temperatura ambiente, è esotermica e spontanea [6]. Berthelot avrebbe quindi potuto rendersi ben conto

che il suo modello non possedeva la generalità che gli aveva attribuito, tuttavia perseverò nelle sue idee, combattendo lungamente anche la nuova teoria atomica, non senza conseguenze negative, data la sua alta posizione ufficiale, in larghi settori dell'insegnamento, della ricerca e dell'industria. Questo atteggiamento è stato più volte criticato [3], addirittura anche da illustri colleghi (i due premi Nobel, Paul Sabatier e Victor Grignard) [7].

Berthelot ha passato trent'anni della sua vita a illustrare e difendere il suo modello. I rapidi progressi della termodinamica l'obbligarono ad adottare posizioni contraddette dall'esperienza, a fare delle distinzioni arbitrarie e dei ragionamenti sovente lunghi e poco logici, a trovare delle scappatoie. A proposito del suo perdurante rifiuto ad accettare la nuova teoria atomica, rifiuto condiviso anche dai suoi collaboratori, Jacques [3] racconta che in occasione di un concorso presso l'École de Pharmacie i candidati (tra cui M. Delépine) si guardarono bene dal redigere i loro elaborati utilizzando le nuove masse atomiche per non indisporre Jungfleisch, presidente della commissione e fedele collaboratore di Berthelot.

Come molti scienziati del XIX secolo, Berthelot ha sostenuto roventi polemiche con i suoi contemporanei (Pasteur, Favre, Duhem, Dumas e altri). Soprattutto con il chimico fisico danese Hans Peter Julius Thomsen (1826-1909), uno dei maggiori cultori della termochimica [8]. La polemica fu feroce e durò anni, non solo sull'esattezza di alcuni dati o sulla bontà della strumentazione impiegata ma anche su chi fosse stato il primo a porre le fondamenta della termochimica.

Il fisico Pierre Duhem (1861-1916) è stato uno dei pochi scienziati francesi che ha osato combattere - fin da giovanissimo - le idee di Berthelot. L'ha fatto con vigore, talento e ironia, ma non senza conseguenze per lui e per la sua carriera. Infatti Duhem subì continuamente l'ostracismo del mondo accademico e rimase sempre relegato in università di provincia. Secondo Duhem, la posizione occupata da Berthelot e l'influenza da lui esercitata hanno notevolmente e lungamente rallentato in Francia lo



sviluppo della termodinamica e della chimica fisica [9, 10].

Duhem, ha osato - nella sua tesi dottorale del 1884 - contraddire le conclusioni a cui portava il "principio del lavoro massimo" di Berthelot. Caso unico per quei tempi (Duhem era l'allievo più brillante del corso), la tesi fu rifiutata [3].

Un esempio di quello che Duhem pensava di Berthelot è riportato in una lettera del 16 gennaio 1893, indirizzata al fisico cecoslovacco F. Wald al quale il *Journal de physique* aveva rifiutato la pubblicazione di una memoria che contraddiceva la meccanica chimica di Berthelot [3]:

*Monsieur, senza dubbio voi non ignorate perché M. Berthelot è così potente nella scienza francese e che non è permesso contestare il Principio del lavoro massimo. Ora la redazione del Journal du Physique mi dichiara [...] che non può pubblicare il vostro lavoro; io non so veramente dove indirizzarvi: un giornale scientifico indipendente da Berthelot è introvabile in Francia.*

Nel 1870, dopo la disfatta di Sedan, Berthelot divenne presidente di un comitato scientifico per la difesa di Parigi. È in questa occasione che iniziò ad interessarsi anche di esplosivi (*Sur la force de la poudre et des matières explosives*, Gauthier-Villars, Parigi, 1872).

Si è interessato a lungo anche di storia della chimica pubblicando ponderosi volumi sull'alchimia, sugli alchimisti greci e sulla chimica del Medioevo. In quest'ultima pubblicazione ha trattato anche gli alchimisti arabi ricevendo alcune critiche per citazioni e interpretazioni errate [11] in quanto, non conoscendo l'arabo, si era affidato per la traduzione delle fonti a un professore che conosceva l'arabo ma non la chimica!

Berthelot è stato, soprattutto in patria, ultra osannato tuttavia, ancora in vita, si sono talvolta levate voci dissonanti sui suoi reali meriti che però non hanno avuto successo nell'intaccare la sua immagine.

Interessante è la polemica sulla sintesi dell'alcol etilico [12] che, solitamente, viene presentata come



una delle scoperte più gloriose di Berthelot ma anche una delle più contestate per quanto riguarda l'originalità.

Berthelot nel 1889 è tornato sulla sintesi dell'alcol etilico [13], da lui condotta partendo dall'etilene nel 1855, in quanto risentito per le dicerie che circolavano da tempo in Francia che attribuivano la prima sintesi a Faraday [14] e a Hennell [15, 16]. Secondo Berthelot si trattava di una vera e propria leggenda e, nel suo intervento, ha rivendicato con forza la priorità della sintesi. Il suo articolo di protesta [13] è stato però contestato, quasi paragrafo per paragrafo, da L. Naudin in due note pubblicate sul *Moniteur Scientifique* del Dr. Quesneville [17, 18].

Naudin fa notare che già nel 1855 Thenard [19], commissario insieme a Dumas e Balard, nel giudicare il lavoro di Berthelot, si era espresso a favore di Faraday e Hennell.

Un altro caso interessante anche se poco conosciuto riguarda la sintesi dell'acetilene del 1862 [20]. Risulterebbe che Berthelot sia stato preceduto da un professore di Marsiglia, Marcel Morren che nel 1859 aveva condotto un'esperienza molto simile [21]. La coincidenza era stata fatta subito notare da J.B. Dumas, diventato Presidente dell'Accademia, ma Berthelot è subito insorto reclamando, con veemenza, la priorità della sua scoperta [22]. C'è da dire che Morren doveva essere un uomo molto mite perché non ha mai alzato il tono della polemica.

Tutti i pretesti erano buoni per il *Moniteur Scientifique* per attaccare il celebre chimico al fine di restituire a ciascuno i meriti che gli appartenevano. Nel 1903, l'elettrochimico Danneel [23] commenta negativamente un articolo in cui Berthelot [24] aveva annunciato una nuova relazione generale tra le forze elettromotrici delle dissoluzioni saline:

*Ho letto con profondo rimpianto la nota di M. Berthelot, non solo per lui ma anche per l'Accademia delle Scienze che permettendo questa pubblicazione sembra aver considerato come nuova la "scoperta" di Berthelot. In realtà la "nuova" legge di Berthelot è stata formulata da Nernst almeno 15 anni prima ed è stata studiata da tutti gli elettrochimici nel primo semestre di studi.*

Non molto tenero è anche il giudizio conclusivo di W. Ostwald [25]:

