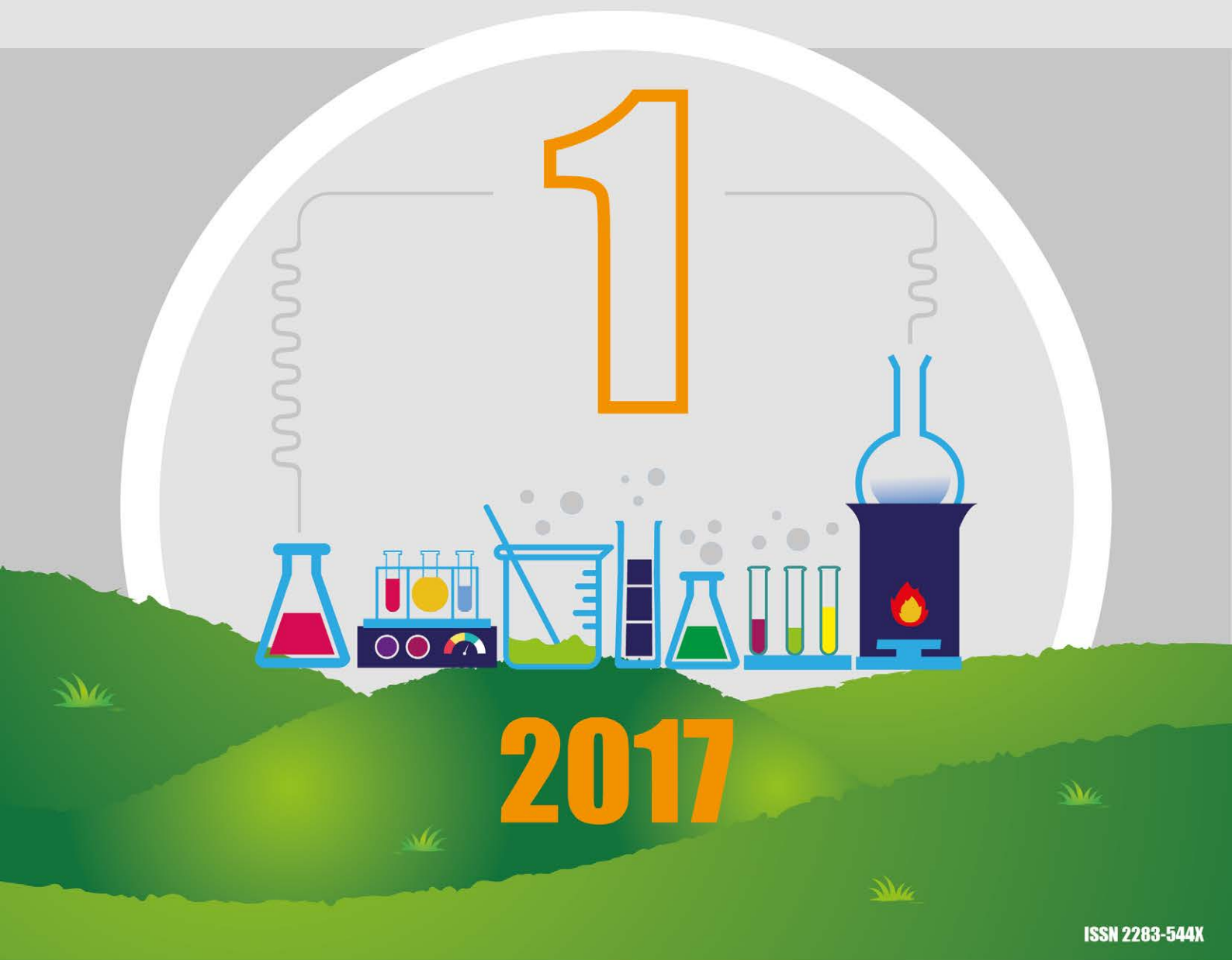


anno I - N°1 - GENNAIO/FEBBRAIO 2017



La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



ISSN 2283-544X

- **Un Nobel "mancato"**
- **Proteggiamo le nostre acque**
- **250 anni dalla nascita di Dalton**



80
years
1937-2017

PARTNER MONDIALE DEI COSTRUTTORI.

80 anni di professionalità e competenze per la realizzazione di nuove opere edili e per il restauro e conservazione di significativi edifici del patrimonio artistico e culturale italiano e nel mondo.



RIPRENDIAMOCI LA PAROLA

Con il nuovo anno è iniziata la mia Presidenza della Società Chimica Italiana: inutile nascondere il grande orgoglio per essere la prima donna eletta a ricoprire questo prestigioso incarico, la voglia di rappresentare al meglio le vostre istanze e le vostre necessità e non deludere le vostre aspettative e la vostra fiducia.

Il 2017 è cominciato nel peggiore dei modi per chi vive nelle zone terremotate: ai colleghi che nelle università, nelle scuole, nelle aziende stanno ancora affrontando momenti che mettono in pericolo la loro vita, la loro attività e le loro speranze per il futuro, deve andare non solo la solidarietà di tutti noi ma anche un doveroso impegno, come chimici, a indirizzare sempre di più la nostra ricerca e il nostro lavoro verso lo sviluppo di prodotti e soluzioni che possano dare una risposta ai piccoli, grandi bisogni che tragedie come queste pongono davanti agli occhi di tutti, e la promessa di lavorare alla ricerca di risposte adeguate sotto il profilo tecnico e rilevanti sotto il profilo etico alle grandi sfide aperte in campo sociale come quelle dell'energia, dell'alimentazione, della salute e dell'ambiente.



Proprio leggendo alcuni deliranti interventi sul terremoto, dalle scie chimiche alla punizione divina, mi è venuto lo spunto per questo editoriale: dobbiamo riprenderci la chimica, togliere spazio a improbabili personaggi spacciati per esperti che ogni giorno affollano i nostri mezzi di comunicazione. Dobbiamo dare voce agli scienziati e ai professionisti, che possano

parlare del lavoro dei chimici per creare nuovi materiali (sì anche di quelli che danno idrofobicità alle tende dei campi di accoglienza, o che permettono di costruire imbracature più resistenti per i soccorritori, o giubbotti e coperte che trattengano di più il calore, o materiali per edilizia più leggeri elastici e resistenti). Dobbiamo rivendicare il ruolo della chimica nella ricerca di nuovi farmaci in cui la conoscenza a livello molecolare dei meccanismi di azione può aprire la porta a terapie personalizzate. Spesso succede di sentire pubblicizzare un prodotto vantandone la composizione "naturale" e non chimica. Sembra superfluo ribadire che tutto è chimica, dentro di noi ed intorno a noi, in quello che mangiamo, in quello che siamo e che pensiamo, negli oggetti che ci semplificano la vita e

nei farmaci che ci aiutano a salvarla, nel prodotto high-tech come nella vibrazione della corda di un violino; eppure spesso l'opinione pubblica ci vede solo come responsabili di inquinamento, sofisticazione di cibi, uso di prodotti pericolosi in agricoltura. Se è doveroso riconoscere errori che hanno avuto conseguenze molto negative e suscitato sospetto o diffidenza, è compito di tutti noi ribadire in ogni occasione come la chimica da molti anni sia fortemente impegnata a dare un contributo essenziale proprio alla creazione e all'attuazione di un modello alternativo di crescita, basato sulla riduzione dei consumi e sulla sostenibilità dei processi.

Non stanchiamoci poi di parlare, soprattutto ai giovani, della "bellezza della chimica", della grandezza dei risultati ottenuti e delle sfide ancora aperte, sviluppando il loro immaginario e la loro tendenza ideale alla risoluzione di grandi problemi.

Nel settembre di quest'anno a Paestum si terrà il Congresso Nazionale della SCI. Sarà importante la vostra partecipazione e che ognuno di voi dia il suo contributo affinché questo congresso rifletta temi e problemi di un dibattito aperto tra di noi e con la società civile: riprendiamoci la parola e facciamoci ascoltare... abbiamo molte cose importanti da dire.

Cari Lettori,

La Chimica e l'Industria cambia!

Come molti di voi avranno già appreso dal messaggio della presidente della Società Chimica Italiana, Angela Agostiano, da quest'anno la rivista sarà pubblicata solo online: nasce così la nuova testata




Potrete trovare la rivista sia all'abituale canale collegato al sito della SCI (http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo), sia come app per Android e Apple.

Direttamente sul sito potrete leggere la versione sfogliabile, tuttavia per stampare e scaricare gli articoli sarà necessario essere autenticati in qualità di soci della SCI.

Ci auguriamo che questa nuova veste grafica incontri il vostro gradimento.

La Redazione



Texlon

100% PTFE puro,
espanso e multi-direzionale



Le lastre **Texlon** sono composte di 100% PTFE puro, multi-direzionale con densità superiore. Facilita l'installazione in quanto le guarnizioni prodotte da lastre **Texlon** si adattano perfettamente alla rugosità, disuniformità e irregolarità comuni alle flange usate. In applicazioni con sollecitazioni dovute a cicli termici e forze esterne, le lastre **Texlon** permettono una maggiore resistenza alle fughe. Con le guarnizioni prodotte con lastre **Texlon** è possibile coprire una vasta gamma di flange in acciaio.

APPLICAZIONI

Componenti: flange standard di grandi dimensioni, tubazioni, flange di apparecchiature, geometrie complesse.

Tipi di flange: flange in acciaio e componenti ad alto grado di FRP.

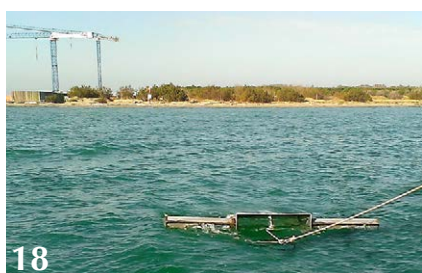
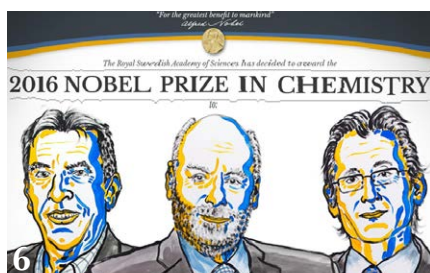
Mezzi: prodotti chimici altamente aggressivi, tutti i mezzi nell'industria alimentare e nelle applicazioni farmaceutiche.

Tutti i prodotti Texlon Texpack® sono certificati TALuft.

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

TEXPACK®

Texpack® srl - unipersonale - Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008
Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201
info@texpack.it - www.texpack.it



EDITORIALE

- 1** RIPRENDIAMOCI LA PAROLA
Angela Agostiano

CHIMICA & NANOTECNOLOGIE

- 6** FINALMENTE IL NOBEL PER LA CHIMICA ALLA CHIMICA, MA...
Margherita Venturi

CHIMICA & AMBIENTE

- 12** LA CONTAMINAZIONE DA COMPOSTI ORGANOCLOPURATI NEI SEDIMENTI MARINI DI UN SITO DI INTERESSE NAZIONALE: IL "MAR PICCOLO" DI TARANTO
Cristina Annicchiarico, Giuseppe Bagnuolo, Giuliana Bianco, Maria Calò, Francesco Cardellicchio, Nicola Cardellicchio, Ruggero Ciannarella, Antonella Di Leo, Alessandra Fedele, Santina Giandomenico, Giulia Granafei, Vito Lo Caputo, Giuseppe Mascolo, Lucia Spada

- 18** LE MICROPLASTICHE NELL'AMBIENTE MARINO
Davide Marchetto, Aurelio Latella, Giulio Pojana

CHIMICA & SICUREZZA

- 26** GESTIONE IN SICUREZZA DI UN PROCESSO INDUSTRIALE FINALIZZATO ALLA PRODUZIONE DI BIOPLASTICHE
Roberto Lauri, Federico Cioci, Biancamaria Pietrangeli

CHIMICA & SISTEMI BIOLOGICI

- 32** ISMEC 2016 AND THE 9TH EDITION OF FERNANDO PULIDORI AWARD
Maurizio Remelli

- 34** THE EFFECTS OF SILVER NANOCCLUSERS IN LIVING ORGANISMS
Natalia Busto Vázquez

CHIMICA & FARMACEUTICA

- 39** PREMI 2016 DELLA DIVISIONE DI CHIMICA FARMACEUTICA
Daniele Donati

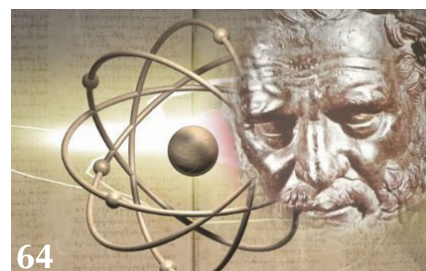
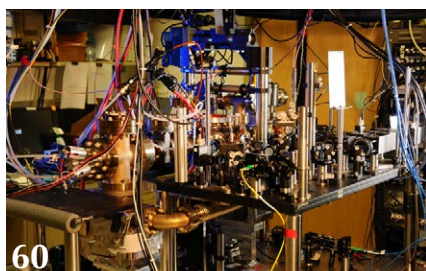
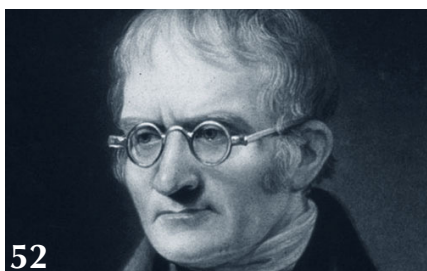
CHIMICA & SPETTROSCOPIA

- 44** TECNICHE ANALITICHE INNOVATIVE NELLA SPECIAZIONE DI ARSENICO E SELENIO
Francisco Ardini

ANNIVERSARIO DALTON

- 52** JOHN DALTON, UNA STORIA DAL METEO ALL'ATOMO OFFESO
Marco Taddia
- 60** ATOMI COME "STRUMENTI" DI MISURA
Marco Prevedelli

- 64** IL MODELLO STANDARD DELLE PARTICELLE ELEMENTARI: IL MODERNO ATOMISMO?
Nicola Semprini Cesari



**72 UN'INSOLITA PROSPETTIVA: L'ATOMISMO
VISTO DAI LIBRETTI D'OPERA**
Giulia Vannoni

DALLA LETTERATURA
78 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

TECNOLOGIE INNOVATIVE
80 a cura di Pierfausto Seneci

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO
82 ELIO ANCORA ALLA RIBALTA
Claudio Della Volpe



DIRETTORE RESPONSABILE
Ferruccio Trifirò

REDAZIONE SCIENTIFICA
Anna Simonini

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

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Nicola Cardellicchio, Martino Di Serio,
Daniele Donati, Matteo Guidotti, Oreste Piccolo, Anna Simonini,
Marco Taddia, Ferruccio Trifirò, Fiorenza Viani, Paolo Zanirato

COMITATO SCIENTIFICO

Angela Agostiano, Alberto Albinati, Vincenzo Barone,
Luigi Campanella, Sergio Carrà, Donatella Caruso,
Silvia Colombo, Gabriele Costantino, Gianluca Farinola,
Carla Isernia, Aldo Laganà, Francesco Paolucci, Italo Pasquon,
Francesco Luigi Pignataro, Raffaele Riccio, Adriana Saccone,
Elena Selli, Lucia Toniolo, Giovanni Villani

HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe, Pierfausto Seneci

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - info@hamletcommunication.com
Skype: hamlet262

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
agicom@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

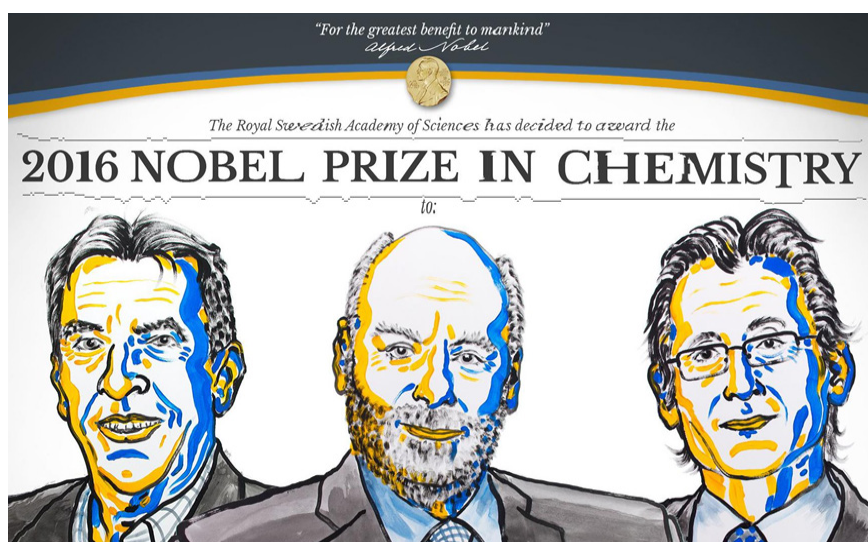
Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017



MARGHERITA VENTURI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
MARGHERITA.VENTURI@UNIBO.IT

FINALMENTE IL NOBEL PER LA CHIMICA ALLA CHIMICA, MA...

Grande esultanza in ambito chimico per l'assegnazione del Nobel di quest'anno che, finalmente, ha premiato una tematica di grande rilevanza e specificità chimica: progettazione e sintesi di macchine molecolari. Peccato, però, che ancora una volta l'Accademia svedese si sia dimenticata dell'Italia.



Il Premio Nobel per la Chimica 2016 è andato a tre ricercatori - il francese Jean-Pierre Sauvage dell'Università di Strasburgo, lo scozzese trapiantato in America J. Fraser Stoddart in forza alla Northwestern University di Evanston e all'olandese Bernard L. Feringa dell'Università di Groningen - per i loro lavori su «progettazione e sintesi di macchine molecolari». Si tratta di sistemi formati da due o più molecole, opportunamente assemblate, in cui è possibile far avvenire movimenti meccanici di considerevole entità a comando, cioè fornendo energia. Nonostante l'idea di costruire macchine molecolari fu teorizzata nel 1959 dal fisico Richard P. Feynman [1], premio Nobel per la Fisica nel 1965, la possibilità di realizzarle si è concretizzata con i progressi avvenuti in am-

bito chimico. Le macchine molecolari sono, infatti, la chiara dimostrazione della grande creatività che caratterizza il lavoro dei chimici e il risultato forse più eclatante delle recenti rivoluzioni che i chimici hanno attuato, mettendo nuove idee nei loro vecchi matracci e imparando a lavorare a livello molecolare come dei veri e propri ingegneri. Questa ingegneria molecolare altro non è che la nanotecnologia dei chimici, *“il connubio fra il talento sintetico dei chimici e una mentalità di*

tipo ingegneristico” come l'ha definita R. Hoffman, premio Nobel per la Chimica nel 1981. I chimici, dunque, hanno cominciato ad utilizzare le molecole come vero e proprio materiale da costruzione, perché i chimici conoscono molto bene le molecole, sanno costruirle, usarle e metterle assieme nel modo voluto per formare sistemi supramolecolari in grado di compiere funzioni più pregiate di quelle che possono svolgere le singole molecole. Alla base di questa ingegneria molecolare c'è quindi la chimica supramolecolare, nata non tanti anni fa, circa negli anni Ottanta, e il cui padre indiscusso è Jean-Marie Lehn, premio Nobel per la Chimica nel 1987. È interessante notare, però, che il concetto della chimica supramolecolare lo aveva già espresso Primo Levi nel suo ro-

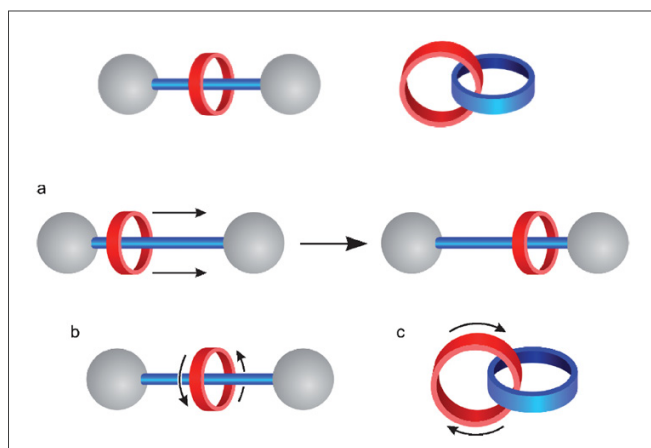


Fig. 1 - In alto: rappresentazione schematica della struttura di un rotassano (sinistra) che, nella sua forma più semplice, è formato da una molecola ad anello infilata in una molecola lineare alle estremità della quale sono presenti due gruppi ingombranti che impediscono l'uscita dell'anello, e di un catenano (destra) che, nella sua forma più semplice, è formato da due molecole ad anello incatenate fra di loro. In basso: schematizzazione dei movimenti di spostamento (a) e di rotazione (b) della molecola ad anello in un rotassano e di rotazione di un anello rispetto ad un altro (c) in un catenano

manzo *La chiave a stella* [2], dove, cercando di spiegare cosa fanno i chimici, dice: "...è più ragionevole arrivarci a poco per volta, montando prima due pezzi soli, poi il terzo e così via. Non abbiamo quelle pinzette che sovente ci capita di sognare la notte... e che ci permetterebbero di prendere un segmento, di tenerlo ben stretto e diritto, e di montarlo nel verso giusto sul segmento che è già montato. Se quelle pinzette le avessimo, e non è detto che un giorno le avremo, saremmo già riusciti a fare delle cose graziose che fino ad adesso le ha fatte solo il Padreterno; per esempio montare non dico un ranocchietto o una libellula, ma almeno un microbo o il semino di una muffa". Oggi il chimico ha trovato le "pinzette" di cui parla Levi proprio nella chimica supramolecolare: non è riuscito a montare un ranocchietto, una libellula, e neppure un microbo, e forse non ci riuscirà mai, ma ha fatto passi da gigante nell'arte di mettere assieme molecole per ottenere sistemi multicomponenti in grado di svolgere funzioni sofisticate. Le macchine molecolari sono il frutto più innovativo di quest'arte.

Può sembrare cosa strana parlare di macchine molecolari, ma in realtà qualsiasi organismo vivente contiene macchine molecolari che lo fanno muovere, vivere: le cellule del nostro corpo hanno centinaia di differenti tipi di macchine molecolari, ciascuna specializzata in una

certa funzione [3]. Le macchine molecolari, quindi, esistono in Natura e sono perfette, miracolose, ma anche complicatissime. Quelle che i chimici possono creare in laboratorio sono, ovviamente, molto più semplici, ma altrettanto affascinanti tanto da richiamare l'attenzione dell'Accademia svedese per l'assegnazione del Nobel per la Chimica di quest'anno.

La maggior parte delle nanomacchine artificiali, e anche le prime ad essere state costruite negli anni 1980-1990, si basano su strutture di tipo rotassano e catenano, che sono sistemi supramolecolari formati da due (nei casi più semplici e più comuni) o più molecole bloccate meccanicamente fra di loro. La rappresentazione schematica della loro struttura e dei movimenti meccanici che possono compiere è mostrata in Fig. 1.

Lo sviluppo di questi sistemi si deve a due dei ricercatori premiati, J.-P. Sauvage e J.F. Stoddart, che hanno messo a punto strategie sintetiche molto efficienti per ottenerli, permettendo quindi di effettuare indagini accurate: la sintesi templata da ioni metallici (Fig. 2a) nel caso dello studioso francese [4] e la sintesi basata sull'associazione fra componenti con proprietà elettrondonatrici ed elettroneaccettrici complementari (Fig. 2b) per quanto riguarda il ricercatore scozzese [5]. Al terzo premio, B.L. Feringa, si deve la costruzione di macchine molecolari con strutture diverse dalle precedenti e basate su alcheni funzionalizzati con gruppi stericamente ingombranti. Sfruttando questi sistemi lo studioso olandese ha realizzato nel 1999 il primo motore molecolare [6] in cui un gruppo legato all'alchene compie una rotazione unidirezionale di 360° rispetto all'altro (Fig. 2c).

Come chiaramente indicato nella motivazione del premio Nobel, oltre alla sintesi anche la progettazione delle nanomacchine artificiali è molto importante. È forse la fase più delicata e complessa in quanto sono molti gli aspetti da prendere in considerazione:

- 1) il tipo di energia che si vuol usare per fare lavorare la macchina;
- 2) il tipo di movimento che la macchina deve compiere;
- 3) il modo con cui i movimenti possono essere controllati;
- 4) i segnali che evidenziano i movimenti stessi;
- 5) la necessità di operare in maniera ciclica e ripetitiva;

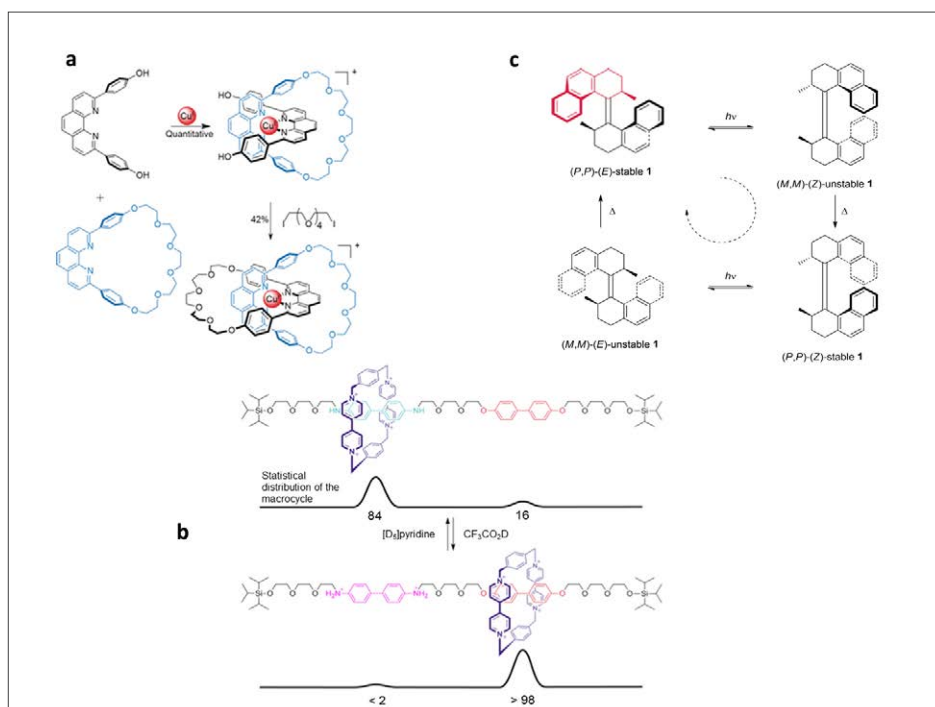


Fig. 2 - (a) Il primo esempio di catenano ottenuto sfruttando la sintesi templata da ioni Cu⁺ [4]; (b) il primo rotassano ottenuto sfruttando l'associazione fra una molecola ad anello con caratteristiche elettron-accettrici e una molecola lineare contenente due unità elettron-donatrici, una benzidina e un difenolo, fra le quali è possibile spostare l'anello [5]; (c) il primo motore molecolare basato su un alchene funzionalizzato con due gruppi stericamente ingombranti uno dei quali può compiere una rotazione unidirezionale di 360° rispetto all'altro [6]

6) il tempo impiegato per completare un ciclo;
 7) la funzione che può derivare dai movimenti compiuti.
 Certamente l'aspetto che riguarda il tipo di energia da usare per far operare la nanomacchina (punto 1) è particolarmente critico. Come per le macchine che utilizziamo ogni giorno, anche per le macchine molecolari artificiali è possibile ottenere movimento solo se si fornisce energia. Per la maggior parte delle macchine del mondo macroscopico l'energia necessaria è ottenuta da reazioni fra ossigeno e sostanze ad alto contenuto energetico (combustibili) fatte avvenire in motori a combustione interna (detti anche motori a scoppio). Ovviamente, reazioni di questo tipo, che comportano alte temperature ed elevate pressioni, non possono essere usate per alimentare le fragili macchine molecolari. Anch'esse, tuttavia, possono sfruttare reazioni chimiche, purché avvengano in condizioni blande. Questo, infatti, è proprio quanto succede nelle nanomacchine biologiche, dove le reazioni di "combustione" che generano l'energia necessaria al loro funzionamento procedono attraverso molti stadi successivi, in ciascuno dei quali è messa in gioco solo

una piccola quantità di energia. A parte questa differenza "tecnica", rimane il fatto che sia le macchine macroscopiche che quelle biologiche funzionano consumando un combustibile. Ciò, inevitabilmente, comporta la formazione di prodotti di scarto, la cui eliminazione è condizione necessaria per preservare il buon funzionamento della macchina. Le ricerche condotte sulle macchine molecolari artificiali hanno però mostrato che è possibile far funzionare questi sistemi non solo mediante energia chimica, ma anche, ed in modo molto più conveniente, mediante energia elettrica o luminosa. Queste due forme di energia sono particolarmente inter-

interessanti dal momento che permettono, a sistemi opportunamente progettati, di "lavorare" senza la formazione di prodotti di scarto; quella luminosa, però, è decisamente migliore, presentando ulteriori vantaggi. In primo luogo, la quantità di energia conferita ad un sistema chimico mediante fotoni può essere stabilita accuratamente scegliendo la lunghezza d'onda e l'intensità della luce, in relazione allo spettro di assorbimento della molecola che deve essere irradiata. Tale energia può venire trasmessa alla molecola senza che essa sia fisicamente a contatto con la sorgente: è sufficiente che il materiale in cui si trova sia trasparente alla lunghezza d'onda utilizzata. Oggigiorno, con i laser, si possono irradiare con precisione zone molto ristrette e, all'occorrenza, utilizzare impulsi estremamente brevi. D'altra parte è anche possibile illuminare grandi superfici o volumi, interrogando così "in parallelo" un numero molto elevato di singole macchine molecolari. Infine, è interessante aggiungere che la costruzione di nanomacchine alimentate con energia luminosa è importante in un'ottica più generale: poiché è ormai chiaro che l'approvvigionamento energetico sarà



il problema cruciale dei prossimi decenni, gli eventuali prodotti della nanotecnologia del futuro dovranno essere capaci di fare uso di risorse energetiche rinnovabili e, in particolare, dell'energia solare.

Superato il problema energetico, i chimici sono in grado di affrontare con buona padronanza gli altri aspetti che riguardano la progettazione: il tipo di movimento (punto 2) dipende dalla struttura del sistema, ad esempio in un rotassano sono possibili sia movimenti lineari dell'anello lungo il filo che la rotazione dell'anello attorno al filo, nei catenani invece il movimento prioritario è quello di rotazione di un anello rispetto all'altro (Fig. 1); il controllo dei movimenti (punto 3) può essere effettuato con reazioni chimiche antagoniste in grado di destabilizzare la struttura stabile del sistema e successivamente di annullare l'effetto destabilizzante con il ripristino della struttura iniziale; i segnali in grado di evidenziare il funzionamento della macchina (punto 4) provengono da cambiamenti di proprietà del sistema (ad esempio, variazioni di colore) che accompagnano i movimenti, i quali a loro volta, per permettere alla macchina di lavorare in modo ciclico (punto 5), devono coinvolgere reazioni reversibili; infine la scala dei tempi in cui si completa un ciclo (punto 6), che può andare dai picosecondi (10^{-12} s) alle ore, dipende dalla natura chimica del sistema. Rimane, invece, a tutt'oggi aperto l'aspetto che riguarda la funzione ottenibile dal lavoro della nanomacchina (punto 7), o in altre parole qual è l'utilità di queste macchine di dimensioni molecolari alle quali i ricercatori stanno dedicando tanti studi e tanti sforzi. Una qualche considerazione a questo proposito l'aveva già fatta Feynman nel suo discorso del 1959 già citato [1]: *What would be the utility? Who knows? I cannot see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the rearrangement of things on a molecular scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have and of different things we can do.* Nonostante siano passati più di cinquant'anni ancora non siamo in grado di dare una risposta certa a questa domanda, anche se qualche interessante prospettiva comincia a palesarsi. In futuro, infatti, questi sistemi potrebbero essere usati in

medicina per il rilascio controllato dei farmaci, nella diagnostica medica, per lo sviluppo di materiali intelligenti e, soprattutto, nel campo dell'informatica dal momento che alcuni scienziati vedono, in queste e in altre ricerche collegate, i primi passi verso la costruzione di una nuova generazione di computer (computer chimici) che, basandosi su componenti di dimensioni nanometriche, potrebbero offrire prestazioni molto superiori a quelle dei calcolatori oggi in uso.