*[...] Dopo la morte di Dumas, Berthelot ha esercitato negli ultimi vent'anni lo stesso potere assoluto, rappresentando, senza dubbio, ancor oggi, un ostacolo all'attività scientifica. Il ritardo dei francesi in chimica è il risultato dell'orientamento dispotico e reazionario che è stato influenzato da Berthelot.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.A. Aschdown, *J. Chem. Ed.*, 1927, **4**(10), 1217.
- [2] É. Jungfleisch, *Bull. Soc. Chim. France*, 1913, **13**, 1.
- [3] J. Jacques, Berthelot, *Autopsie d'un mythe*, Belin, Parigi, 1987.
- [4] M. Berthelot, E. Jungfleisch, *Traité élémentaire de chimie organique*, Vol. I e II, 3<sup>a</sup> Ed., Dunod, Parigi, 1886.
- [5] M. Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, Vol. I, Gauthier-Villars, Parigi, 1901.
- [6] P. Cardillo, *Affinità e Calore - Origini e sviluppo della termochimica*, Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Mil., 2000.
- [7] M.J. Nye, *Ann. Science*, 1981, **38**(5), 585.
- [8] H. Kragh, *Brit. J. Hist. Sci.*, 1984, **17**, 255.
- [9] L. Medard, H. Tachore, *Histoire de la thermochimie*, Université de Provence, 1994.
- [10] P. Duhem, *Mon. Scientifique*, febbraio 1903, p. 81
- [11] E.T. Holmyhard, *Isis*, 1924, **6**(4), 479.
- [12] M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 1855, **43**, 385.
- [13] M. Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1889, **128**, 862.
- [14] M. Faraday, *Phil. Trans.*, 1825, **95**, 440.
- [15] H. Hennell, *Phil. Trans.*, 1826, **116**, 240.
- [16] H. Hennell, *Phil. Trans.*, 1828, **118**, 365.
- [17] L. Naudin, *Mon. Scientifique*, gennaio 1904, p. 5.
- [18] L. Naudin, *Mon. Scientifique*, ottobre 1912, p. 637.
- [19] Rapport sur un mémoire de M. Berthelot ayant pour titre "De la reproduction de l'alcool par le carbure d'hydrogène", *C.R. Acad. Sci.*, 1855, **49**, 222.
- [20] M. Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1862, **54**, 640.
- [21] M. Morren, *C.R. Acad. Sci.*, 1859, **48**, 342.
- [22] M. Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1852, **55**, 136.
- [23] M.H. Danneel, *Mon. Scientifique*, maggio 1903, p. 305.
- [24] M. Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1903, **86**, 413.
- [25] W. Ostwald, *Les grands hommes*, Flammarion, Parigi, 1912.



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

## FRAGILI A MODO LORO. LE AMPOLLE BOLOGNESI, DALLE ACCADEMIE DEL '700 ALLE METAFORE BELLICHE

*A metà del Settecento, un tipo di ampolle in vetro, altrimenti note come fiale filosofiche o bottiglie di Bologna, di forma simile ai Florence Flask, polarizzarono l'attenzione dei fisici per il loro inusuale comportamento meccanico. Apparentemente infrangibili se colpite all'esterno, andavano in frantumi introducendo un granello di selce all'interno. Ecco la loro storia e gli inattesi raffronti con l'attualità.*

**D**i recente, proprio su queste pagine, si è parlato delle cosiddette “gocce del Principe Rupert”, una curiosità vetraria del Settecento che gli odierni scienziati dei materiali studiano tuttora per capire i fenomeni di non equilibrio. Dopo averne raccontato la storia, l'articolo riportava una breve rassegna delle ricerche recenti a testimonianza del perdurante interesse per tali oggetti [1]. Con le “gocce” hanno molto in comune altre curiosità dello stesso periodo, come ad esempio le ampolle (dette anche fiale, caraffe o bottiglie) di Bologna, da noi meno note, benché oltreoceano il dizionario americano Merriam-Webster non manchi di occuparsene (<https://www.merriam-webster.com/dictionary/Bologna%20flask>).

Esso infatti accosta il termine “Bologna” non solo alla mortadella, vanto della gastronomia locale e alla Pietra (baritina), che ha la proprietà di diventare fosforescente quando viene trattata con carbone rovente, ma anche ad un tipo di fiale in vetro non sottoposto a ricottura che va in

pezzi quando subisce un graffio interno. A partire dalla scoperta, forse fortuita, le bottiglie furono oggetto per più di due secoli di dibattiti accademici, articoli di enciclopedie [2], dotti scambi epistolari, giochi di prestigio (le bottiglie del Diavolo [3]) per approdare agli odierni laboratori didattici ([https://physics.montana.edu/demonstrations/video/1\\_mechanics/demos/bolognabottle.html](https://physics.montana.edu/demonstrations/video/1_mechanics/demos/bolognabottle.html)). Oggi, oltre ad interessare a scopo ricreativo, se

ne parla in ottimi video (<https://www.youtube.com/watch?v=DAmNmWpxo8Q>), alcuni dei quali forniscono spiegazioni del fenomeno fisico (<https://www.cmog.org/article/annealing-glass>). Un cenno a parte riguarda la riscoperta di metafore belliche, che la guerra in Ucraina ha reso purtroppo attuali, e di cui si parlerà più avanti.

### La storia

Tra i primi ad interessarsi scientificamente delle ampolle, troviamo Giovanni Lodovico Bianconi (Bologna, 1717 - Perugia, 1781) (Fig. 1), il quale dedicò alle “ca-

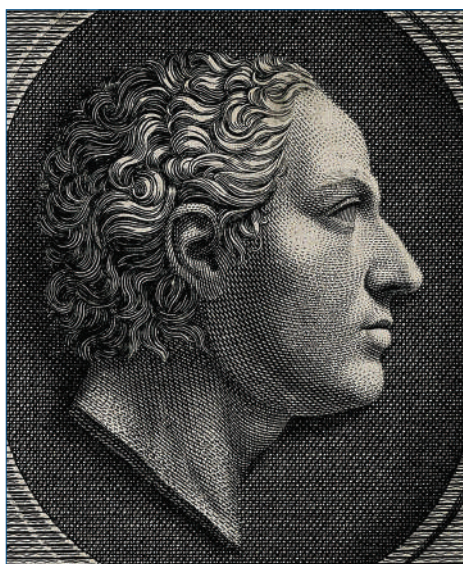


Fig. 1 - Giovanni Lodovico Bianconi (1717-1781)



raffe” la prima delle due lettere pubblicate nel 1746 e indirizzate al Marchese Scipione Maffei, definito “Condottiere d’armi della Repubblica di Venezia e Gentiluomo di Camera del Re di Sardegna” [4]. La lettera s’intitola “Delle caraffe di vetro che scopiano al cadervi dentro di alcune picciole materie, e di altri vetri curiosi”. La seconda lettera si occupa invece della “Diversa velocità del suono”. Qualche anno dopo (1749) si parla di questi oggetti anche in una lettera di Jacopo Belgrado, gesuita, matematico e filosofo naturale, allo stesso Maffei. Il Belgrado scrive di “sfere di vetro che si frantumano con gran fragore” [5] ([https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2016\\_5\\_56\\_ca.pdf](https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2016_5_56_ca.pdf)). Ma tornando al Bianconi ci sono notizie che lo riguardano in una biografia di Ettore Bonora [6] alla quale si rimanda. Un anno dopo la laurea in filosofia e medicina, conseguita nel 1741, venne iscritto fra i membri dell’Istituto delle Scienze e, per il suo valore, oltreché per le raccomandazioni del papa Benedetto XIV e di Laura Bassi, nel 1744 venne chiamato alla corte del langravio di Assia Darmstadt, principe vescovo di Augusta, in qualità di medico personale. Pur esercitando la professione medica in quella sede, continuò a svolgere ricerche scientifiche legate al passato bolognese e si pensa che la lettera sulle caraffe rientri in tale contesto.

Secondo il Bianconi, la scoperta delle ampolle bolognesi si deve al Canonico bolognese Gian Giacomo Amadei (1707 ca. - 1768). Notizie sul Canonico si possono trovare nel testo di Fantuzzi [7], il quale riporta anche l’elenco dei suoi scritti e lo presenta come il figliolo del più noto medico condotto e botanico Carlo Antonio. Compiuti gli studi di Filosofia e Teologia, Giacomo intraprese la carriera ecclesiastica ed ottenne nel 1727 il canonicato nella Collegiata di S. Maria Maggiore. Secondo Fantuzzi era “versatissimo” in molte scienze, botanico e numismatico.

Nella lettera di Bianconi si legge che la scoperta di Amadei fu accidentale in quanto egli osservò

che una grossa e robusta “caraffa”, rifiutata dai vetrai perché malriuscita, era scoppiata gettandovi all’interno alcuni frammenti di vetro. Incuriosito dal fenomeno, il Canonico cominciò a studiarlo e ne mise al corrente altri, tra cui il Marsili e gli accademici dell’Istituto bolognese delle Scienze [4]. È interessante a questo punto richiamare le ricerche ivi compiute e di cui si è parlato altrove [8]. Il primo a interessarsene fu il fisico Paolo Battista Balbi (1722-1773), già aiutante di Domenico Galeazzi, professore di fisica sperimentale all’Istituto delle Scienze. Da uno scritto del 1745 risulta che Balbi fece costruire numerose bottigliette (o ampolle) per mostrarle agli accademici, descrivendo poi i tipi di fratture che si producevano. Tommaso Laghi (1709-1764), noto per i suoi studi sui gas e sulla respirazione degli animali, riprese l’argomento. Avanzò l’ipotesi che fosse l’elettricità contenuta nel vetro ad aggregare prima e ad allontanarne poi le varie parti.

A sentire lo stesso Bianconi, doveva esserci veramente un grande interesse per le ampolle nei circoli culturali bolognesi. Riferisce che quando si recava in casa della Signora Laura Bassi-Verati trovava almeno sei o sette persone raccolte attorno a un tavolo, sul quale c’erano diverse “caraffe” in parte rotte e in parte da rompersi, allo scopo di indagare sul loro comportamento [4]. La Bassi (Bo-

logna, 1711-1778) era docente di Filosofia naturale e di Fisica sperimentale e si dice che sia stata la prima donna al mondo a salire su una cattedra universitaria (<https://www.archividellascienza.org/it/storia/item/laura-bassi>).

La lettera di Bianconi si dilunga sulle possibili interpretazioni, nonché sulle analogie con le lacrime bataviche ed è corredata da una tavola illustrativa (Fig. 2).

Più o meno nello stesso periodo in cui nell’Accademia Bolognese si riferivano i risultati degli esperimenti sulle ampolle, si cominciò a parlarne anche a Londra, alla Royal Society. Si registra a tale proposito una

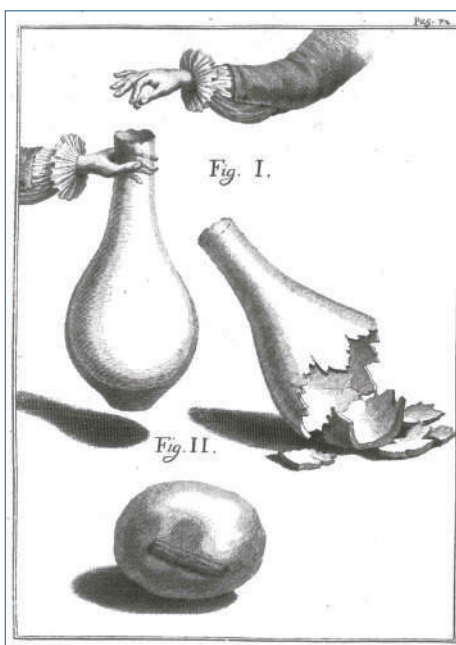


Fig. 2 - Ampolle di Bologna: tavola illustrativa dalla lettera di Bianconi a Maffei



Fig. 3 - Pianta di Bologna 1825

lettera che il Dott. Giuseppe Lorenzo Bruni, professore di anatomia a Torino dal 1750 fino alla morte avvenuta 1775, aveva indirizzato a Henry Baker Presidente della Royal Society a proposito delle *Bologna Bottles* [9]. La lettera fu pubblicata il 31 marzo 1745 e si apre con un curioso richiamo al seme di *Gramen Tremulum* che lo stesso Baker gli aveva inviato in precedenza, indicativo di un rapporto epistolare non estemporaneo. Descrivendo le bottiglie bolognesi, il Bruni le paragonava, come forma, ai *Florence Flask* (palloncini fiorentini utilizzati come vetreria da laboratorio), la cui capacità era circa 3/4 di pinta (ca. 320 ml). Se cadevano dall'altezza di circa 1,5 m su un pavimento di mattoni non si rompevano, mentre se si lasciava cadere al loro interno un minuscolo frammento di selce di circa 700 mg andavano in mille pezzi. Venivano preparate per soffiatura, lasciandole raffreddare subito all'aria senza ricottura. Il Bruni aveva ripetuto l'esperimento introducendo frammenti di altri materiali e ne riferisce al Baker i risultati, promettendo al medesimo interlocutore di spedirgli, alla prima occasione, qualcuna di queste bottiglie [9]. Sull'argomento la discussione riprese qualche mese dopo, citando anche gli esperimenti compiuti a Padova e ripetuti in Olanda da Jean Nicolas Sebastien Alla-

mand (1713-1787), il cui articolo, preceduto dalla tesi pubblicata a Padova nel 1743, era stato tradotto dal francese all'inglese [9a].

Riguardo a Bologna, si sa che nel 1754 a ridestare l'interesse per le ampolle fu un episodio avvenuto al Monte di Pietà. Il prefetto aveva fatto costruire dei vasetti di vetro per conservare i diamanti, vasetti che presto si rivelarono inadatti perché andavano in frantumi. Gregorio Casali studiò il caso e associò il comportamento dei vasetti da lui riprodotti a quello delle ampolle bolognesi [8].

È naturale chiedersi a questo punto se dopo aver suscitato tanto clamore in ambito accademico qualche vetreria cittadina non avesse pensato di sfruttare commercialmente le ampolle e metterle in vendita come souvenir della città. Si apprende dal Guidicini [10] che una vetreria si trovava nell'odierna Via Zamboni al n. 59 (N. 2526), all'epoca Strada San Donato, e che "fu concessa in privativa li 19 dicembre 1462 a Giovanni e fratelli, figli di Musotto Malvezzi, privilegio che fu confermato li 30 maggio 1473 da Sisto IV". Nel 1734 Clemente XII confermò il privilegio a favore di Fulvio Bentivogli, e nel 1792 il conte Filippo Bentivogli vendette al Senato il diritto di fabbricare, introdurre e vendere i vetri e cristalli in città. Le leggi posteriori al 1796 annullarono tutti i privilegi e, con questi, anche la privativa della fabbrica dei vetri. Una guida di Bologna, risalente al 1825, laddove descrive il Quartiere denominato di "Porta Piera" (Fig. 3), ricorda che nella zona sopraindicata c'era una "fornace di vetri e cristalli" e che questa era "assai ben guarnita, e quivi soglionsi vendere le boccie bolognesi ben note ai fisici" [11]. Nell'Ottocento, tra coloro che si occuparono del-



Fig. 4 - Michael Faraday mentre tiene una Christmas Lecture alla Royal Institution



le ampolle (o fiale) bolognesi ci fu anche Faraday, che ne parlò nel 1859 in una delle sue lezioni sulle “Forze della Materia”, tenute presso la Royal Institution di Gran Bretagna durante le vacanze di Natale del 1859-60 [12] (Fig. 4). Compì un esperimento dimostrativo e ne riprodusse un’immagine nel testo dato alle stampe (Fig. 5).