A parte applicazioni più o meno futuristiche, è, comunque, importante sottolineare che l'estensione del concetto di macchina alla scala nanometrica, con tutte le problematiche che ne derivano, è un argomento di grande interesse per la ricerca di base e contribuisce a rendere la chimica una disciplina affascinante e in continua evoluzione. Possiamo quindi dire che quest'anno il Nobel per la Chimica ha certamente premiato la chimica (cosa che non era accaduta negli ultimi anni) e possiamo anche dire che l'Accademia svedese ha visto giusto nel riconoscere l'indiscusso contributo dei tre premiati allo sviluppo delle macchine molecolari. Dobbiamo però aggiungere che purtroppo il suo verdetto fornisce una rappresentazione incompleta della tematica: ha dimenticato ancora una volta l'Italia che in quest'ambito è leader grazie a Vincenzo Balzani, professore dell'Università di Bologna. Balzani ha contribuito in modo fondamentale non solo alla realizzazione dei primi prototipi di macchine molecolari in collaborazione con Sauvage e Stoddart, ma anche allo sviluppo e al consolidamento dei concetti alla base di questo campo di ricerca e, quindi, ne è il vero pioniere. Balzani e il suo gruppo posero infatti le basi progettuali per la costruzione di macchine molecolari in un articolo del 1987 [7] e in un libro del 1991, scritto assieme a Franco Scandola [8]. Anche il termine "molecular machine" venne discusso per la prima volta in un articolo firmato da Balzani, Stoddart e collaboratori nel 1993 [9] e il primo testo sull'argomento, "Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld", uscito nel 2003 in inglese e tradotto in cinese ed in giapponese, è a firma tutta italiana [10].

Molte delle nanomacchine citate nella motivazione del premio, fra le quali il celebre "ascensore molecolare" [11]

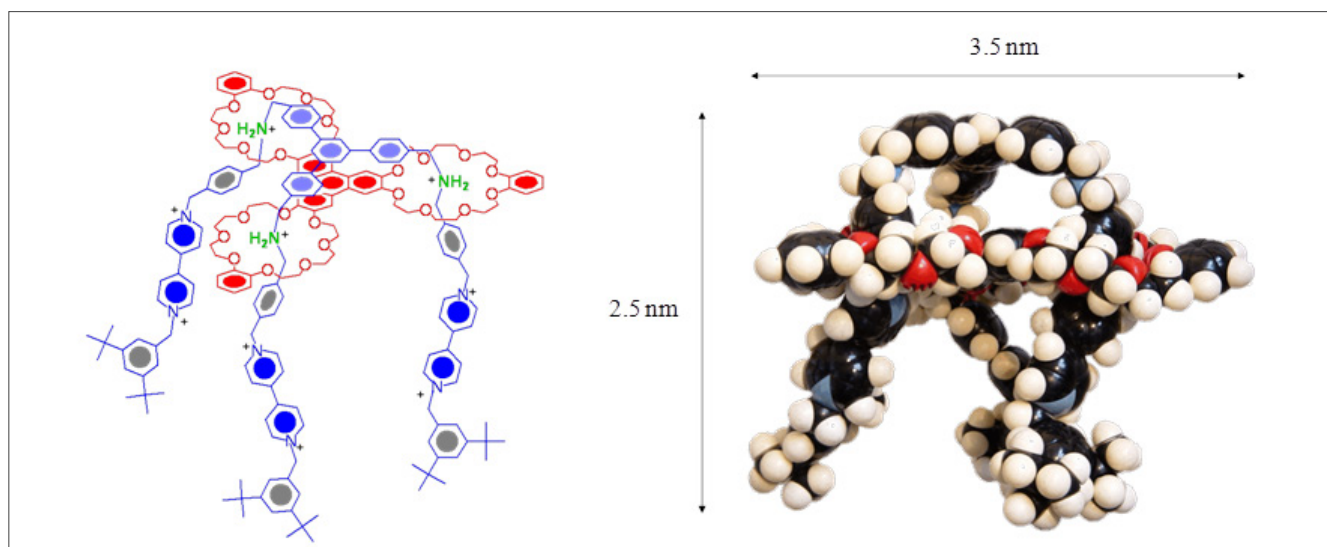


Fig. 3 - Formula di struttura dell'ascensore molecolare e modello CPK con relative dimensioni

(Fig. 3), non avrebbero funzionato - e forse non avrebbero neppure visto la luce - senza il contributo di Balzani.

Fra l'altro, proprio le nanomacchine più pregiate, cioè quelle che operano con stimoli luminosi, sono state progettate e fatte funzionare a Bologna dove la fotochimica ha un'antica e prestigiosa tradizione. In quest'ambito un validissimo esempio è rappresentato dal rotassano mostrato in Fig. 4 [12], la cui complessità strutturale evidenzia chiaramente il livello di sofisticazione raggiunto dalla progettazione e dalla costruzione di questi sistemi. È formato da un anello (R) con caratteristiche di elettrone-donatore, e da un componente lineare costituito da diverse unità:

- i) un complesso di rutenio (P) che svolge, oltre alla funzione di stopper, anche quella fondamentale di assorbire la luce utilizzata dal sistema;
- ii) due unità, A_1 e A_2 che, avendo caratteristiche di elettrone accettore, sono le due "stazioni" sulle quali può fermarsi l'anello R;
- iii) uno spaziatore rigido S e un secondo stopper T.

La situazione iniziale del sistema è quella in cui l'anello R circonda l'unità A_1 , che è un elettrone accettore migliore di A_2 ; però, in seguito ad eccitazione luminosa del complesso di rutenio P, è possibile spostare l'anello avanti e indietro fra le due stazioni senza la formazione di prodotti di scarto. Anche se l'efficienza della macchina è piuttosto bassa, il sistema ha delle peculiarità eccezionali a tutt'oggi rimaste imbattute:

- a) il suo combustibile, la luce solare, è gratuito ed inesauribile;
- b) si muove in maniera autonoma (finché c'è luce funziona), come i motori proteici;
- c) il meccanismo è totalmente intramolecolare e, quindi, operativo anche a livello di singola molecola;
- d) non genera alcun tipo di prodotti di scarto;
- e) funziona alla frequenza di 1 kHz, cioè compie un ciclo completo in meno di 1 ms;
- f) lavora in condizioni blande (in soluzione e a temperatura ambiente);
- g) è stabile per circa 1.000 cicli.

Balzani però non ha avuto il premio Nobel [13]; il problema è che il premio non può essere assegnato a più di tre persone e sulla torre erano in quattro: uno doveva essere buttato giù. Quando la competizione internazionale arriva a questi livelli, non basta il curriculum scientifico del candidato, è necessario che sia supportato dalla comunità nazionale formata dagli atenei, dai grandi enti di ricerca, dalle accademie, dalle società e dai ministeri. Evidentemente a Stoccolma Balzani era solo!

Purtroppo questo infausto risultato è anche figlio della situazione della ricerca di base italiana, ormai giunta allo stremo delle forze dopo decenni di sottofinanziamento e regolata da sistemi di reclutamento, funzionamento e valutazione non sempre adeguati. Si tratta di un sistema fortemente indebolito che è percepito come tale anche all'estero, motivo per cui l'Italia fatica a raccogliere i frutti che merita.



Balzani ha quindi pagato il fatto di essere italiano, ma forse anche il fatto di essere uno scienziato "scomodo" che ha sempre sostenuto la responsabilità morale della scienza, battendosi contro la guerra, le disuguaglianze sociali e senza piegarsi alle lusinghe di altre nazioni che gli avrebbero steso ponti d'oro pur di averlo, ma che avrebbero potuto "legargli le mani".

E allora grazie Vincenzo per essere rimasto nel nostro Paese, per tutto quello che hai fatto, che fai e che farai per la chimica italiana, per la tua innata signorilità, ampiamente dimostrata anche in quest'occasione del Nobel mancato, e per il tuo grande impegno sociale ed etico, un insegnamento di cui oggi hanno tanto bisogno soprattutto i giovani.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22.
- [2] P. Levi, *La Chiave a Stella*, Einaudi, Torino, 1978, p. 151.
- [3] R.A.L. Jones, *Soft Machines - Nanotechnology and Life*, Oxford University Press, 2005.
- [4] C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 5095.
- [5] P.R. Ashton *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1396.
- [6] N. Koumura *et al.*, *Nature*, 1999, **401**, 152.
- [7] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Ed. V. Balzani), Reidel, Dordrecht, 1987, p. 1.
- [8] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.

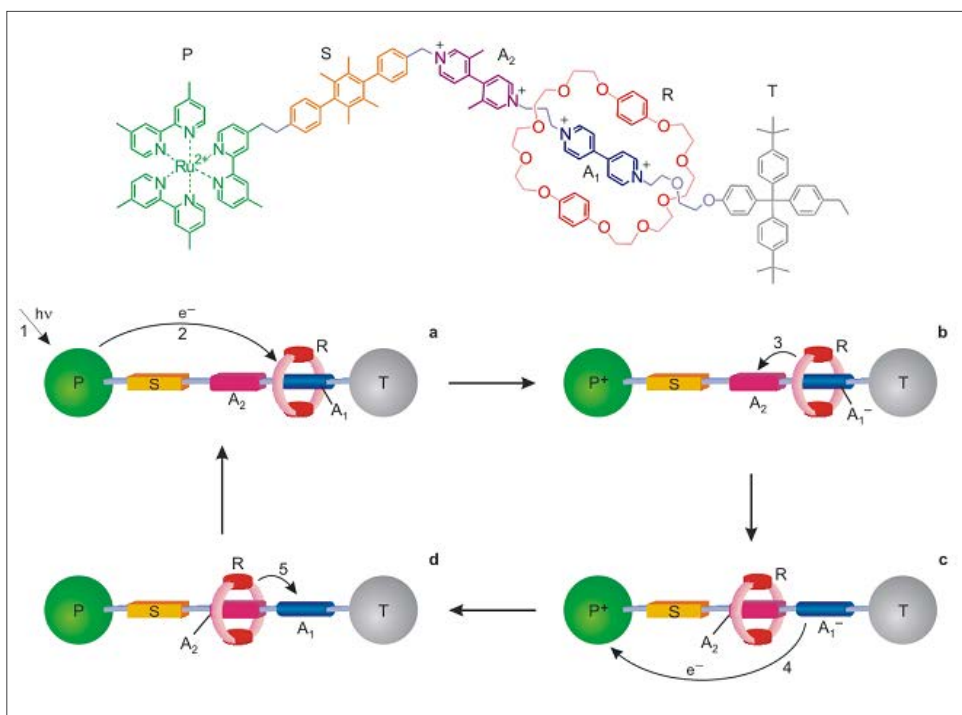


Fig. 4 - Formula di struttura di un rotassano (parte alta della figura) in cui è possibile indurre lo spostamento della molecola ad anello fra le due stazioni A_1 e A_2 , presenti nella molecola lineare, mediante stimoli luminosi. Successione degli eventi causati dall'eccitazione luminosa (parte bassa della figura) utilizzando una rappresentazione schematica del rotassano: inizialmente l'anello R risiede sulla "stazione" A_1 ; all'assorbimento del fotone (processo 1) da parte del complesso di rutenio (P) fa seguito il trasferimento di un elettrone (processo 2) da P a A_2 , che diventa A_2^- e non interagisce più con l'anello R, di conseguenza, R si sposta su A_2 (processo 3); a questo punto un elettrone torna da A_2^- al complesso di rutenio (processo 4) riattivando la stazione A_1 con conseguente ritorno dell'anello R su di essa (processo 5). Tutti i processi avvengono sulla scala dei microsecondi ed un intero ciclo si completa in meno di un millesimo di secondo

- [9] R. Ballardini *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1301.
- [10] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [11] J.D. Badjic *et al.*, *Science*, 2004, **303**, 1845.
- [12] V. Balzani *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**, 1178.
- [13] Il Nobel sfiorato in <http://www.scienzainrete.it/>

Finally the Nobel Chemistry to Chemistry, but...

We are glad that the 2016 Nobel Prize, contrary to what happened in the last few years, has been assigned to a topic of real chemistry: design and synthesis of molecular machines. Once again, however, the Swedish Academy neglected Italy.



CRISTINA ANNICCHIARICO¹, GIUSEPPE BAGNUOLO², GIULIANA BIANCO³, MARIA CALÒ¹, FRANCESCO CARDELLICCHIO², NICOLA CARDELLICCHIO¹, RUGGERO CIANNARELLA², ANTONELLA DI LEO¹, ALESSANDRA FEDELE¹, SANTINA GIANDOMENICO¹, GIULIA GRANAFEI³, VITO LO CAPUTO², GIUSEPPE MASCOLO², LUCIA SPADA¹

¹CNR-IAMC TARANTO

²CNR-IRSA BARI

³UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA BASILICATA
LUCIA.SPADA@IAMC.CNR.IT

LA CONTAMINAZIONE DA COMPOSTI ORGANOCOLORURATI NEI SEDIMENTI MARINI DI UN SITO DI INTERESSE NAZIONALE: IL “MAR PICCOLO” DI TARANTO

*Il Mar Piccolo di Taranto, sito di interesse nazionale per le bonifiche (SIN), rappresenta un ecosistema marino costiero in cui la presenza di attività antropiche nell'area ha portato nel tempo all'accumulo nei sedimenti marini di composti tossici, come i policlorobifenili (PCB), le policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) derivanti prevalentemente da attività industriali.*

I policlorobifenili (PCB), le policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) rappresentano inquinanti organici clorurati con proprietà chimico-fisiche quali elevata lipofilità, semi-volatilità e resistenza alla degradazione che li rendono persistenti nell'ambiente, bioaccumulabili e di fatto ubiquitari. In base al differente grado di clorurazione e alla posizione degli atomi di cloro all'interno della molecola si hanno 209 possibili congeneri per i policlorobifenili, 75 possibili congeneri per le policlorodibenzo-*p*-diossine e 135 possibili congeneri per i policlorodibenzofurani. Relativamente alle diossine e ai furani, dei 210 congeneri solo 7 PCDD e 10 PCDF, suscitano interesse sotto il profilo tossicologico, in quanto strutturalmente simili alla 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina (TCDD), ovvero il congenere mag-

giormente tossico e riconosciuto cancerogeno per l'uomo dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) [1]. Le diossine si legano nel suolo e nei sedimenti alla frazione organica; pur essendo scarsamente idrosolubili, trovano nell'acqua un'ottima via di diffusione attraverso l'adsorbimento su particelle minerali ed organiche presenti in sospensione. A causa della loro presenza ubiquitaria nell'ambiente, persistenza e liposolubilità, tendono, nel tempo, ad accumularsi negli organismi viventi, dando luogo a processi di bioaccumulo e biomagnificazione. L'uomo può venire in contatto con questi composti attraverso fonti di esposizione accidentale, occupazionale ed ambientale. L'esposizione ambientale può avvenire anche attraverso l'ingestione di cibo contaminato, inalazione di polveri o anche mediante contatto [2].



Diossine e furani non sono prodotti commerciali e non vengono prodotti intenzionalmente; le principali fonti sono processi di combustione incompleta, nei quali si formano come sottoprodotti indesiderati. I fattori che favoriscono la formazione di PCDD e PCDF sono dunque le alte temperature, l'ambiente alcalino, la radiazione UV e la presenza di radicali [3]. Si annoverano tra le varie fonti anche emissioni derivanti da focolai domestici, incendi accidentali, processi di sbiancamento della carta e produzione di sostanze chimiche clorate. L'area siderurgica di Taranto (stabilimento ILVA) rappresenta una fonte notevole di questi composti derivanti soprattutto dall'impianto di agglomerazione e sinterizzazione. Lo scopo di questo impianto è rifornire gli altiforni di agglomerato, ovvero una miscela di minerali, fondenti e coke parzialmente "cotta" o sinterizzata. In questa forma, i materiali si combinano perfettamente nell'altoforno, consentendo una produzione di ferro più uniforme e controllabile.

Per quello che riguarda i congeneri dei PCB, essi possono essere suddivisi in due gruppi in base alle loro proprietà tossicologiche: 12 congeneri presentano proprietà tossicologiche analoghe a quelle delle diossine e per questo vengono detti PCB "diossina-simili", mentre i restanti congeneri non presentano tossicità affine a quella delle diossine e dunque vengono denominati PCB "non diossina-simili" [4]. I PCB sono stati sintetizzati all'inizio del secolo (prodotti commercialmente fin dal 1930); attualmente sono banditi a causa della loro tossi-

cità e della loro tendenza al bioaccumulo [5]. A differenza delle diossine, quindi, sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali che vedono la trasformazione del benzene in bifenile con successiva clorurazione di quest'ultimo. I PCB sono composti molto stabili, resistenti ad acidi e a basi e resistenti anche a processi di fotodegradazione, non sono ossidabili, non attaccano i metalli, sono poco solubili in acqua ma lo sono in solventi organici.

Non sono infiammabili, evaporano ad oltre 800 °C e si decompongono solo oltre i 1000 °C. Sono poco volatili e hanno bassa costante dielettrica. Per queste caratteristiche sono stati utilizzati come fluidi dielettrici nei trasformatori. Solo 12 dei 209 congeneri dei PCB, i cosiddetti coplanari, presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle diossine e ai furani: queste caratteristiche strutturali dipendono dal numero di atomi di cloro e soprattutto dalle loro posizioni (orto, meta e para) nella molecola del bifenile. Se infatti non ci sono atomi di cloro in posizione orto (6,6' e 2,2') i PCB possono configurarsi con struttura coplanare, simile a quella delle diossine. Tra questi, 4 sono noti come "non-orto-sostituiti" (PCB 77, 81, 126, 169) e 8 come "mono-orto-sostituiti" (PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189). Ed è proprio questa somiglianza strutturale a far sì che i PCB coplanari agiscano, a livello cellulare, in maniera analoga alla 2,3,7,8-TCDD [6].

Agli inizi degli anni 2000 erano ancora presenti circa 800 trasformatori a PCB nell'area industriale dello stabilimento siderurgico dell'ILVA di Taranto, la cui alienazione era prevista per la fine del 2010.

Un caso studio: l'area marino costiera di Taranto

A partire dagli anni Sessanta, l'area di Taranto, con i suoi 120 km di costa, è stata interessata da un intenso processo di industrializzazione. Sede di un grande porto industriale e commerciale in crescente espansione (che movimentava da 30 a 40 milio-

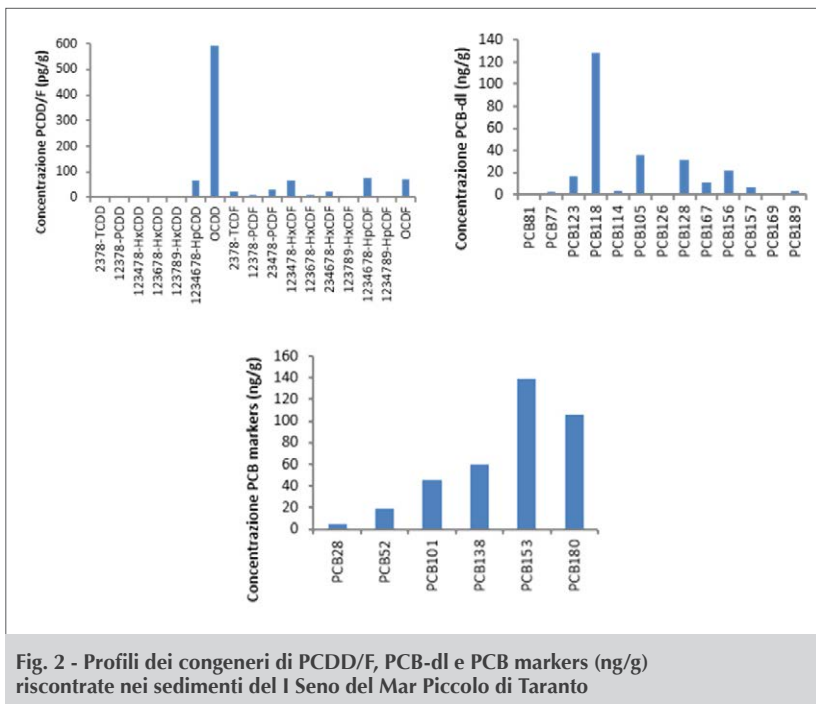


Fig. 2 - Profili dei congeneri di PCDD/F, PCB-dl e PCB markers (ng/g) riscontrate nei sedimenti del I Seno del Mar Piccolo di Taranto

ni di tonnellate di merci), l'area ospita l'arsenale della Marina Militare nonché la Stazione Navale, lo stabilimento siderurgico dell'ILVA, la raffineria dell'Eni. A seguito di un iter, iniziato con un'istanza presentata dalla Regione Puglia nel 1988, con Deliberazione del Consiglio dei Ministri del 30 novembre 1990 il territorio della provincia di Taranto è stato dichiarato "area ad elevato rischio di crisi ambientale"; dichiarazione reiterata poi con la Deliberazione del 11 giugno 1997. L'area ad alto rischio presenta un'estensione di circa 564 km², una popolazione residente di circa 280.000 abitanti ed una superficie costiera di circa 35 km². Sempre nel 1997, con decreto legislativo n. 22 del 5 febbraio e con la legge n. 426 del 9 dicembre 1998, alcune aree del territorio sono state dichiarate "Sito di Interesse Nazionale". Successivamente, con il Decreto del 10 gennaio 2000, il Ministero dell'Ambiente ha approvato la perimetrazione del SIN di Taranto e ne ha pubblicato la cartografica suddividendole in "aree a terra" ed "aree a mare" (Fig. 1). Ciascuna area presenta delle criticità ambientali, rappresentate principalmente da elevati livelli di contaminazione da metalli pesanti, PCB, IPA, diossine e furani. Nell'area sono presenti insediamenti industriali di

rilevante dimensione (acciaieria, raffineria, cementificio, centrali termoelettriche, due inceneritori e discariche di rifiuti urbani e tossici) che influenzano in modo significativo sia il quadro socio-economico che quello ambientale e della salute umana; l'elevata antropizzazione, talvolta incontrollata e poco supportata da infrastrutture adeguate, rappresenta un ulteriore aspetto di rischio per l'ecosistema [7]. All'interno del territorio sono presenti aree che possiedono caratteristiche di notevole interesse ai fini della conservazione del patrimonio naturale come zone umide, aree rupestri e boschive, corsi d'acqua, isole e tratti di costa sia di na-

tura sabbiosa che rocciosa; di particolare interesse sono le aree delle saline, le gravine, le isole Cheradi e il bacino del Mar Piccolo. Con Decreto n. 468 del 18 settembre 2001, il Ministero dell'Ambiente e del Territorio ha approvato il Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei SIN definendo gli interventi prioritari e individuando le fonti di finanziamento. Al fine di fronteggiare l'emergenza ambientale nel 2012 è stata disposta la nomina di un Commissario Straordinario per gli interventi urgenti di bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione di Taranto. Ad oggi, il Commissario, coordina con il supporto degli enti di ricerca pubblici del territorio, una serie di attività finalizzate alla definizione di un modello concettuale per la bonifica del Mar Piccolo di Taranto, bacino costiero che presenta nei sedimenti un elevato grado di contaminazione e che allo stesso tempo è una delle aree più importanti in Italia per le attività di mitilicoltura.

La contaminazione da organo clorurati nei sedimenti del Mar Piccolo

In uno studio condotto dal CNR IAMC di Taranto, in collaborazione con l'Università degli Studi della Basilicata, è stata analizzata la distribuzione dei

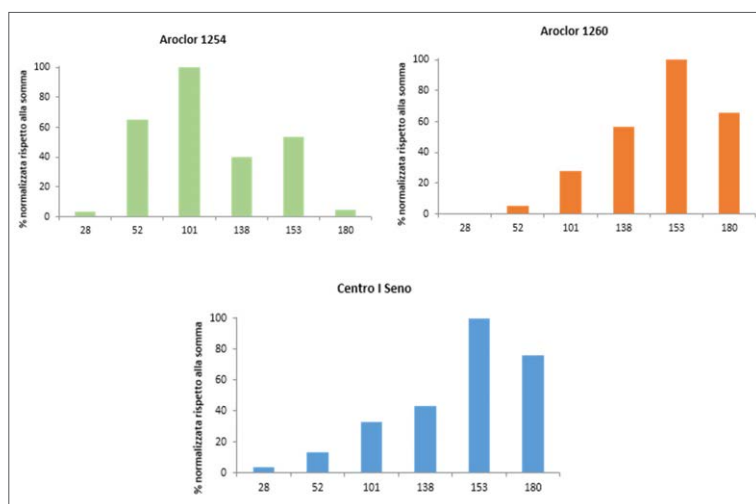


Fig. 3 - Confronto tra i profili delle miscele commerciali Aroclor 1254, 1260 e quello riscontrato nel presente studio

congeneri di PCB, diossine e furani nei sedimenti del I Seno del Mar Piccolo di Taranto, al fine di discriminare, tra le possibili fonti di contaminazione antropogeniche quelle maggiormente impattanti. Dal confronto tra i profili (Fig. 2) di PCDD e PCDF è stato possibile verificare la predominante presenza di diossine octa-clorurate (OCDD); tale profilo è comune a quello riscontrato in sedimenti marino-costieri fortemente impattati da fonti di emissione derivanti da combustione (*fingerprint*, EPA 2006 [8]). Per quanto riguarda i profili dei congeneri di PCB, diossina simili e indicatori, i congeneri predominanti sono stati rispettivamente il PCB 118 e il PCB 153.

I PCB non diossina simili costituiscono circa il 50% delle miscele commerciali Aroclor, usate fin dagli anni Trenta sia in circuiti chiusi, come fluidi dielettrici per trasformatori e condensatori, che in varie applicazioni (plastificanti, ecc.). Studi precedenti hanno mostrato nei sedimenti una contaminazione da PCB caratteristica di miscela Aroclor: nello specifico la miscela Aroclor 1260 è stata quella riscontrata maggiormente affine al profilo nei sedimenti. Quanto detto è stato

confermato anche nella presente indagine, mediante la correlazione dei profili dei PCB indicatori, con le rispettive concentrazioni nelle miscele Aroclor [9]. Prendendo in considerazione le sole miscele di Aroclor 1254 e 1260 è possibile verificare (Fig. 3), infatti, come il profilo dei congeneri sia maggiormente conforme a quello dell'Aroclor 1260 piuttosto che a quello dell'Aroclor 1254. Dall'analisi di tali profili è emerso che la distribuzione dei congeneri ha subito negli anni un processo di "weathering", ovvero alterazioni operate sia da fattori chimico-fisici sia da fattori biologici, che hanno quindi

variato i rapporti di concentrazione tra i vari congeneri. Nello specifico l'alterazione valutata per i PCB indicatori è stata spiegata considerando il verificarsi di processi di dechlorinazione anaerobica microbica che hanno portato ad una diminuzione dei congeneri maggiormente clorurati e ad un corrispondente aumento di quelli a minore grado di clorurazione. Per la contaminazione da PCB diossina-simili sono stati identificati i processi combustivi come principali fonti impattanti.

Sono stati, inoltre, confrontati i livelli di contaminazione dei sedimenti campionati con gli standard di qualità (SQA) relativi ai sedimenti marino-costieri, definiti nel DM 56 del 2009, e con i Livelli Chimici Limite (LCL) definiti da ISPRA per il sito di bonifica

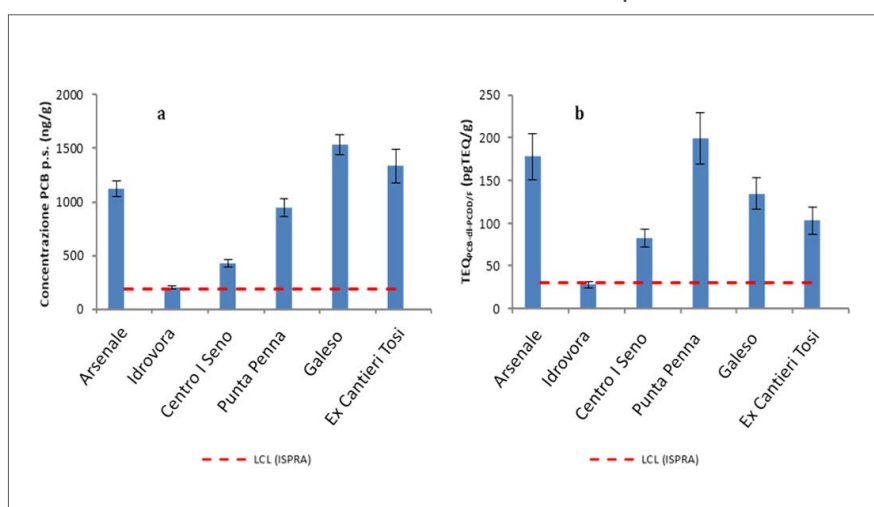


Fig. 4 - Confronti dei livelli di contaminazione con gli LCL definiti da ISPRA

di interesse nazionale di Taranto. Da tale confronto (Fig. 4) è emerso un livello considerevole di contaminazione dell'area indagata sia per il superamento degli standard di qualità sia per il superamento, tranne che alcune aree, dei LCL.

Conclusioni

Per quanto concerne la contaminazione da PCB, attualmente si possono distinguere 3 aree in cui è stata accertata la presenza di questi composti e che possono fungere da fonti primarie e/o secondarie di contaminazione dei sedimenti del Mar Piccolo di Taranto. Una possibile fonte primaria potrebbe essere rappresentata dall'area degli insediamenti produttivi sita nel Comune di Statte dove è stata accertata la presenza di discariche di rifiuti tossici e pericolosi. In questo caso la diffusione della contaminazione riguarderebbe le acque della falda carsica profonda lungo la direttrice Nord-Sud che influenza il Mar Piccolo di Taranto come bacino recettore di sorgenti sottomarine. Una seconda fonte primaria potrebbe essere rappresentata da aree a terra gestite dall'Arsenale della Marina Militare, in cui la presenza di PCB è stata accertata nei terreni e nella falda superficiale. In questo caso la contaminazione potrebbe essere veicolata dalla falda superficiale, che in quelle aree ha come recapito le sponde meridionali del Mar Piccolo. Infine, una fonte di contaminazione di tipo secondario, è rappresentata da sedimenti contaminati localizzati nell'area del I Seno, sede degli insediamenti della base navale. In questo caso la diffusione dell'inquinamento avviene verosimilmente attraverso la ripetuta sospensione dei sedimenti contaminati di tipo prevalentemente pelitico. Per quanto concerne i PCB diossina-simili le principali fonti impattanti sono, invece, riconducibili a processi combustivi e a deposizione di particolato atmosferico proveniente da emissioni dell'area industriale limitrofa alla città. Il grado di contaminazione dei sedimenti influenza, per fenomeni di risospensione, i livelli di contaminazione dei mitili allevati, soprattutto nel I

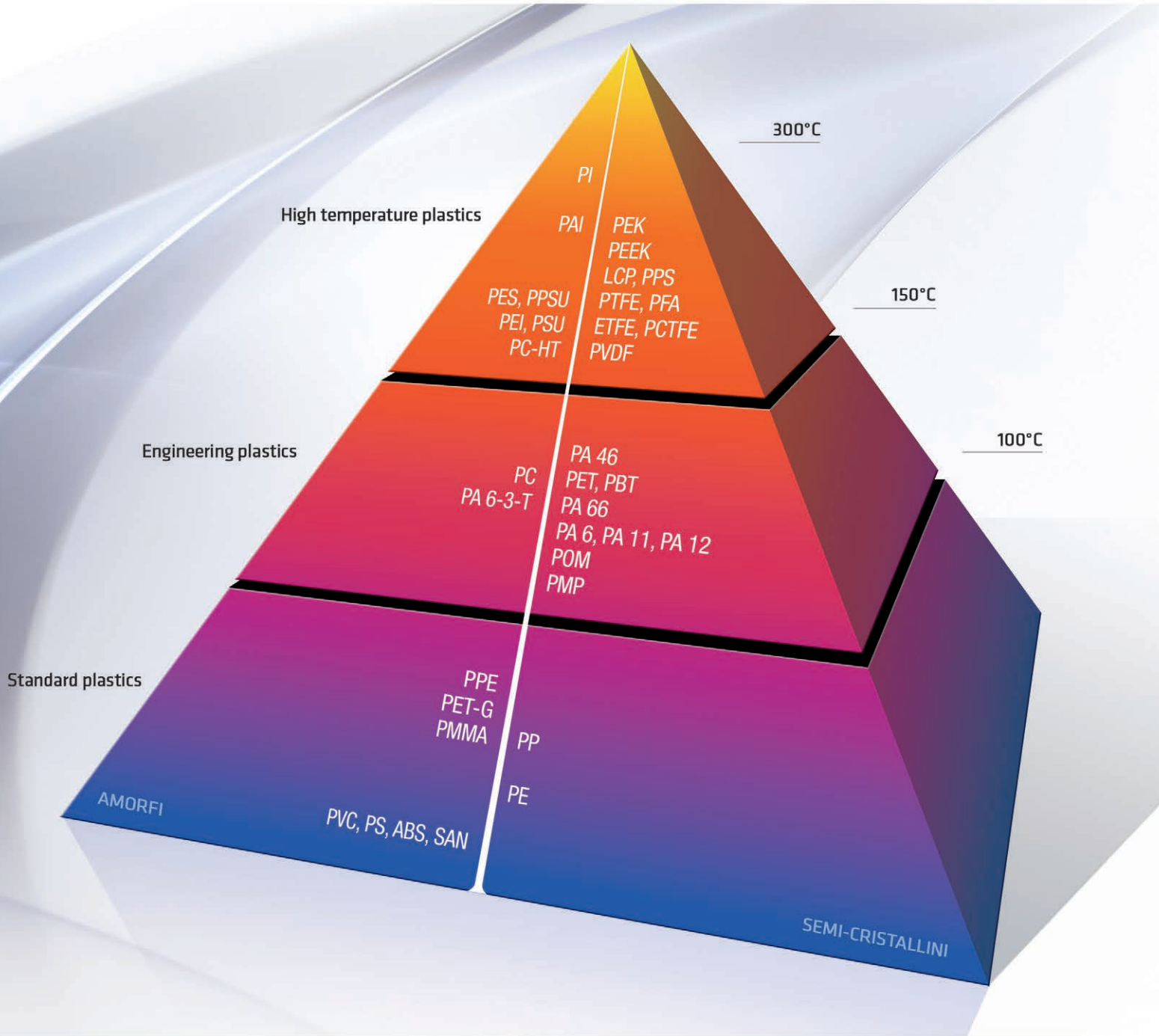
Seno, rendendo indispensabili idonei interventi di bonifica "ecocompatibili" che salvaguardino non solo l'ambiente ma anche le produzioni mitilicole.