Venendo ai nostri giorni, circa un anno fa, sul giornale online *Small Wars*, è comparso un articolo a firma Michael J. Mooney dal titolo non facilmente interpretabile: “Ukraine is not a Bologna Flask” (<https://smallwarsjournal.com/jrnl/art/ukraine-not-bologna-flask>). L’insolito raffronto ritornava anche altrove, come nell’articolo firmato da Jim Holmes e pubblicato nei *Proceedings* del U.S. Naval Institute, con il titolo “What Would Clausewitz Say about Putin’s War on Ukraine?” (<https://www.usni.org/magazines/proceedings/2022/march/what->

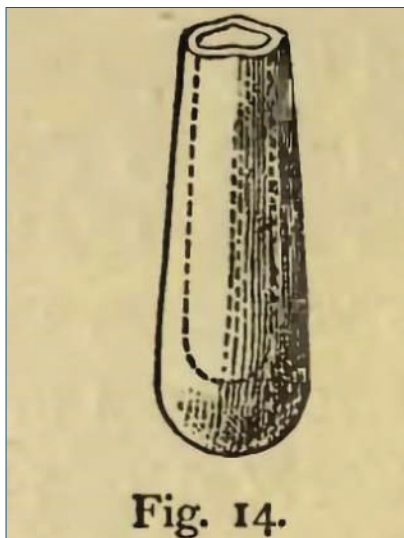


Fig. 5 - Fiala di Bologna da “Forces of Matter” di Faraday

**would-clausewitz-say-about-putins-war-ukraine**). Per capirci qualcosa, serve un passo indietro e occorre ricordare che il generale e scrittore militare Carl von Clausewitz (Burg 1780 - Breslavia 1831), noto per il trattato teorico *Della guerra* (postumo, 3 vol., 1832-34), aveva citato proprio le “nostre” bottiglie. Scriveva Clausewitz a proposito dello stratega ‘ideale’: «Deve indovinare [...] se il primo shock della battaglia rafforzerà la risolutezza del nemico e irrigidirà la sua resistenza, o se, come una boccetta di Bologna, si frantumerà non appena la sua superficie sarà graffiata». I due ar-

ticoli richiamavano in sostanza Von Clausewitz, il quale presentava due possibili reazioni del nemico all’attacco che veniva sferrato. Poiché l’Ucraina resisteva all’attacco russo e, come facevano le ampolle bolognesi, non aveva ceduto al primo graffio dall’interno, ecco spiegato quel titolo enigmatico.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Taddia, *La Chimica e l’Industria*, 2023, 7(2), 64.
- [2] A.J. Cooley, *A Cyclopaedia of Six Thousand Practical Receipts, and Collateral Information...*, 1854, Appleton, New York, p. 124.
- [3] A. Iafrate, *Rev. Hist. Relig.*, 2017, 3, <https://journals.openedition.org/rhr/8752?lang=en>
- [4] G.L. Bianconi, *Due Lettere di Fisica al Signor Marchese Scipione Maffei*, Simone Occhi, Venezia, 1746, pp. 1-72.
- [5] J. Belgradi (Jacobi), *Ad virum eruditiss. Scipionem Maphejum epistolae IV de rebus physicis et antiquis monumentis sub retina recens inventis, Venetiis, Jo. Baptiste Pasquali*, 1749, pp. 1-12, <https://journals.openedition.org/rhr/8752?lang=en>
- [6] E. Bonora, “Bianconi, Giovanni Lodovico”, *Dizionario Biografico degli Italiani*, Vol. 10, 1968.
- [7] G. Fantuzzi, *Amadei Giovan Giacomo*, in *Notizie degli Scrittori Bolognesi*, Tomo I, Stamperia Tommaso D’Aquino, Bologna, 1781, pp. 197-198.
- [8] M. Taddia, *Strenna Storica Bolognese*, 2009, 59, 393.
- [9] J.L. Bruni, *Phil. Trans.*, 1745, 43(745), 272, pubblicato 31/03/1745 <https://doi.org/10.1098/rstl.1744.0059>. Online 01/01/1997, <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1744.0059>; [9a] S.N., *Concerning Bologna Bottles... Parte II*, in John Martyn, *Phil. Trans. (Abridged)*, 1756, 10, 1343.
- [10] G. Guidicini, *Cose Notabili della Città di Bologna*, Vol. II, Monti, Bologna, 1869.
- [11] G. Bianconi, *Guida del forestiere per la città di Bologna e suoi sobborghi*, Francesco Cardinali, Bologna, 1825, p. 24.
- [12] M. Faraday, *A Course of Six Lectures on the Various Forces of Matter and their Relations to Each Others: Lecture II: Gravitation - Cohesion*, Second Ed., Richard Griffin, London, 1860, p. 31.



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

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

## Recenti sviluppi in sintesi peptidica

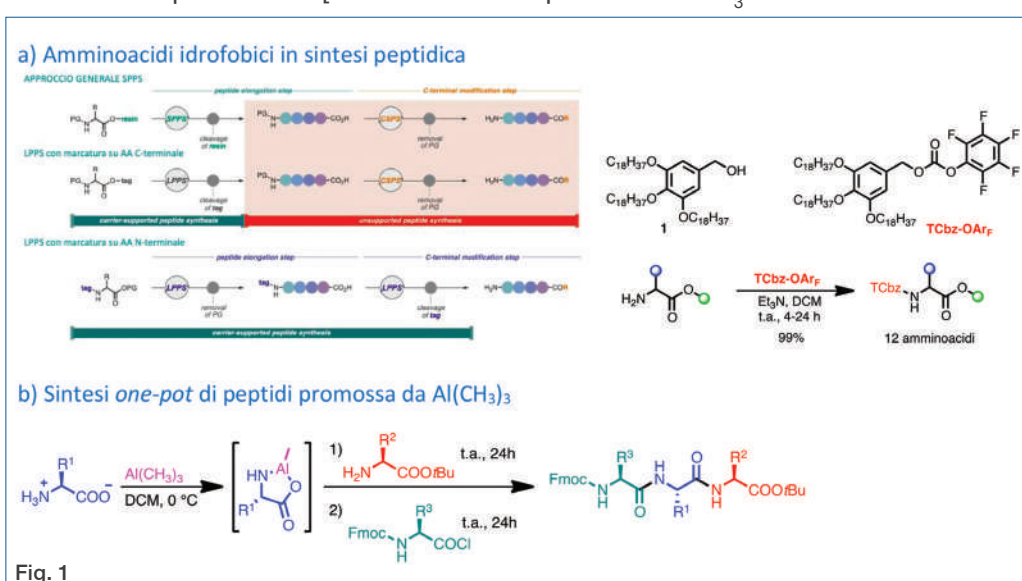
La preparazione di oligopeptidi opportunamente modificati per scopi terapeutici si basa principalmente sulla sintesi peptidica in soluzione (*Liquid-Phase Peptide Synthesis*, LPPS) o in fase solida (*Solid-Phase Peptide Synthesis*, SPPS) e, sebbene entrambe siano metodologie ben note e consolidate, ancora oggi continuano ad essere oggetto di numerosi studi al fine di rendere queste sintesi più efficienti, ecosostenibili e versatili. L'introduzione, ad esempio, di ausiliari idrofobici su amminoacidi C-terminali mediante l'impiego di alcoli benzilici caratterizzati da lunghe catene alifatiche (l'alcool **1**, Fig. 1a [H. Tamaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, **74**, 733]) permette di aumentare notevolmente la solubilità dei corrispondenti amminoacidi "marcati" nei comuni solventi organici (DCM, THF) e diminuirne, di conseguenza, la solubilità in solventi polari (metanolo). La sintesi di un peptide utilizzando tali amminoacidi può essere condotta in soluzione e la sua purificazione può essere effettuata mediante semplice cristallizzazione e filtrazione, unendo così i vantaggi di una LPPS e di una SPPS (Fig. 1a). Un limite di questo approccio sta nel fatto che se il gruppo carbossilico C-terminale di un peptide deve essere ulteriormente modificato, è necessario effettuare questo processo di funzionalizzazione in soluzione perdendo di fatto i vantaggi legati all'impiego di ausiliari idrofobici. Il gruppo di Sunazuka ha proposto un metodo complementare [T. Sunazuka, *Chem. Sci.*,