BIBLIOGRAFIA


















- [1] World Health Organization and International Agency for Research on Cancer, 1997, **69**, 687.
- [2] Agenzia per la protezione dell'ambiente e dei servizi tecnici (APAT), 2006, 74.
- [3] H. Fiedler, *Environ. Eng. Sci.*, 1998, **15**(1), 49.
- [4] Regolamento (UE) N. 1259/11, 2 Dicembre 2011, *La Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, 320, 18.
- [5] Commissione Europea, Bruxelles, Comunicazione della commissione del consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico e Sociale Europeo, relativa all'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati (COM (2001)593) - Terza relazione consuntiva, 2010.
- [6] WHO Regional Office for Europe, Polychlorinated biphenyls (PCBs), Air Quality Guidelines Second Edition, 2000, Chapter 5.10.
- [7] www.commissariobonifichetaranto.it
- [8] EPA/600/P-03/002F, 2006, 677.
- [9] D.E. Schulz, G. Petrick, J.C. Duinker, *Environ Sci & Tech*, 1989, **23**, 852.

The Organochlorine Compounds Contamination in Marine Sediments of a Site of National Interest: the "Mar Piccolo" in Taranto

The Mar Piccolo in Taranto, site of national interest for remediation (SIN), is a coastal marine ecosystem in which the presence of human activities has led over time to the accumulation in marine sediments of toxic compounds such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) resulting mainly from industrial activities.



TECA®: semilavorati plastici ad alte prestazioni

	TECASINT®		TECANAT®		TECAFINE®
	TECAPEEK®		TECAPET®		CLEAR PET-G
	TECAFLON®		TECAST®		CLEAR PMMA
	TECAPEI®		TECAMID®		TECANYL®
	TECASON®		TECAFORM®		TECARAN®
			CLEAR PC		TECALIT®



DAVIDE MARCHETTO, AURELIO LAELLA, GIULIO POJANA
UNIVERSITÀ CÀ FOSCARI, VENEZIA
JP@UNIVE.IT

LE MICROPLASTICHE NELL'AMBIENTE MARINO

Si riassumono brevemente le problematiche ambientali delle microplastiche, la frazione più piccola (<5 mm) dei rifiuti plastici, nell'ambiente marino, con particolare attenzione alla loro presenza nelle acque del Mar Mediterraneo e lungo le coste italiane.

I polimeri di sintesi, genericamente chiamati plastiche, sono tra i prodotti maggiormente utilizzati nella realizzazione di imballaggi e di manufatti, per uso sia industriale che civile, grazie alle loro peculiari proprietà fisiche e chimiche. Dalla loro introduzione sui mercati mondiali negli anni Cinquanta (il polipropilene isotattico, ideato da Natta, iniziò ad essere prodotto dalla Montecatini nel 1957), la loro produzione è cresciuta costantemente sia in termini di volumi complessivi prodotti sia in termini di materiali proposti, passando da 1,5 Mton a 311 Mton del 2014, con un aumento medio annuo del 9%. L'Europa è attualmente seconda nella classifica mondiale dei produttori, alle spalle della Cina (20% vs. 26%). Oggi-giorno sono disponibili più di 20 distinte tipologie di materie plastiche, ma la maggioranza dei consumi è rappresentata da polietilene (PE, 29%), polipropilene (PP, 18%), polivinilcloruro (PVC, 15%), polietilenterefalato (PET, 20%), polistirene (PS, EPS, 7,8%) e nylon (PA, 1%). Dati i loro molteplici utilizzi, l'estesa diffusione e la buona resistenza chimica, risulta evidente il potenziale impatto sull'ambiente in caso di dispersione, in particolare su quello marino. Questi materiali hanno proprietà e

caratteristiche fisiche molto diverse tra loro, quali ad esempio la gravità specifica (0,83-1,05 g/cm³ per PE, PP e PS, e 1,13-1,38 per PA, PET e PVC), che spiega il loro diverso comportamento quando dispersi negli ambienti acquatici [1].

L'interesse scientifico e ambientale per la presenza nell'ambiente marino dei detriti di origine antropica, in particolare di quelli plastici, risale alla prima



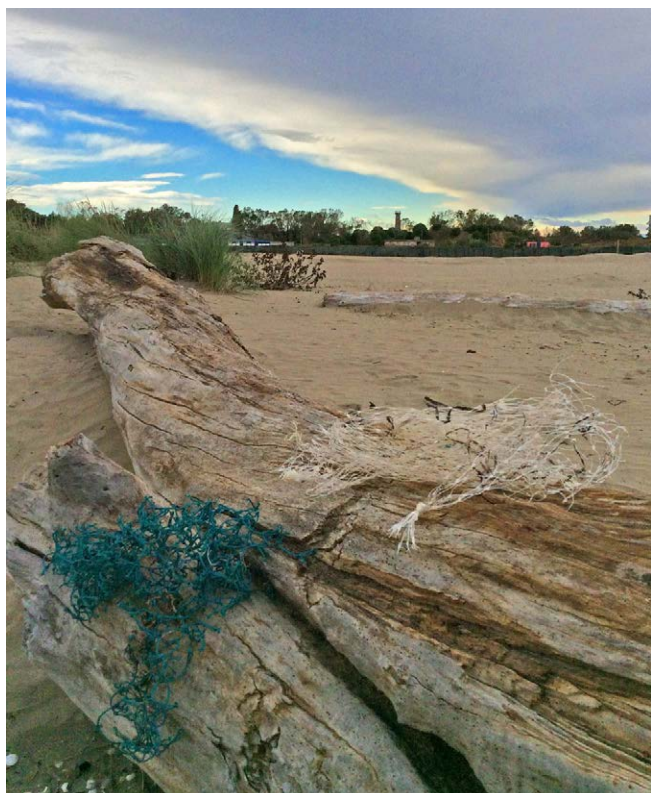


metà degli anni Settanta [2]. Già in una *short communication* intitolata “An End to Plastic Pollution?”, pubblicata nel 1970 sul primo volume della rivista scientifica *Marine Pollution Bulletin* [3], veniva preso in considerazione il problema dell’inquinamento marino da parte di manufatti di plastica, proponendo la loro rimozione attraverso l’aggiunta di additivi che ne favorissero la disgregazione in frammenti microscopici e, quindi, non più visibili. Questo approccio, nonostante costituisse un primo tentativo di affrontare il problema della “*plastic litter*” come fattore di contaminazione ambientale, non individuava purtroppo il problema costituito dalla plastica stessa, qualunque fosse la dimensione e la forma in cui si poteva presentare, anche a dimensioni nettamente inferiori al visivamente percettibile. La consapevolezza degli effetti ambientali delle plastiche “di piccole dimensioni”, crebbe dal 1972 grazie alle pubblicazioni di Carpenter *et al.* relative a monitoraggi effettuati nelle acque del Mar dei Sargassi occidentale [4] e delle coste del New England [5]. Nella prima [4], oltre a essere riportata l’ampia diffusione di particelle plastiche (“*plastic particles*” o “*small plastics*” nella letteratura scientifica del periodo) galleggianti o *neustoniche* (ovvero presenti all’interfaccia acqua-aria) nell’area indagata, se ne ipotizzava anche il possibile ruolo quali sorgenti e veicoli di contaminanti, policlorobifenili (PCB) in particolare; nella seconda [5] si riscontrava già l’ef-

fettiva ingestione di sferule di polistirene da parte dell’ittiofauna, sottolineando i potenziali effetti negativi sulla fisiologia digestiva delle specie coinvolte.

Negli anni successivi, grazie a sistematici ed estesi campionamenti in vaste aree dell’Atlantico Settentrionale [6, 7] e Meridionale [8] furono evidenziate l’entità e l’estensione del problema a scala oceanica. In particolare Morris [8] nel 1980 riportò la presenza dei *virgin pellets* (granuli primari per la produzione) in aree dell’oceano Atlantico Meridionale lontane da sorgenti di contaminazione,

dimostrando che le plastiche, flottando su lunghe distanze, potevano contaminare anche aree remote. La presenza di “*small plastics*” (0,3-100 mm) fu rilevata dal 1974 anche nel Pacifico Settentrionale e Subartico [9-11], nonostante le concentrazioni misurate fossero più basse (1 frammento ogni 9.000 m²) [9] rispetto al Mar dei Sargassi (1 ogni 280 m²) [4] e ad aree più centrali del Pacifico (1 ogni 29 m²) [12] precedentemente monitorate. Queste ricerche hanno avuto anche il grande merito di aver previsto una relazione tra le dinamiche oceanografiche, relative a correnti e vortici oceanici, e la distribuzione e l’accumulo dei detriti plastici in aree specifiche. Infatti, nel 1989, in alcuni rapporti relativi ai detriti marini pubblicati dall’agenzia statunitense NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) [13] venne descritta l’esistenza di estese aree con elevate densità di rifiuti plastici galleggianti in corrispondenza del vortice subtropicale del Nord Pacifico (oggi noto come *Great Pacific Garbage Patch*), con picchi di densità di ca. 1 frammento ogni 3 m² nel Mar del Giappone [13]. Nel 2001, grazie alle crociere oceanografiche effettuate da Moore *et al.* [14] e dall’Algalita Marine Research Foundation si portò all’attenzione dell’opinione pubblica il problema nella sua drammaticità, misurando nell’Oceano Pacifico una densità media di 1 detrito plastico ogni ca. 3 m², con picchi fino a 1/m², oltre a preoccupanti stime di rapporti in massa vicine all’u-



nità tra plastiche galleggianti e organismi planctonici. Le varie ricerche condotte evidenziarono, oltre all'importanza delle correnti e dei venti sulla distribuzione quantitativa delle plastiche neustoniche, come la presenza di fenomeni di convergenza a microscala, quale ulteriore, importante meccanismo nel concentrare localmente le plastiche, ne incrementassero la probabilità di entrare nelle catene trofiche marine [13]. Anche in Europa i primi studi sulle "small plastics" in ambiente marino risalgono ai primi anni Settanta, relativamente all'area britannica, con evidenze scientifiche sulla presenza di fibre [15] nelle acque costiere o di contaminanti specifici, quali sferule di polistirene nelle acque e nei sedimenti del Canale di Bristol [16], ed in pesci bentonici nell'estuario del Severn vicino a potenziali sorgente di immissione [17, 18]. Furono trovate densità di polistirene fino a 188 sferule/m³ in acqua, 20.000/m² sulle coste e 100.000/m² in alcune aree, dove le sferule di polistirene erano addirittura inglobate nei tubi di alcuni policheti [16].

L'interesse per le microplastiche negli ambienti litoranei e nei sedimenti era inizialmente mirato alla quantificazione dei *virgin pellets*, come risulta evidente da

studi condotti sulla costa orientale degli Stati Uniti [19], del Libano [20], della costa mediterranea della Spagna [21] e della Nuova Zelanda [22], e su aree di accumulo lontane dalle sorgenti, quali le coste delle Isole Bermuda o del Canada nord-orientale [23]. La loro presenza fu imputata a potenziali sorgenti puntuali quali scarichi di impianti di produzione e lavorazione industriale di materiali polimerici o fuoriuscite da operazioni portuali di carico e scarico. Nel 1992 l'Environmental Protection Agency Americana (EPA) pubblicò un rapporto tecnico contenente indicazioni per monitoraggio e misure per la riduzione della dispersione dei *virgin pellets* negli ecosistemi acquatici [24].

Gli studi sui detriti antropogenici in mare hanno contribuito a stimolare lo sviluppo di strumenti legislativi a livello internazionale per il controllo dell'immissione e dello smaltimento, in particolare dai nantati, di potenziali sorgenti di contaminazione. La London Dumping Convention (LDC) del 1973, elenca nell'Annex I i materiali di cui è vietato lo scarico in mare, tra cui le plastiche e altri materiali sintetici persistenti, mentre l'International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL) del 1978, specifica nell'Annex V norme che proibiscono "lo smaltimento in mare di tutte le plastiche, incluse ma non limitate a corde e reti sintetiche e sacchetti di spazzatura in plastica" [25].

Dal 2000 le "small plastics" cominciarono ad ottenere una maggiore attenzione: se negli anni precedenti si era constatata la presenza di rilevanti quantità di detriti plastici persistenti [14, 26, 27], successivamente iniziò a manifestarsi una crescente preoccupazione per la diffusione e l'incremento delle frazioni più piccole, sia introdotte direttamente in ambiente (microplastiche *primarie* [28, 29], ossia già prodotte in quell'intervallo dimensionale, quali i *virgin pellets* [24] o gli *scrubbers* [30, 31] utilizzati nei prodotti cosmetici ed industriali), sia, soprattutto, originate dalla frammentazione dei manufatti di dimensione maggiore (microplastiche *secondarie* [28, 29]), quali fibre e frammenti [32, 33]. Il termine "microplastics" fu introdotto per la prima volta nel 2004 da Thompson



et al.: analizzando campioni di plancton raccolti nelle acque tra le Isole Britanniche e l'Islanda dagli anni Sessanta agli anni Novanta, venne rilevato un significativo incremento nel tempo della concentrazione di microplastiche (in particolare microfibre) nelle acque [32], oltre ad una loro diffusa presenza anche nei sedimenti e nelle sabbie litoranee delle aree monitorate. Si dimostrò, quindi, come la contaminazione da microplastiche fosse molto comune, e si ipotizzò inoltre il rischio di un loro accumulo nell'ambiente a causa di un incremento della produzione di manufatti plastici, particolarmente di quelli monouso, unito alla longevità dei polimeri [32].

La contaminazione da microplastiche è stata affrontata a livello politico-legislativo negli Stati Uniti dal 2008 [34] e dal 2010 nell'Unione Europea, nell'ambito della direttiva comunitaria MSFD2008/56/EC (*Marine Strategy Framework Directive*) [35], recepita anche nella nostra legislazione nazionale, nel descrittore 10 per la stima del GES (Good Environmental Status) delle aree marine costiere [36, 37].

Per i detriti plastici non esiste ad oggi una classificazione dimensionale universalmente accettata, e nell'intervallo tra 1 nm e 10 cm i prefissi *nano*, *micro*, *meso* e *macro* vengono utilizzati in maniera arbitraria e non univoca [38]. Ragionevoli indicazioni di armonizzazione proporrebbero l'uso dei prefissi dimensionali del Sistema Metrico Internazionale, dove ad esempio *micro* indica dimensioni superiori a 1 μm e inferiori a 1 mm [39]. Il criterio attualmente più diffuso, proposto anche nei protocolli di monitoraggio della UE, definisce "microplastiche" le particelle polimeriche aventi dimensioni comprese tra 20 μm e 5 mm [34], suddividendo l'intervallo dimensionale in ulteriori due sottoclassi (20 μm -1 mm e 1-5 mm) [40]. Per i campioni prelevati da acque di mare superficiali il limite dimensionale inferiore è imposto dalla maglia dei retini da neuston utilizzati, generalmente da 200 o 333 μm . Nell'ultimo

decennio la presenza, le sorgenti, le origini e i potenziali effetti sugli organismi marini delle microplastiche sono stati ampiamente indagati [28, 39, 41, 42], grazie anche allo sviluppo di adeguati metodi di campionamento, separazione dalle matrici ambientali e analisi per la loro corretta identificazione. Le tecniche e i protocolli di indagine hanno assunto un ruolo fondamentale nei criteri di quantificazione e classificazione delle microplastiche, in quanto un'adeguata classificazione dovrebbe essere effettuata sia in termini di dimensione e morfologia sia di composizione polimerica. Per il campionamento, a seconda della matrice di provenienza, vengono impiegati setacci e reti, anche a cascata, per la raccolta di frammenti da arenile, sedimento, acqua superficiale o colonna d'acqua [43, 44].

Definita la classe dimensionale oggetto di indagine, la determinazione dell'effettiva identità polimerica dei frammenti risulta fondamentale per una corretta quantificazione delle concentrazioni, esprimibili in termini di numerosità per unità di superficie, volume o massa, sia di acqua che di sedimento. Questo risulta cruciale per i frammenti di dimensioni micrometriche, in quanto l'identificazione basata esclusivamente sulla microscopia ottica può portare a false attribuzioni, con un'errata classificazione di frammenti di diversa origine (minerale o vegetale) come plastiche nel 47-70% dei casi [43, 45]. Le principali tecniche analitiche per l'identificazione chimica delle microplastiche sono la spettroscopia infrarossa in



	Dimensioni (mm)	Densità media (min-max) n/m ² o n/m ³ (#)
Mediterraneo Nordoccidentale [59]	0,333-5	0,116 (0-0,892)
Mediterraneo Occidentale [60]	0,3-5	0,130 (0,01-0,42)
Mar Mediterraneo [61]	0,333-5	0,140
Mar Mediterraneo [62]	0,2-100	0,244
Israele [63]	<5	7,68 #
Corsica (Baia di Calvi) [64]	0,2-10	0,062 (0-0,688)
	0,2-2	0,034 (0-0,217)
	2-5	0,017 (0-0,395)
	5-10	0,011 (0-0,117)
Mar Ligure [65]	0,2-5	0,47 (0-4,83)
Mar Ligure [66]	0,2-5	0,49 (0,19-0,94) #
Sardegna sett. (Golfo dell'Asinara) [65]	0,2-5	0,06 (0-0,41)
Sardegna sett. (Golfo dell'Asinara) [66]	0,2-5	0,16 (0,10-0,24) #
Sardegna (Golfo di Oristano) [67]	n.r.	0,15 (0,01-0,35) #
Adriatico Meridionale [68]	0,2-5	0,83 (0,04-4,65)
Adriatico Settentrionale (Slovenia) [69]	0,3-5	0,472 (0,014-3,098)
Mar Adriatico (Lido di Venezia)	0,3-5	0,084 (0,022-0,229)

Tab. 1 - Microplastiche nelle acque superficiali del Mar Mediterraneo

trasformata di Fourier in modalità *Attenuated Total Reflection* (FT-IR-ATR), la spettroscopia Raman e, più recentemente, la Spettroscopia di Riflettanza nel Vicino Infrarosso (NIR). Queste tecniche possono essere anche accoppiate alla microscopia ottica per aumentarne la risoluzione (Micro-FT-IR-ATR, Micro-Raman). Sono disponibili anche strumenti portatili adatti all'utilizzo in campo [46, 47].

Altre tecniche impiegate sono la pirolisi e la termogravimetria accoppiate a gascromatografia-spettrometria di massa (Py-GC-MS, TGA-GC-MS), le quali consentono di identificare sia il polimero che gli eventuali additivi contenuti [48, 49], e la microscopia elettronica (SEM, SEM-EDS, ESEM-EDS).

L'identificazione delle microplastiche va preceduta da adeguate fasi di preparazione del campione per separarle dalle matrici ambientali in cui sono disperse e per rimuovere fattori di interferenza dati dal prolungato permanere nell'ambiente marino. La separazione dalla matrice, essendo le microplastiche composte

da polimeri con densità comprese generalmente tra 0,8 e 1,4 g/cm³, avviene generalmente per flottazione in soluzioni acquose saline concentrate di NaCl, ZnCl₂ o NaI [50-52] o per elutriazione [50]; le particelle vengono successivamente recuperate per filtrazione su setacci o filtri a membrana. Opportuni trattamenti chimici o enzimatici sono stati proposti per la rimozione dalla superficie delle microplastiche di interferenti, quali biofilm, incrostazioni superficiali, e sostanze organiche adsorbite,

naturali e di sintesi (petrolio, oli, inquinanti e contaminanti idrofobici, ecc.), che possono modificare la densità apparente dei frammenti [39, 53, 54] o indurre la formazione di aggregati, inficiando o addirittura impedendo una loro efficiente separazione dalla matrice, o influire negativamente sulla corretta identificazione spettroscopica dei polimeri [55].

La tutela dell'ambiente marino ed il controllo della contaminazione di rifiuti e plastiche possono essere affrontati correttamente adottando politiche ambientali a scala più ampia di quelle regionali e nazionali, data la natura transfrontaliera degli ecosistemi marini. Numerosi progetti e attività scientifiche internazionali stanno cercando in questi anni di armonizzare gli strumenti di monitoraggio e di adottare misure e norme più efficienti per abbattere le barriere e per l'applicazione delle norme, differenti da Stato a Stato, nonché proporre strumenti di gestione anche economica della problematica, dati gli impatti negativi su alcune attività, quali ad esempio pesca e turi-



	Tipologia	Dimensioni (mm)	Densità media (min-max) (n/kg)
Malta [71]	marino	<5	4,4 (0-12)
Isole Baleari [72]	costiero	0,063→2	100-900
Slovenia [73]	spiaggia	0,25-5	177,8 (max. 444)
	infralitorale	0,25-5	170,4
Isole Eolie [74]	portuale	0,063-5	151,0-678,7 (0-1037)
Laguna di Venezia [75]	subtidale	0,015-2,4	1445 (672-2175)
Mar Adriatico (Lido di Venezia)	spiaggia	1-5	10 (0-52,7)

Tab. 2 - Microplastiche nei sedimenti del Mar Mediterraneo

smo, già evidenziati a vari livelli [56-58]. In ambito europeo possono essere citati il progetto MARLISCO (MARine Litter in the Europe Seas; Social Awareness and CO-Responsability) e, a livello del bacino Adriatico-Ionico, il progetto DeFishGear, del programma di ricerca congiunto IPA Adriatic Cross-Border Cooperation della Commissione Europea, il quale tra il 2014 e il 2016 si è focalizzato sulle misure da adottare per la gestione e la riduzione dei rifiuti marini nell'area. Questo progetto ha incluso anche specifiche attività di monitoraggio di microplastiche in sedimenti costieri, acque marine superficiali e organismi marini in più punti delle coste adriatiche e joniche, dall'Italia alla Grecia, permettendo di ottenere i primi dati, attualmente in via di elaborazione e pubblicazione, sulla presenza di microplastiche in quest'area marina. Sul versante italiano è stata monitorata, da parte dell'ARPA-ER, la presenza di microplastiche nelle aree del litorale emiliano-romagnolo, mentre l'Università Ca' Foscari di Venezia ha investigato il litorale dell'isola del Lido di Venezia, presso la Bocca di Porto di Malamocco, principale accesso alla Laguna di Venezia per il traffico commerciale e zona di particolare valore ecologico e faunistico, già Sito di Interesse Comunitario (SIC) e Zona di Protezione Speciale (ZPS). Sono disponibili attualmente un discreto numero di dati relativi alla presenza di microplastiche nelle acque superficiali del Mar Mediterraneo (Tab. 1), che purtroppo non possono essere dettagliatamente confrontati, riferendosi ad intervalli dimensionali diversi ed essendo riportati in unità

di misura diverse (frammenti/m² o frammenti/m³). Nel Mediterraneo, le microplastiche sono presenti a concentrazioni comprese tra 1 particella su 1,2 m² e 1 su 16 m², valori che fanno ritenere anche quest'area soggetta in maniera rilevante a questi nuovi contaminanti, come prevedibile data la natura relativamente chiusa del mare Mediterraneo e la popolazione presente. I dati disponibili sul mare Adriatico al momento sono attualmente pochi. Per quest'ultimo, in ragione delle sue peculiarità oceanografiche, le correnti e lo spostamento delle masse d'acqua potrebbero giocare un ruolo rilevante nel diffondere e distribuire le plastiche disperse in mare, anche lontano dai punti di immissione, come recentemente evidenziato da studi modellistici [70].

Il monitoraggio delle microplastiche nei sedimenti del Mediterraneo è iniziato recentemente e i dati disponibili sono, di conseguenza, più scarsi (Tab. 2); risulta comunque evidente la contaminazione da microplastiche anche in questo comparto.

In futuro, per una corretta valutazione degli impatti legati alla presenza di microplastiche nell'ambiente marino, ne dovranno essere individuati e stimati con certezza gli effetti [76] sia sugli organismi marini sia sull'uomo, in quanto consumatore di risorse aliutiche. Le conseguenze dell'esposizione prolungata a questa forma di contaminazione e il trasferimento delle microplastiche lungo la catena trofica sono aspetti tutt'ora in fase di studio [77, 78] e gli eventuali sviluppi richiederanno ulteriore impegno e risorse da parte della comunità scientifica e delle istituzioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.L. Andrady, in *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann *et al.* (Eds.), Springer Open, 2015, 57.
- [2] P.G. Ryan, in *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann *et al.* (Eds.), Springer Open, 2015, 1.
- [3] *Mar. Pollut. Bull.*, 1970, **1**, 130.
- [4] E.J. Carpenter, K.L. Smith, *Science*, 1972, **175**, 1240.
- [5] E.J. Carpenter *et al.*, *Science*, 1972, **178**, 749.
- [6] J.B. Colton *et al.*, *Science*, 1974, **185**, 491.
- [7] R. van Dolah *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 1980, **11**, 352.
- [8] R.J. Morris, *Mar. Pollut. Bull.*, 1980, **11**, 164
- [9] D.G. Shaw, *Sci. Total Environ.*, 1977, **8**, 13.
- [10] D.G. Shaw, G.A. Mapes, *Mar. Pollut. Bull.*, 1979, **10**, 160.
- [11] R.H. Day, D.G. Shaw, *Mar. Pollut. Bull.*, 1987, **18**, 311.
- [12] C.S. Wong *et al.*, *Nature*, 1974, **247**, 30.
- [13] R.H. Day *et al.*, in *Proceedings of the Second International Conference on Marine Debris*. R.S. Shomura, M.L. Godfrey Eds., 1990, NOAA-TM-NMFS-SWFSC-154.
- [14] C.J. Moore *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2001, **42**, 1297.
- [15] J.B. Buchanan, *Mar. Pollut. Bull.*, 1971, **2**, 23.
- [16] A.W. Morris, E.I. Hamilton, *Mar. Pollut. Bull.*, 1974, **5**, 26.
- [17] S. Kartar *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 1973, **4**, 144.
- [18] S. Kartar *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 1976, **7**, 52.
- [19] H. Hays, G. Cormons, *Mar. Pollut. Bull.*, 1974, **5**, 44.
- [20] J.G. Shiber, *Mar. Pollut. Bull.*, 1978, **10**, 28.
- [21] J.G. Shiber, *Mar. Pollut. Bull.*, 1982, **13**, 409.
- [22] M.R. Gregory, *Mar. Pollut. Bull.*, 1977, **8**, 82.
- [23] M.R. Gregory, *Mar. Environ. Res.*, 1983, **10**, 73.
- [24] U.S.-EPA-Off. of Water, *Plastic Pellets in the Aquatic Environment: Sources and Recommendations*, Final Report, 1992, EPA842-B-92-010.
- [25] S.A. Lentz, *Mar. Pollut. Bull.*, 1987, **18**, 361.
- [26] J.G.B. Derraik, *Mar. Pollut. Bull.*, 2002, **44**, 842.
- [27] D.A. Wolfe, *Mar. Pollut. Bull.*, 1987, **18**, 303.
- [28] M. Cole *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2011, **62**, 2588.
- [29] GESAMP, *Sources, Fate and Effects of Microplastic in the Marine Environment: A Global Assessment*, P.J. Kershaw (Ed.), 2015, Rep. Stud. GESAMP No. 90.
- [30] V. Zitko, M. Hanlon, *Mar. Pollut. Bull.*, 1991, **22**, 41.
- [31] M.R. Gregory, *Mar. Pollut. Bull.*, 1996, **32**, 867.
- [32] R.C. Thompson *et al.*, *Science*, 2004, **304**, 838
- [33] D.K.A. Barnes *et al.*, *Phil. Trans. R. Soc. B*, 2009, **364**, 1985.
- [34] C. Arthur *et al.* (Eds.), *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris*. Sept 9-11, 2008. NOAA Tech. Mem.2009, NOS-OR&R-30.
- [35] F. Galgani *et al.*, *ICES J. Mar. Sci.*, 2013, **70**, 1055.
- [36] F. Galgani *et al.*, *Marine Strategy Framework Directive Task Group 10 Report Marine litter*, 2010, JRC Sci. and Techn. Rep., ICES/JRC/IFREMER Joint Report (No. 31210-2009/2010), 57.
- [37] F. Galgani *et al.*, *MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter. Technical Recommendations for the Implementation of MSFD Requirements*. JRC Sci. and Techn. Rep., 2011, No 25009 EN-2011.
- [38] N. Hartmann *et al.*, 2015, *Aquatic ecotoxicity testing of nanoplastics: lessons learned from nanoecotoxicology*. Kgs. Lyngby: DTU Environment. [Sound/Visual production (digital)]. ASLO Aquatic Sciences Meeting 2015, Granada, Spain, 22/02/2015.
- [39] A.L. Andrady, *Mar. Pollut. Bull.*, 2011, **62**, 1596.
- [40] G. Hanke *et al.*, *MSFD GES technical subgroup on marine litter. Guidance on monitoring of marine litter in European Seas*. Luxembourg: JRC-Institute for Environmental and Sustainability, Publications Office of the EU, 2013.



- [41] J.A. Ivar do Sul, M.F. Costa, *Environ. Pollut.*, 2014, **185**, 352.
- [42] J. Wang *et al.*, *Mar. Environ. Res.*, 2016, **113**, 7.
- [43] V. Hidalgo-Ruz *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 3060.
- [44] J. Pinto da Costa *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2016, **566-567**, 15.
- [45] J.H. Dekiff *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2014, **186**, 248.
- [46] T. Rocha-Santos *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2015, **65**, 47.
- [47] J.P. Harrison *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2012, **416**, 455.
- [48] E. Fries *et al.*, *Environ. Sci. Process. Impacts*, 2013, **15**, 1949.
- [49] M. Eriksen *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, **77**, 177.
- [50] H.K. Imhof *et al.*, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 2012, **10**, 524.
- [51] M.T. Nuelle *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2014, **184**, 161.
- [52] M. Claessens *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, **70**, 227.
- [53] S. Morét-Ferguson *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2010, **60**, 1873.
- [54] D. Eerkes-Medrano *et al.*, *Water Res.*, 2015, **75**, 63.
- [55] M. Cole *et al.*, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, Article n. 4528, doi: 10.1038/srep04528.
- [56] S. Newman *et al.*, in *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann *et al.* (Eds.), Springer Open, 2015, 367.
- [57] L. Jęftić *et al.*, *Marine Litter: A Global Challenge - UNEP Report*, 2009.
- [58] A. McIlgorm *et al.*, *Ocean Coast. Manage.*, 2011, **54**, 643.
- [59] A. Collignon *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2012, **64**, 861.
- [60] F. Faure *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, **22**, 12190.
- [61] L.F. Ruiz-Orejón, *Mar. Environ. Res.*, 2016, **120**, 136.
- [62] A. Cózar *et al.*, *PLOS ONE*, 2015, e0121762. doi:10.1371/journal.pone.0121762.
- [63] N. van der Hal *et al.*, *Proceedings of MICRO 2016: Fate and Impact of Microplast. in Marine Ecosystems*, 2016, 13.
- [64] A. Collignon *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, **79**, 293.
- [65] M.C. Fossi *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2012, **64**, 2374.
- [66] M.C. Fossi *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2016, **209**, 68.
- [67] G.A. De Lucia *et al.*, *Mar. Environ. Res.*, 2014, **100**, 10.
- [68] G. Suaria *et al.*, *Proceedings of MICRO 2016: Fate and Impact of Microplast. in Marine Ecosystems*, 2016, 51.
- [69] T. Gaišć *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.031>.
- [70] S. Liubartseva *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2016, **103**, 115.
- [71] T. Romeo *et al.*, *Environ. Monit. Assess.*, 2015, **187**, 747.
- [72] C. Alomar *et al.*, *Mar. Environ. Res.*, 2016, **115**, 1.
- [73] B.J.L. Laglbauer *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, **89**, 356.
- [74] P. Fastelli *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 2016, in press.
- [75] A. Vianello *et al.*, *Estuar. Coast. Shelf S.*, 2013, **130**, 54.
- [76] D. Lithner *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2011, **409**, 3309.
- [77] M.A. Browne *et al.*, *Proc. R. Soc. B.*, 2015, **283**, <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2014.2929>.
- [78] K. Duis, A. Coors, *Environ. Sci. Eur.*, 2016, **28**, 2.