in presenza del gruppo idrofobico facilitandone la successiva purificazione (Fig. 1a). **TCbz-OAr<sub>F</sub>**, la cui sintesi è stata ottimizzata su scala di grammi (6 g, 99%), risulta essere un ottimo reattivo per la modifica di numerosi amminoacidi e può essere, inoltre, rimosso ortogonalmente rispetto ai convenzionali gruppi protettivi utilizzati nella chimica dei peptidi.

La possibilità di utilizzare amminoacidi senza gruppi protettivi è un altro aspetto molto studiato in sintesi peptidica, soprattutto in LPPS, tenendo presente gli ovvi vantaggi di non dover effettuare per ogni amminoacido introdotto il passaggio di protezione e rimozione del gruppo protettivo e conseguente purificazione. In questo contesto, una strategia molto efficace consiste nella formazione *in situ* di strutture cicliche a cinque termini ottenute per reazione tra amminoacidi con il gruppo  $\alpha$ -amminico e  $\alpha$ -carbossilico non protetto e specie elettrofile come il trimetilalluminio [H. Yamamoto, *Chem. Sci.*, 2023, DOI: [10.1039/d3sc00208j](https://doi.org/10.1039/d3sc00208j)]. Tali intermedi ciclici reagiscono facilmente con il gruppo amminico dell'amminoacido C-terminale per formare il legame peptidico senza la necessità di utilizzare un agente condensante (Fig. 1b). Tale procedura è stata applicata per la sintesi *one-pot* di un diverso numero di tripeptidi, ottenuti con ottime rese, così come per la sintesi di tetra e penta-peptidi, mediante addizione successiva di amminoacidi non protetti e  $\text{AlMe}_3$ .

2023, DOI: [10.1039/d3sc01432k](https://doi.org/10.1039/d3sc01432k)], nel quale l'ausiliario idrofobico è rappresentato dal carbonato **TCbz-OAr<sub>F</sub>** (Fig. 1a), il quale viene inserito in un amminoacido mediante formazione di un legame carbammico con il suo gruppo amminico.

In questo modo un'eventuale funzionalizzazione dell'amminoacido C-terminale del peptide può avvenire







### Steered molecular dynamics per lo studio della dissociazione di un ligando dal sito attivo

La tecnica di simulazione *Steered Molecular Dynamics* (SMD) è utilizzata nel campo del *drug design* per calcolare l'energia libera di legame ligando-proteina e per studiarne il processo di dissociazione. È una tecnica particolarmente adatta a spiegare come substrati e prodotti entrano ed escono dal sito attivo di un enzima e per prevedere nuovi meccanismi di interazioni farmaco-ligando. Inoltre, è possibile calcolare i parametri cinetici della dissociazione ligando-proteina [P. Do, *J. Chem. Inf. Model.*, 2018, DOI: [10.1021/acs.jcim.8b00261](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.8b00261)] e sfruttare l'equazione di Jarzynski per stimare, a livello quantitativo, la differenza di energia libera tra i due stati.

Per simulare il processo di dissociazione dal sito attivo, la SMD applica un vettore forza  $F = k(\Delta x - vt)$  (dove  $v$  è la velocità di *pulling*,  $\Delta x$  è lo spostamento degli atomi rispetto alla posizione iniziale e  $k$  è la costante di forza) al ligando, mantenendo la proteina ferma. Alla fine della dinamica i risultati evidenziano la distribuzione della forza nei diversi stati del processo di dissociazione ed il valore della  $F_{max}$ , o forza di rottura (forza massima dello stato di trazione) può essere confrontato con l'affinità di legame. Allontanare dal sito di legame molecole attive dovrebbe comportare forze di rottura superiori a quelle osservate per composti inattivi ed è possibile fare un 'ranking' di affinità tra diverse molecole sulla base dei valori di  $F_{max}$ .

I risultati della SMD dipendono ovviamente dalla scelta della direzione lungo la quale il ligando viene tirato e fatto uscire dalla tasca. Da un lato sono possibili diversi percorsi, dall'altro non sempre

la direzione seguita del modello coincide con il percorso sperimentale.

Per decidere la direzione della forza esistono due tipologie di approcci SMD: uni-direzionale o multi-direzionale. Nel metodo multi-direzionale dell'accelerazione casuale RAMD [S.K. Lüdemann, *J. Mol. Biol.*, 2000, DOI: [10.1006/jmbi.2000.4154](https://doi.org/10.1006/jmbi.2000.4154)] viene applicata una forza sul ligando con direzione casuale e, in base allo spostamento del ligando in un certo periodo di tempo, la direzione può essere o non essere aggiornata. Questo processo continua fino a quando il ligando non viene rilasciato dal recettore.

In questo lavoro [N.L. Nguyen, *J. Chem. Theory Comput.*, 2022, DOI: [10.1021/acs.jctc.1c01158](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c01158)] gli autori propongono un nuovo metodo per la determinazione dei percorsi multidirezionali. La direzione della forza viene determinata da una semplice funzione di *score* che minimizza l'interazione recettore-ligando (di tipo van der Waals ed elettrostatica) e per la minimizzazione dell'energia viene utilizzato un algoritmo di ottimizzazione chiamato evoluzione differenziale (DE, Fig. 2). La simulazione è divisa in brevi intervalli e per ogni intervallo la direzione uni-direzionale è identificata dall'algoritmo DE che orienta in modo ottimale il ligando spostandolo dal punto  $i$  al punto  $i + 1$  con un percorso a zigzag.

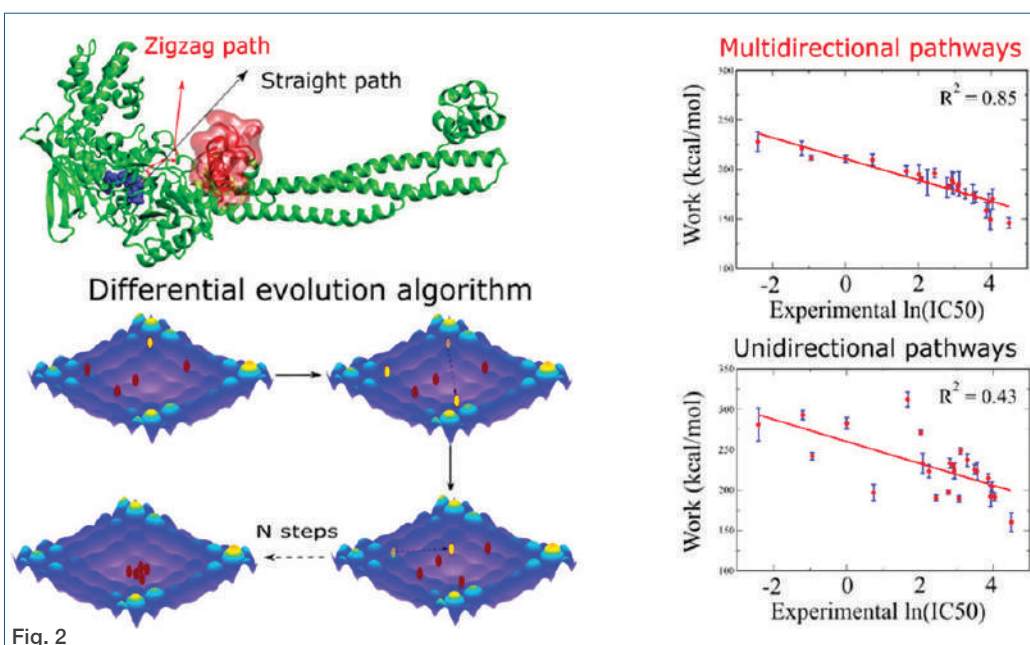


Fig. 2



Claudio Della Volpe  
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA  
claudio.dellavolpe@unitn.it

## LEOPARDI E LE ARMI CHIMICHE

**N**onostante una convenzione internazionale (di cui celebriamo in questo numero il trentennale della firma a Parigi, mentre l'entrata in vigore è stata solo il 29 aprile 1997) ne vieti utilizzo e stoccaggio, le armi chimiche sono ancora una realtà.

È pur vero che ben 192 Paesi l'hanno ratificata (uno l'ha firmata ma non ratificata (Israele) e tre non l'hanno ancora firmata), dunque, il 98% della popolazione mondiale sarebbe sotto protezione, con il 99% delle armi chimiche dichiarate che sono state distrutte in modo verificabile. Tuttavia questo non basta ad assicurare l'effettiva interdizione delle armi chimiche. Ne circolano ancora e ogni tanto, dati i numerosissimi conflitti in corso (se ne contano 60 attualmente, non solo in Ucraina), si ha notizia dell'uso di armi vietate dalla convenzione.

La convenzione contro le armi chimiche è legata al fatto basilare che non ci si può fare guerra con molecole direttamente "velenose": è vero che non esistono armi intelligenti e, checché se ne scriva, gli "effetti collaterali" sono sempre insostenibili, ma con le molecole il controllo è addirittura impossibile. Come avviene con le armi nucleari anche con le armi chimiche non ci sono vincitori, c'è solo un ambiente inquinato e la morte che si diffonde in modo terribile fra tutti i partecipanti al conflitto.

Noi italiani dovremmo essere particolarmente suscettibili a questi argomenti date le esperienze storiche che abbiamo vissuto.



Durante la Seconda Guerra Mondiale l'**esplosione verificatasi nel porto di Bari** segnò con chiarezza gli effetti dirompenti di quelle armi, anche se la consapevolezza dei fatti accaduti non mi sembra molto diffusa, neanche fra noi chimici. Inoltre alla fine della Seconda Guerra Mondiale furono affondate nel Mediterraneo (e in altri mari) varie navi con sostanze che non si sapeva come gestire (e mi risulta siano ancora lì). Per fortuna questa logica perversa è stata abbandonata e oggi l'OPCW è dotata di una stupenda nave per

distruggere le armi chimiche in modo definitivo. Dopo la Seconda Guerra Mondiale le armi chimiche furono usate ripetutamente (probabilmente non ricordo tutto) nella guerra del Vietnam con effetti dirompenti sul territorio e sulle persone, nelle guerre del petrolio, negli scontri con i Palestinesi, nella guerra in Siria con un racconto e delle conseguenze di **cui abbiamo reso conto nel blog** ripetutamente (**qui** e **qui**). In Ucraina sembra di no, almeno non ancora.



Uno dei problemi è che il grande pubblico non coglie poi molta differenza fra le armi propriamente dette (molecole progettate per offendere o uccidere) e le innumerevoli sostanze inquinanti, alcune delle quali tragicamente usate e perversamente stabili una volta diffuse nell'atmosfera, nel mare e nella terra quasi sempre *prima* che se ne comprendesse la pericolosità.

Dalle "terribili 12" ai moderni PFAS la chimica del XX secolo ha abusato della libertà di sintesi non solo nel campo bellico, ma in tutti i campi e, dunque, la lotta contro l'uso delle armi chimiche *deve* fare il paio con la coscienza che anche le sostanze chimiche reputate utili possono presentare problemi enormi e tossicità inattese e che perfino sostanze utilissime come il biossido di carbonio possono diventare pericolose per la nostra sopravvivenza come specie, se usate senza criterio (il GW insegna).

Decisamente, le molecole di guerra sono assurde, ma perfino quelle di pace, quelle usate nelle attività più comuni e insospettabili, devono sempre essere usate con un grano di sale; la chimica ha scritto un autore è "bella e potente" e le molecole sono grandi amiche ma anche potenti avversarie.

La Natura come diceva il poeta di Recanati è "matrigna". Il mondo non è creato a misura d'uomo, è regolato da leggi necessarie a cui tutti i viventi devono sottostare, per cui la Natura non agisce né per il bene né per il male degli uomini, è completamente indifferente al loro destino. L'islandese



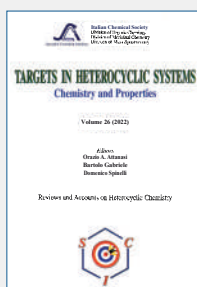
di Leopardi che si chiede quale sia il senso della vita si sente rispondere con bellissima parafrasi che *l'universo è un circuito di creazione e distruzione*, e nel suo attuarsi non si preoccupa del turbamento a cui sono sottoposte le sue creature.

Questo a noi chimici dovrebbe dire parecchio: le molecole che scopriamo o inventiamo hanno *senso solo se entrano nel circuito della Natura e ne possono essere gestite*; tutte le altre sono solo pericolose come le armi chimiche o come quelle molecole che la natura stessa ha "rinunciato" a sintetizzare e che non rientrano nei cicli naturali.

## 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.

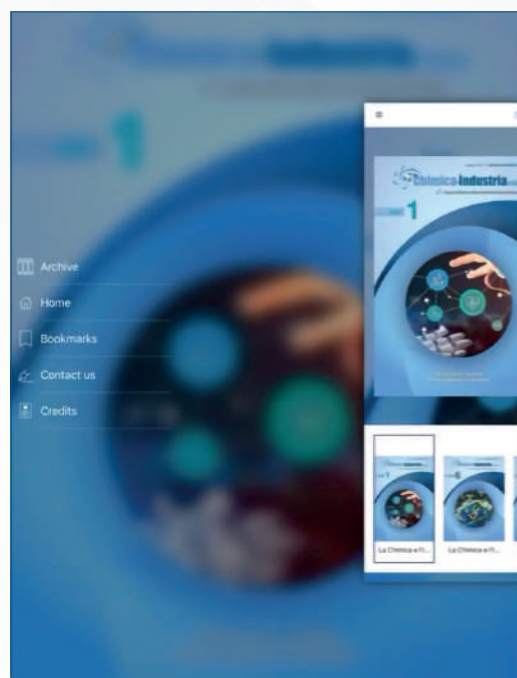
I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- 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)**



# SCARICA LA APP!!

Leggi la rivista  
sul telefonino e sui tuoi dispositivi.

È gratuita!  
Disponibile per sistemi Android e iOS.