Microplastics in the Marine Environment

The emerging environmental issue of microplastics, the finest fraction (<5 mm) of plastic litter, in the marine environment, is here briefly reviewed, with particular attention paid to their presence and distribution in the Mediterranean Sea and along the Italian coast.

ROBERTO LAURI^A - FEDERICO CIOCI^B - BIANCAMARIA PIETRANGELI^A^AINAIL RICERCA, DIPARTIMENTO INNOVAZIONI TECNOLOGICHE E SICUREZZA DEGLI IMPIANTI, PRODOTTI E INSEDIAMENTI ANTROPICI^BNOVAMONT

R.LAURI@INAIL.IT

GESTIONE IN SICUREZZA DI UN PROCESSO INDUSTRIALE FINALIZZATO ALLA PRODUZIONE DI BIOPLASTICHE

Nell'ottica di favorire la diffusione di modelli di sviluppo sostenibile vengono utilizzate fonti rinnovabili per produrre bioplastiche. L'articolo descrive le soluzioni tecniche, applicate ad un processo di produzione di bioplastiche a partire da amido di mais al fine di migliorare il livello di sicurezza della fase di sintesi, che costituisce il primo step del processo produttivo esaminato.



Fig. 1 - Mater-Bi (fonte: Novamont)

Il sistema produttivo del nostro Paese sta mettendo in campo azioni concrete sul territorio che vanno nella direzione di una progressiva riduzione degli impatti ambientali, investendo in tecnologie sempre più pulite per produrre beni sempre più innovativi e di elevata qualità ambientale. È ormai preponderante la necessità di ricorrere a modelli di sviluppo sosteni-

nibile, caratterizzati dal passaggio da un approccio alle risorse di tipo dissipativo ad uno di tipo conservativo: ne è un esempio l'impiego di fonti rinnovabili per la produzione di bioprodotto (bioplastiche, biochemicals, biolubrificanti, etc.), un settore in cui l'Italia è pioniere e uno dei Paesi più avanzati a livello europeo. La corretta progettazione e gestione degli impianti di bioraffineria è condizione necessaria per garantire la tutela dell'ambiente e dei lavoratori ed il modo con cui l'industria risponderà all'esigenza di informazioni sulla sicurezza dei processi industriali potrà contribuire a confermarne l'opinione positiva da parte dell'opinione pubblica.

Il Dipartimento "Innovazioni Tecnologiche e Sicurezza degli Impianti, Prodotti ed Insediamenti Antropici" (DIT) dell'INAIL - Ricerca svolge attività di ricerca sulla tematica dello sviluppo in sicurezza delle bioraffinerie, portando avanti progetti specifici in collaborazione con importanti aziende attive nel panorama nazionale ed internazionale. Attualmente moderne



tecnologie proprietarie consentono di produrre bioplastiche con caratteristiche e proprietà d'uso del tutto simili alle plastiche tradizionali ma, allo stesso tempo, completamente biodegradabili e compostabili (cioè smaltite mediante il riciclaggio organico) ai sensi della norma europea EN13432, che costituisce il più importante riferimento tecnico per i produttori di materiali, le autorità pubbliche, i compostatori, i certificatori e i consumatori. I risvolti applicativi delle bioplastiche sono molteplici e spaziano dall'agricoltura, alle stoviglie

monouso, agli imballaggi, alle raccolte differenziate, alla GDO, etc. Oggetto del presente lavoro, frutto di recenti studi, è la descrizione delle misure di sicurezza adottate da Novamont nel complesso industriale Polymer di Terni per la fase di sintesi (caratterizzata da un'iniziale reazione di esterificazione di monomeri e dalla successiva polimerizzazione di oligomeri), che rappresenta il primo step del processo produttivo della famiglia di bioplastiche Mater-Bi, utilizzando, tra le altre materie prime, amido di mais in polvere.

Il ciclo di produzione della bioplastica

L'impianto esaminato è composto dalle seguenti aree [1]:

- unità di polimerizzazione, nella quale vengono prodotti i biopolimeri Origo-Bi, successivamente impiegati nelle unità di estrusione reattiva;
- reparti di *estrusione reattiva* e complessazione dell'amido, in cui avviene la produzione del Mater-Bi (Fig. 1).

Il ciclo di produzione comincia con il processo di sintesi (unità di polimerizzazione), caratterizzato dalle seguenti reazioni:

- 1) esterificazione e transesterificazione catalitica di monomeri solidi e liquidi (Fig. 2) e conseguente formazione di oligomeri e sottoprodotti volatili (SOV);

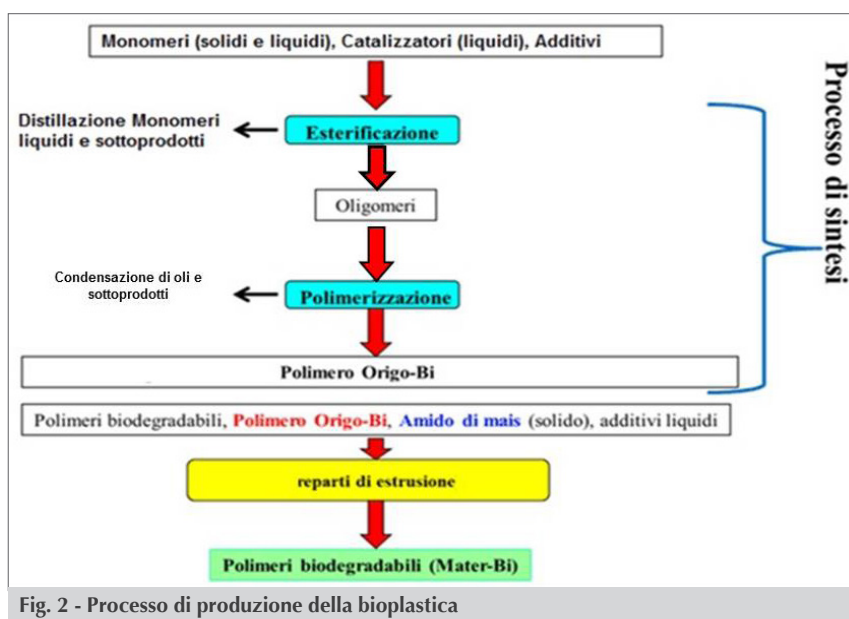


Fig. 2 - Processo di produzione della bioplastica

- 2) polimerizzazione catalitica (policondensazione) degli oligomeri con formazione di polimeri e SOV (sottoprodotti).

L'impianto di polimerizzazione è composto da alcune linee di produzione, suddivise nelle seguenti sezioni:

- 1) stoccaggio delle materie prime solide e liquide;
- 2) caricamento delle materie prime solide mediante trasporti pneumatici in vuoto;
- 3) processo di sintesi (processo di esterificazione e processo di polimerizzazione);
- 4) taglio, granulazione, vagliatura, omogeneizzazione e stoccaggio.

Gli impianti di *estrusione reattiva* sono composti complessivamente da ulteriori varie linee continue.

Il processo di produzione per ogni linea può essere schematicamente suddiviso nelle seguenti fasi:

- 1) stoccaggio di materie prime solide e liquide;
- 2) caricamento, dosaggio e miscelazione delle materie prime solide e liquide;
- 3) processo di estrusione reattiva e complessazione dell'amido;
- 4) granulazione, vagliatura, omogeneizzazione, stoccaggio del prodotto e confezionamento.

Il ciclo di lavorazione prevede l'impiego delle seguenti materie prime (in parte di origine vegetale):

- amido di mais in polvere (stoccato sfuso in silos);

- additivi (liquidi e solidi);
- oli plastificanti (liquidi);
- polimeri biodegradabili (solidi in granuli).

Queste sostanze vengono prelevate dai luoghi di stoccaggio, convogliate al sistema di dosaggio ed alimentate con modalità e dispositivi diversi a seconda del loro stato fisico. Le materie prime, dopo essere state premiscelate, vengono sottoposte ad un processo di estrusione reattiva, nel quale avvengono le trasformazioni chimico-fisiche (destrutturazione, plastificazione e complessazione dell'amido), che portano alla realizzazione del prodotto allo stato fuso. Nella sezione terminale dell'estrusore è presente un sistema di degasaggio per estrarre le sostanze volatili ed i vapori dal materiale ancora fuso. Il prodotto viene successivamente fatto fluire attraverso la filiera, granulato e raffreddato con un sistema di taglio in testa. I granuli solidi vengono successivamente sottoposti a vagliatura (per ottenere la prestabilita granulometria) ed inviati ai silos di analisi, dove il prodotto viene temporaneamente stoccato in attesa dei test. Il laboratorio di controllo della qualità preleva i campioni di prodotto ed effettua le analisi, che permettono di attestare la rispondenza dello stesso alle specifiche ed agli standard previsti. I lotti di produzione, che superano le analisi, vengono stoccati in appositi silos e quindi confezionati.

Le criticità del processo di sintesi

I reattori dell'impianto di polimerizzazione sono caratterizzati dalle seguenti condizioni di esercizio:

- reattore di esterificazione: temperatura variabile a seconda delle fasi (regolata dal sistema di termostatazione a ricircolazione di olio diatermico) e pressione variabile dalle condizioni atmosferiche al vuoto ($p < p_{atm}$);
- reattore di polimerizzazione: temperatura variabile, a seconda delle fasi (regolata mediante termostatazione), e condizioni di vuoto ($p < p_{atm}$).

Le criticità riscontrate nel processo di sintesi sono:

- la presenza di una fase esotermica (durante la polimerizzazione), il cui rilascio di energia termica

viene controllato attraverso il sistema di termostatazione al fine di evitare l'insorgere di reazioni "runaway";

- formazione di sottoprodotti volatili nei reattori di esterificazione e polimerizzazione.

Sulla base dei valori della temperatura di ebollizione e del punto di infiammabilità, i sottoprodotti volatili rientrano nella Categoria 2 di classificazione dei liquidi infiammabili ai sensi del Regolamento CE 1272/2008 [2] ed a tale categoria è associata l'indicazione di pericolo H 225 (liquido e vapore facilmente infiammabili). Pertanto sono state introdotte delle specifiche misure di sicurezza finalizzate a inertizzare il volume interno dei reattori e a gestire in modo sicuro sia i loro sfiati nel serbatoio di blowdown che l'alimentazione dei reagenti solidi nei due suddetti reattori.

La sicurezza nella gestione dei processi dell'impianto di polimerizzazione: il sistema di termostatazione

Ogni reattore di esterificazione, a seconda delle fasi, lavora a diversi livelli di temperatura e le sue condizioni termiche sono regolate da un sistema di termostatazione costituito da:

- una serpentina in cui fluisce olio diatermico;
- una batteria di scambiatori a fascio tubiero;
- due pompe centrifughe in parallelo.

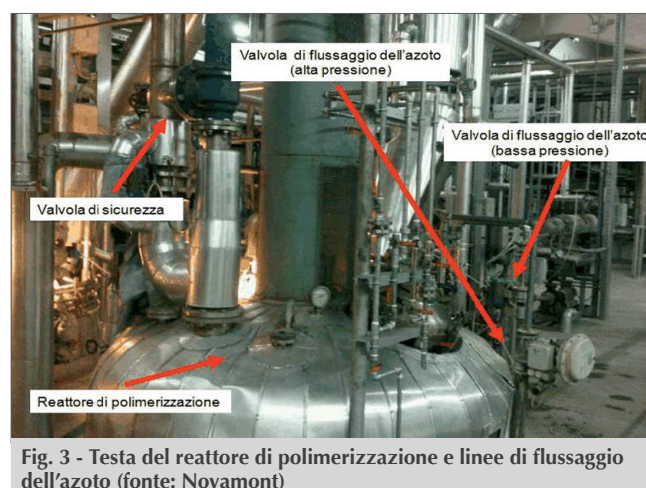
Questa ultima soluzione è stata adottata per garantire continuità alla circolazione del fluido nella camicia (serpentina) anche in caso di guasto di una delle due turbomacchine operatrici. Questo aspetto non è di rilevanza secondaria ai fini del livello di sicurezza del ciclo produttivo, in quanto tale opzione garantisce la sottrazione di calore dal reattore di polimerizzazione, evitando l'insorgere di reazioni fuggitive, che potrebbero essere favorite da fasi esotermiche [3]. La struttura dei sistemi di termostatazione è identica per i due reattori principali (esterificazione e polimerizzazione) di ciascuna linea. Una centralina di termostatazione dell'olio, associata ad un sistema automatico di gestione, è in grado di



regolare con esattezza la temperatura dell'olio da inviare ai reattori e conseguentemente la temperatura della massa reagente all'interno di essi. La reazione di esterificazione è fortemente endotermica ($\Delta H_r > 0$, cioè la reazione avviene con assorbimento di energia termica dall'esterno) e ciò facilita la gestione del processo, poiché solitamente sono le reazioni esotermiche ($\Delta H_r < 0$, cioè vi è rilascio di calore verso l'ambiente esterno) quelle che presentano maggiori problematiche di sicurezza, dal momento che è necessario rimuovere il calore prodotto per evitare che ciò produca un aumento della cinetica di reazione [4], con ulteriore sviluppo di energia termica e la possibilità di innescare una reazione fuggitiva (*runaway*). I processi condotti, la modesta entità dell'energia termica rilasciata e la presenza del sistema di termostatazione in grado di "asportare" con rapidità il calore sviluppatosi, attraverso il raffreddamento del fluido termovettore con acqua di torre, consentono di ritenere estremamente basso il rischio di insorgenza di reazioni *runaway*, anche in presenza di errori degli operatori o nell'alimentazione delle materie prime. Nonostante la debole esotermia del processo non si è rinunciato alla possibilità di effettuare un "raffreddamento di emergenza" (incremento del livello di sicurezza) dei reattori [5], qualora le condizioni lo richiedessero. Questa soluzione consente di inviare direttamente in camicia l'olio diatermico, bypassando l'intera linea del circuito primario.

La sicurezza nella gestione dei processi dell'impianto di polimerizzazione: la presenza di SOV

Particolare attenzione è stata rivolta alla fase di carico dei reagenti solidi nei reattori (sia di esterificazione che di polimerizzazione) in quanto essi lavorano in condizioni di vuoto ($p < p_{atm}$) e pertanto sono state adottate misure di sicurezza finalizzate ad evitare pericolose infiltrazioni di aria, che potrebbe generare miscele potenzialmente esplosive con i solventi presenti nei reattori. Ciò è stato otte-



nuto con la polmonazione di entrambi i reattori con azoto (Fig. 3) per inertizzare il loro volume interno e con l'alimentazione delle materie prime solide mediante tramogge di carico flussate con N_2 (gas inerte) al fine di evitare che l'ambiente "interno" del reattore venga a contatto con l'ambiente esterno (aria). Specifiche soluzioni tecniche sono state predisposte per la gestione degli sfiati dei reattori (di esterificazione e di polimerizzazione) a causa della presenza al loro interno di composti infiammabili (solventi), che potrebbero essere trascinati nel serbatoio di *blowdown* (unità di raccolta). La portata gassosa, espulsa dagli sfiati, ha un tenore volumetrico di O_2 residuo estremamente basso, che viene costantemente monitorato da analizzatori (Fig. 4) per evitare di ricadere all'interno del campo di infiammabilità della miscela. La ridondanza di tale strumentazione assicura continuità alla rilevazione anche in presenza di guasti. Inoltre le linee di convogliamento degli sfiati al serbatoio di *blowdown* vengono mantenute in costante depressione al fine di evitare anche minime perdite verso l'esterno, le quali potrebbero generare delle atmosfere potenzialmente esplosive, introducendo una situazione di possibile pericolo per gli operatori. Queste linee sono provviste anche di misure di protezione dalle esplosioni, quali arrestatori di fiamma (Fig. 5) in grado di estinguere onde di combustione, provenienti da entrambi i versi di flusso (installazione in-line), e resistere a sovrapressioni anche

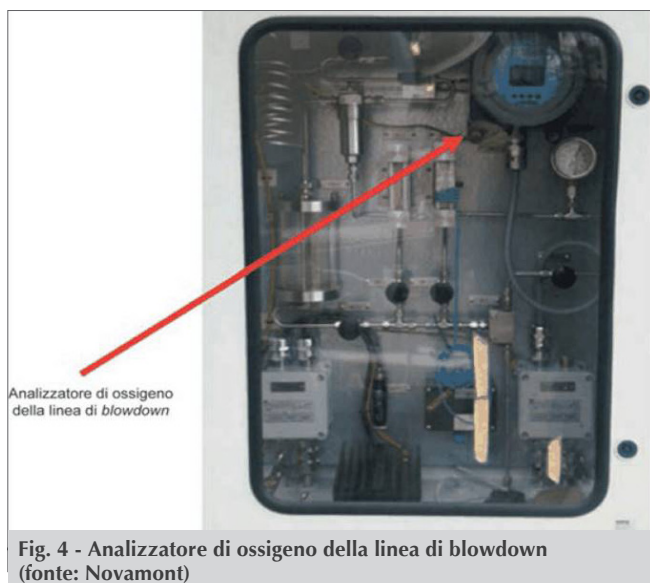


Fig. 4 - Analizzatore di ossigeno della linea di blowdown (fonte: Novamont)

elevate. Inoltre l'unità di raccolta è costantemente inertizzata con azoto per evitare la formazione di atmosfere potenzialmente esplosive.