## MODELLAZIONE COMPUTAZIONALE DI BATTERIE: PROCESSI PRODUTTIVI E FUNZIONAMENTO

### Introduzione

La sfida industriale alla ricerca di sistemi sostenibili di produzione, trasmissione e stoccaggio di energia è in vista da molti anni, ma mai come nel presente l'immediatezza dei rischi del *business-as-usual* hanno portato ad una tale accelerazione alla ricerca industriale e accademica. Nell'ambito dello stoccaggio di energia, soprattutto grazie alla grande spinta del comparto automotive, la tecnologia chiaramente protagonista è quella delle batterie a ioni di litio, per densità di energia e prestazioni. Il veloce ciclo di innovazione imposto dalla necessità della transizione industriale (soprattutto nel contesto europeo) richiede continue interazioni nella progettazione di nuove batterie ed alti costi di sperimentazione: ancora più che in altri campi, quindi, l'aiuto della modellazione computazionale al computer può rivelarsi di aiuto.

In questo articolo vogliamo, discutendo tre esempi, dare una breve panoramica di come sia possibile creare repliche digitali dei processi di produzione delle batterie a ioni di litio e prevedere l'effetto che le scelte di produzione hanno sulle prestazioni durante il loro esercizio.

Tramite modelli computazionali basati sulla fluidodinamica computazionale, aiutati da tecniche di ottimizzazione basate sui più recenti algoritmi di machine learning, è possibile generare *digital-twin* del ciclo vita delle batterie, che siano da supporto ad una progettazione più efficace e con minori costi.

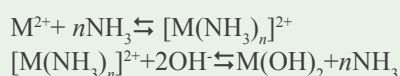
### La produzione di materiali per batterie

Le batterie a ioni di litio sono ampiamente utilizzate in diversi campi applicativi. Di conseguenza, la ricerca scientifica si è sviluppata enormemente per ottimizzare alcune delle proprietà delle batterie come capacità, densità di energia e durata del ciclo di vita. Tali caratteristiche dipendono anche dalle proprietà fisiche e morfologiche dei materiali utilizzati per assemblare le celle. Ciò comporta la necessità di effettuare costose campagne sperimentali per trovare le giuste

condizioni, in modo da ottenere le proprietà desiderate. Per ridurre al minimo queste campagne sperimentali risulta utile affidarsi a modelli computazionali che possono restituire gli stessi risultati che si ottengono dalle prove sperimentali, risparmiando tempo e risorse. Il primo modello trattato in questo articolo, a titolo di esempio, simula il processo di precipitazione di materiali catodici.

Questo modello è in grado di descrivere il processo di precipitazione di precursori di materiali catodici, quali ad esempio l'idrossido di nichel, manganese e cobalto ( $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ ) dal quale si ricava il corrispondente ossido, per la produzione dei catodi NMC. L'obiettivo è predire l'evoluzione della reazione di precipitazione, in un cristallizzatore continuo agitato, degli ioni metallici in fase acquosa, in presenza di idrossido di sodio (NaOH) e ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), partendo da alcuni dati in ingresso, quali la concentrazione dei reagenti, le portate volumetriche dei flussi in ingresso, la temperatura e la densità della soluzione acquosa. Questo viene effettuato tramite l'impiego di simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD), dalle quali si ottengono i campi di moto del fluido nel cristallizzatore. Inoltre, tramite la risoluzione dell'equazione di bilancio di popolazione è possibile predire la distribuzione granulometrica delle particelle di idrossido precipitate [1].

In questo tipo di processo, si instaura un equilibrio chimico tra le varie specie reagenti, il quale viene descritto come segue ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) [2]:



Nel modello l'equilibrio chimico viene risolto per valutare sia il consumo di reagenti nel tempo sia la sovrasaturazione. Quest'ultima è una variabile fondamentale poiché ci permette di valutare tutti quei processi (nucleazione e crescita, ag-

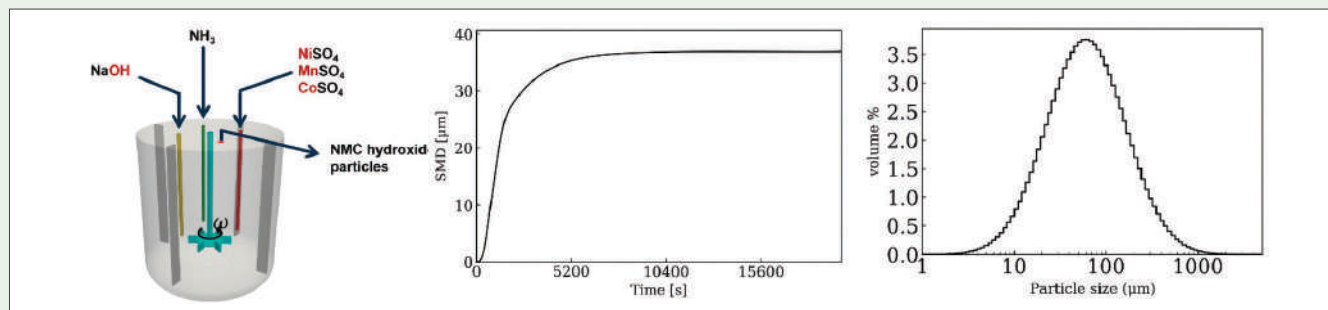


Fig. 1 - Esempio di risultati ottenibili da un modello computazionale di bilanci di popolazione e fluidodinamica computazionale. Da sinistra a destra: schema del cristallizzatore, evoluzione temporale del diametro medio delle particelle di materiale attivo (Sauter Mean Diameter, SMD) e distribuzione granulometrica

gregazione e rottura) che descrivono l'evoluzione nel tempo della distribuzione granulometrica delle particelle di idrossido generate.

Al termine delle simulazioni, diversi risultati possono essere estratti come, ad esempio, la dimensione delle particelle all'uscita del reattore (o il valore medio nel reattore), i profili di sovrasaturazione o delle concentrazioni dei metalli all'interno del reattore, oppure la concentrazione di reagenti all'uscita, per determinare la resa del processo. In Fig. 1 sono mostrati degli esempi. Considerando che le proprietà elettrochimiche di una cella dipendono fortemente dalle proprietà morfologiche dei precursori, i risultati appena citati risultano essere cruciali per raggiungere le condizioni di produzione ottimali che permettano di ottenere materiali attivi per batterie con caratteristiche desiderate.

### Prestazioni durante l'uso delle batterie

Per chiudere il cerchio della progettazione di una batteria è necessario capire come i risultati ottenuti con questo primo modello ne influenzano la prestazione durante l'uso. Soprattutto in questo caso è di aiuto la modellazione, che permette l'analisi dei processi elettrochimici che portano alla diminuzione della vita della batteria stessa durante i cicli di carica e di scarica, difficilmente analizzabili tramite esperimenti [3]. Uno di questi fenomeni è, per esempio, la crescita del SEI (Solid-Electrolyte Interphase), ovvero il fenomeno elettrochimico che porta alla formazione di uno strato solido all'interfaccia elettrolita-elettrodo che ostacola il trasporto della carica e degli ioni litio, e che gioca un ruolo fondamentale nel determinare la prestazione e la vita di una batteria. Lo studio della composizione chimica del SEI non è facile

da affrontare sperimentalmente poiché questo sottile strato si ossida velocemente appena viene esposto all'aria. Per queste ragioni, sono allo studio diverse tecniche di simulazione orientate a determinarne proprietà e cinetiche di formazione, allo scopo di sviluppare batterie con prestazioni migliori e una vita più lunga.

Nel modello presentato in Fig. 2 è stata riprodotta una semicella di una batteria ioni litio. In questo caso, ci si è concentrati sullo studio dell'anodo di grafite e, più in particolare, sulla forma e sulla distribuzione granulometrica delle particelle che lo compongono. Da analisi sperimentali sono state ottenute le immagini SEM (Scanning Electron Microscope) e le distribuzioni granulometriche delle particelle di grafite. Il modello è stato costruito in modo da rappresentare fedelmente la grafite dell'elettrodo, sia come dimensioni che come morfologia. La simulazione rende possibile la scelta di un piccolo volume sul quale condurre l'analisi computazionale, che viene scelto in modo che sia rappresentativo del comportamento di tutto il volume della batteria, riducendo ulteriormente i costi computazionali. Ottenuta la geometria si include l'elettrolita e il litio metallico per il foglio di catodo. Sono poi state definite le equazioni per la risoluzione del modello, ovvero il trasporto di materia e di conservazione della carica nella fase solida e nell'elettrolita liquido e la condizione all'interfaccia solido-liquido trattata con l'equazione di Butler-Volmer.

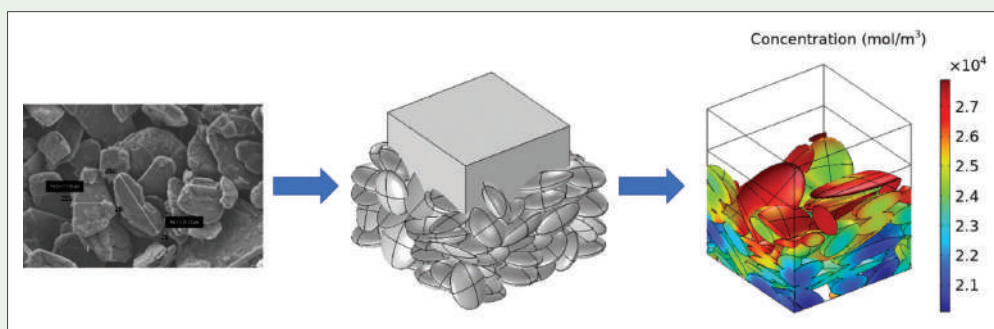


Fig. 2 - Realizzazione della semicella, da sinistra: immagine SEM delle particelle di grafite, costruzione della geometria, simulazione elettrochimica della semicella

Dalla modellazione è possibile ottenere diversi tipi di risultati, come per esempio la concentrazione di ioni litio o le curve di carica e scarica della cella. Il vantaggio maggiore resta il fatto che una volta ottenuto un setup corretto per il modello questo può essere utilizzato per analizzare come la variazione di uno o più parametri possa influenzare i risultati.

### Ottimizzazione delle batterie: il ruolo dell'IA

La modellazione dell'interazione tra trasporto e cinetica elettrochimica nelle batterie agli ioni di litio è un campo di ricerca fondamentale al fine di garantire il loro utilizzo ottimale in termini di cicli di carica e scarica sicuri, oltre al loro utilizzo per il miglioramento continuo dei sistemi di gestione della batteria. Inoltre, accurati modelli multiscala possono essere di supporto all'attività sperimentale al fine di comprendere l'effetto delle condizioni di utilizzo della batteria sulle sue prestazioni, nonché l'impatto delle proprietà degli elettrodi sui fenomeni di degradazione. Negli ultimi decenni sono state proposte soluzioni di modellazione computazionale per fornire ai ricercatori simulazioni affidabili e previsioni di grandezze integrali di interesse. Tuttavia, i modelli a bassa dimensionalità, come i modelli P2D, non considerano la struttura porosa alla scala del poro degli elettrodi se non attraverso parametri integrali come la porosità e/o la tortuosità. Grazie al *high performance computing* è possibile risolvere le equazioni di trasporto alla scala del poro degli elettrodi, utilizzando l'interfaccia solido-elettrolita per l'imposizione delle condizioni al contorno. I risultati sulla scala dei pori forniscono una nuova visione sulle dinamiche locali del trasporto di ioni litio e di carica, oltre alle previsioni di quantità alla macroscale che possono essere sperimentalmente misurate per convalidare il modello.

Nonostante queste simulazioni possano essere svolte in tempi ragionevoli, nella pratica il tempo computazionale è ancora un limite per l'integrazione di questi modelli nei *workflow* di ottimizzazione o come supporto nei laboratori di produzione in qualità di *digital twins* del comportamento elettrochimico della batteria. Dei modelli surrogati possono essere costruiti al fine di ottenere delle predizioni istantanee per nuovi set di input; tuttavia, la costruzione di tali modelli prevede l'uso di un dataset di simulazioni *physics-based* per l'allenamento, detto *training*, dei modelli di machine learning. Tra i modelli di machine learning, le reti neurali sono state ampiamente utilizzate poiché possono apprendere correlazioni altamente non

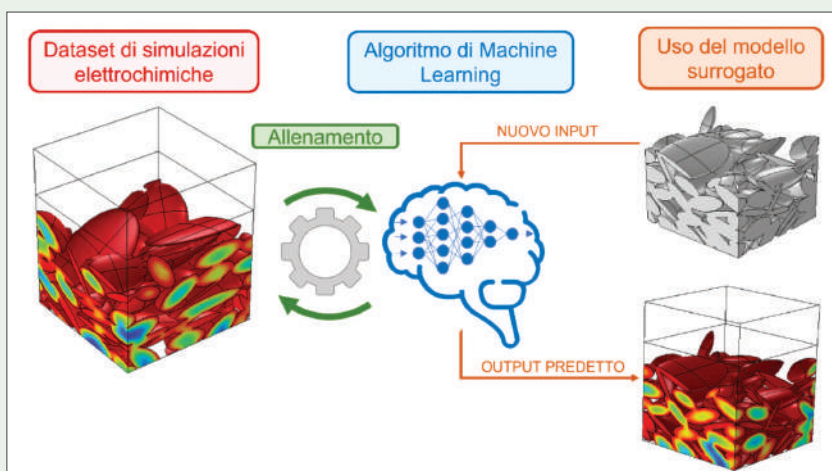


Fig. 3 - Funzionamento di un modello di machine learning basato su reti neurali. Il dataset di partenza è prodotto da simulazioni a principi primi (*physics-based*) e viene usato per allenare la rete neurale. La rete neurale allenata è quindi in grado di predire le prestazioni di un nuovo elettrodo in tempi computazionali estremamente ridotti

lineari tra dati di input e output. Le reti neurali convolutive (CNN) sono indicate come surrogato di modellazione alla scala del poro delle batterie poiché consentono di utilizzare delle immagini come input e output, il che è desiderabile quando la struttura porosa è difficilmente parametrizzabile [4]. Le CNN sono state addestrate in letteratura per compiti di segmentazione, per la stima dei parametri e per la previsione dei campi di proprietà [5]. La Fig. 3 schematizza l'allenamento delle reti neurali e il loro utilizzo.

### Conclusioni

La modellazione computazionale gioca un ruolo fondamentale sia nell'ottimizzazione dei processi produttivi di materiali per batterie, che nell'ottimizzazione e nell'ingegnerizzazione delle batterie stesse. I modelli computazionali utilizzabili sono sia di tipo tradizionale, basati su principi primi, che innovativi, basati su machine learning. Questi permettono la creazione di una replica digitale delle batterie e dei relativi processi produttivi riducendo notevolmente il *time-to-market* e i costi di ricerca e sviluppo.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Shiea *et al.*, *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, **177**, 461.
- [2] A. Van Bommel, J.R. Dahn, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(8), 1500.
- [3] X. Lu, *et al.*, *Nature communications*, 2020, **11**, 2079.
- [4] R.M. Weber, S. Korneev, I. Battiato, *Transport in Porous Media*, 2022, **145**(2), 527.
- [5] A. Marcato *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2023, **455**, 140367.



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)