La strumentazione impiegata per la gestione del ciclo produttivo del Mater-Bi presenta un elevato grado di affidabilità ed è opportunamente ridondata per garantire elevati standard di sicurezza e di capacità di controllo, evitando pericolose deviazioni dei parametri di esercizio dalle condizioni impostate. Ciò viene conseguito mediante regolari manutenzioni, verifiche di funzionalità e tarature periodiche degli strumenti di misura in modo da ridurre la probabilità di malfunzionamenti. Tale strumentazione permette sia la verifica in campo sia il monitoraggio e la supervisione da remoto, presso la sala controllo, dei dati e dei valori delle grandezze di riferimento.

Conclusioni

Le misure di sicurezza adottate per la gestione dei processi di polimerizzazione, sono caratterizzate da un tempestivo e preciso intervento, che è stato ottimizzato mediante il supporto della ridondanza della strumentazione, che riduce al minimo le deviazioni dalle condizioni ottimali delle grandezze fisiche di riferimento. In questo modo è stato possibile coniugare il raggiungimento di elevati standard di qualità con la conduzione in sicurezza dell'intero processo produttivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Pietrangeli, R. Lauri, D.S. Accardi, "Biotecnologie per lo sviluppo sostenibile: Applicazioni e Sicurezza", Monografia INAIL Ricerca, Milano, 2014, ISBN 978-88-7484-385-5.
- [2] Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 Dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele.
- [3] R. Lauri *et al.*, "Condurre in sicurezza una reazione con sviluppo di idrogeno", *ICP Rivista dell'industria chimica*, gennaio 2009, 26.
- [4] J.A. Barton, R.L. Rogers, "Chemical Reaction Hazards", IChemE, 2nd Ed., 1996.
- [5] J.A. Barton, P.F. Nolan, "Incidents in the Chemical Industry Due to Thermal Runaway Reactions", IChemE Symposium Series, No. 115, 1989.

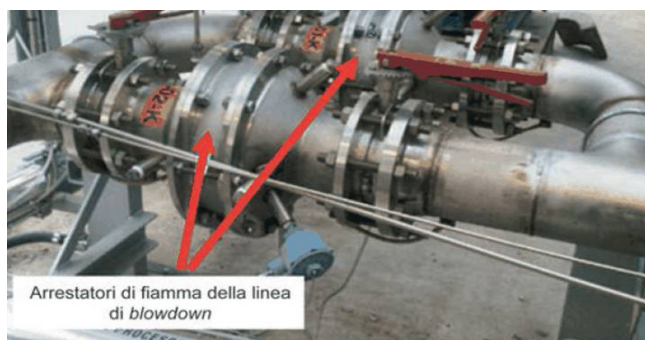


Fig. 5 - Arrestatori di fiamma della linea di blowdown (fonte: Novamont)

Safe Management of an Industrial Process Aimed at Bioplastics Production

In order to support the diffusion of models of sustainable development, renewable feedstocks are used to produce bioplastics. The paper describes the technical systems, applied to a bioplastics production cycle from maize starch in order to improve the safety level of the synthesis stage, which is the first step of the examined productive process.

sps ipc drives

ITALIA

7ª edizione

FOCUS
KNOW
HOW 4.0

A SPS Italia, l'automazione e il digitale per l'industria.

In fiera a Parma, 23-25 maggio 2017

- Big Data e Analytics
- Comunicazione industriale
- Cyber Security
- HMI
- IIoT e M2M
- Infrastrutture meccaniche
- IPC
- PLC
- Realtà aumentata
- Robotica collaborativa
- Sensori
- Sistemi di azionamento
- Software industriale
- System Integrator

Per l'ingresso gratuito registrati su www.spsitalia.it

f t in You Tube
visitatori@spsitalia.it


 messe frankfurt



MAURIZIO REMELLI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E FARMACEUTICHE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FERRARA
MAURIZIO.REMELLI@UNIFE.IT

ISMEC 2016 AND THE 9TH EDITION OF FERNANDO PULIDORI AWARD

The 2016 edition of the International Symposium on Metal Complexes took place in Barcelona (Spain) and it was attended by almost one hundred of delegates from all over the world. The traditional Fernando Pulidori Prize (9th Edition) was awarded this year to Natalia Busto Vázquez, from the University of Burgos.

 The VII edition of the International Symposium on Metal Complexes (ISMEC 2016) (<http://ismec2016.com/index.html>), took place in Barcelona (Spain) from the 7th to 10th of June 2016, organized by the research group of prof. Manuel Valiente (Universitat Autònoma de Barcelona), at the splendid location of Casa Convalescència. ISMEC 2016 is the 43rd edition of a series of Meetings that began in 1974 as the National Congress of the Italian group of “Thermodynamics of Complexes”. More than a decade later, in 1989, the 1st Italian-Spanish Congress on Thermodynamics of Metal Complexes was held in Modena, Italy, opening a series of annual meetings alternatively held in Italy and Spain. Therefore, starting from the 2010 edition of the congress, held in Bilbao (Spain), the participation was widened again and the name was changed to “International Symposium on MEtal Complexes (ISMEC)”. The ISMEC 2016 conference hosted about 80 participants coming from all over the world.

The Meeting has been focused on various aspects of the basic studies and applications of the thermodynamics and kinetics of metal complexes, in particular concerning the following general topics:

- Chemical thermodynamics;

- Solution equilibria and coordination chemistry;
- Metal-complex interactions with biomolecules;
- Metals in diseases: transport, homeostasis and toxicity;
- Metal-based drugs: therapy and diagnosis;
- Analytical methods and sensors based on metal complexes;
- Proteomics and metabolomics;
- Metals in supramolecular chemistry;
- Computational methods for equilibrium analysis.

The Meeting proved a valuable forum for discussion on the latest and most important advances on the above areas, helping to create new collaborations between researchers with different expertise and complementary knowledge.

The program included three plenary lectures:

- “Novel Nanocomposite for High Efficiency Solid Oxide Fuel Cell”, M. Muhammed (Functional Materials Division, The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden);
- “Redox and Coordination Environment: Controls over Uranium Behavior in Complex Natural Sediments”, J. Bargar (Chemistry and Catalysis Division, Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, USA);



The ceremony of the 9th Edition of Fernando Pulidori Prize, awarded to Natalia Busto Vázquez

- “Metal Imaging at Nanometer Level in Biological Cells by Nano Secondary Ion Mass Spectrometry (NANOSIMS)”, D. Schaumlöffel (Research Director CNRS Université de Pau et des Pays de l’Adour/CNRS IPREM UMR, Pau, France).

In addition, 2 key-note and 25 oral communications were presented, along with 42 posters.

A novelty of this edition was the “BROKERAGE SESSION”, intended to favour the onset of collaborations and research projects, the exchange for personal training in the best specialized centres and the transfer of specific technology between labs.

This session consisted of individual meetings of twenty minutes, where the people had the opportunity to meet other key participant persons to discuss and achieve agreements for their future activity. The topics of these personal meetings were:

- Academic Research

- Industrial Development Research;
- Technical Training Formation in specific topic/technique;
- Start-Up generation from research results.

In addition, one session was devoted to the visit to ALBA, the 3rd generation Synchrotron Light facility located in Cerdanyola del Vallès, (Barcelona).

During ISMEC 2016, the Fernando Pulidori Prize (9th Edition) was awarded to Natalia Busto Vázquez, a Post-Doc student from the University of Burgos, presenting the paper entitled: “Ag₂ and Ag₃ Clusters: Synthesis, Characterization, and Interaction with DNA” (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 7612). An extended abstract of that paper can be found in the following pages of this journal.

ISMEC 2017 will be held in Dijon, France, on 11th-15th June 2017 (<https://ismec2017.sciencesconf.org/resource/page/id/3>).

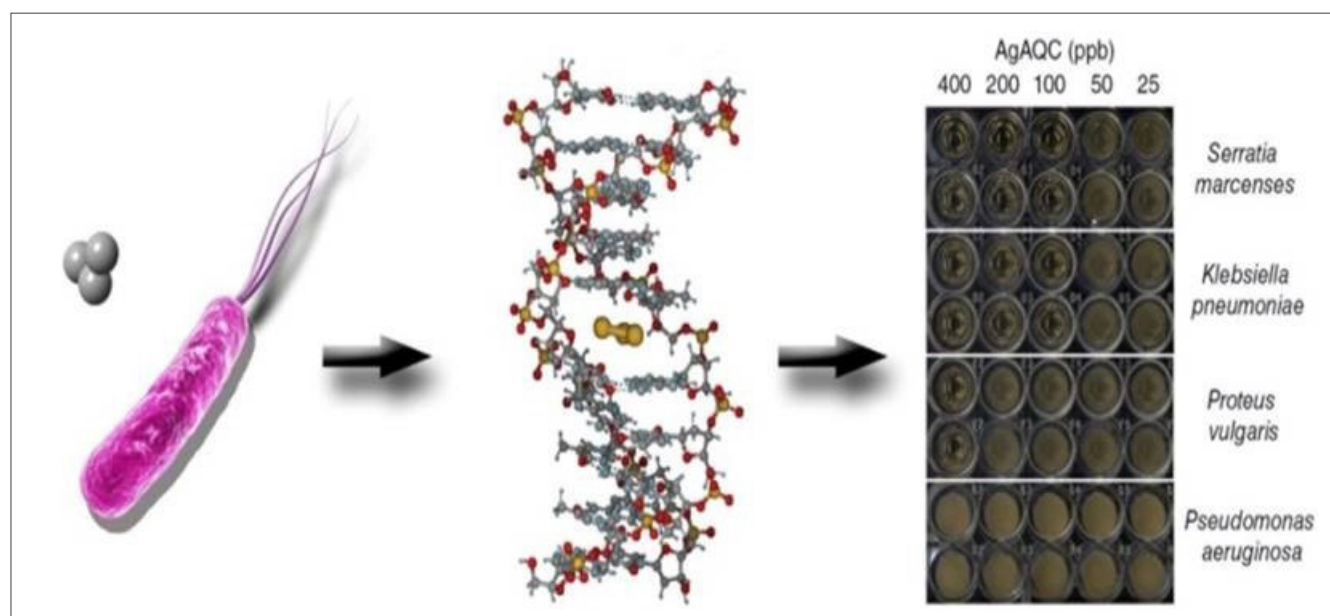




NATALIA BUSTO VÁZQUEZ
ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE BURGOS
NBUSTO@UBU.ES

THE EFFECTS OF SILVER NANOCCLUSERS IN LIVING ORGANISMS*

Silver nanoclusters of 3 atoms were synthesized by a kinetically controlled electrochemical method and their interaction with DNA was studied by thermodynamic, kinetic and theoretical approaches. These silver nanoclusters intercalate into DNA inducing important structural changes in the DNA conformation. The changes in the DNA structure induce inhibition of DNA related enzymes such as topoisomerases, gyrases or restriction enzymes. Lastly, the bactericidal activity of these silver nanoclusters has been shown to open a new venue to be explored in the understanding of silver microbicidal properties.



The antibactericidal activity of silver has been known since ancient times. The existence of certain discrepancies about the reported activity of bulk silver, silver nanoparticles and Ag ion-based

compounds have rendered their interpretation and application somewhat controversial [1]. Anyway, up to now it is quite clear the serious health problem that represents the widespread antibiotic resist-

*A Natalia Busto Vázquez è stato assegnato il Premio Fernando Pulidori 2016, IX edizione, in occasione del Congresso ISMEC 2016, tenutosi a Barcellona dal 7 al 10 giugno 2016.

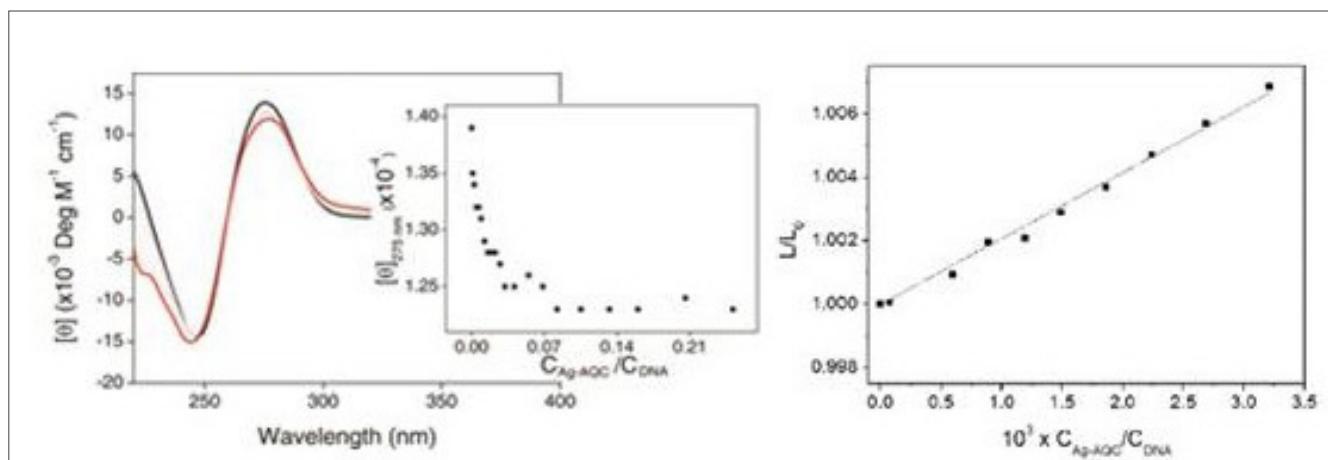


Fig. 1 - a) Circular dichroism spectra. $C_{\text{DNA}}^0 = 98 \mu\text{M}$. Inset: Binding isotherm (molar ellipticity at $\lambda = 275 \text{ nm}$); b) relative elongation ($L/L_0 = (\eta/\eta_0)^{1/3}$) of the Ag-AQC/DNA system versus $C_{\text{Ag-AQC}}/C_{\text{DNA}}$ ratio, $C_{\text{DNA}}^0 = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$. pH = 7.0, I = 0.1 M and T = 25 °C. Reproduced with the permission of [5]. Copyright 2016 Wiley

ance of human pathogens. Therefore, it is crucial to develop new substances able to replace the existing antibiotics. In this regard, silver nanoparticles have attracted much attention as bactericidal materials; their activity primarily depends on characteristics such as size, shape and surface or zeta potential [2].

The ability of some silver nanoparticles has been shown to depend also on both the capping agents and the release of silver ions [3]. Therefore, it would be really interesting to evaluate the bactericidal activity of this kind of subnanomaterials without the interference of coating agents. Hence, the first challenge to achieve consists of synthesizing such nanomaterials. The group by M.A. López-Quintela (University of Santiago de Compostela, Spain) has successfully accomplished this goal. The synthesis of atomic quantum clusters (Ag-AQCs) of small number of silver atoms (2 and 3) has been carried out

by an electrochemical method [4], in which the kinetics of the process is very slow with low concentration of Ag ions in solution [5].

Ag-AQCs are uncharged species that do not migrate in electrophoresis gel experiments. These clusters

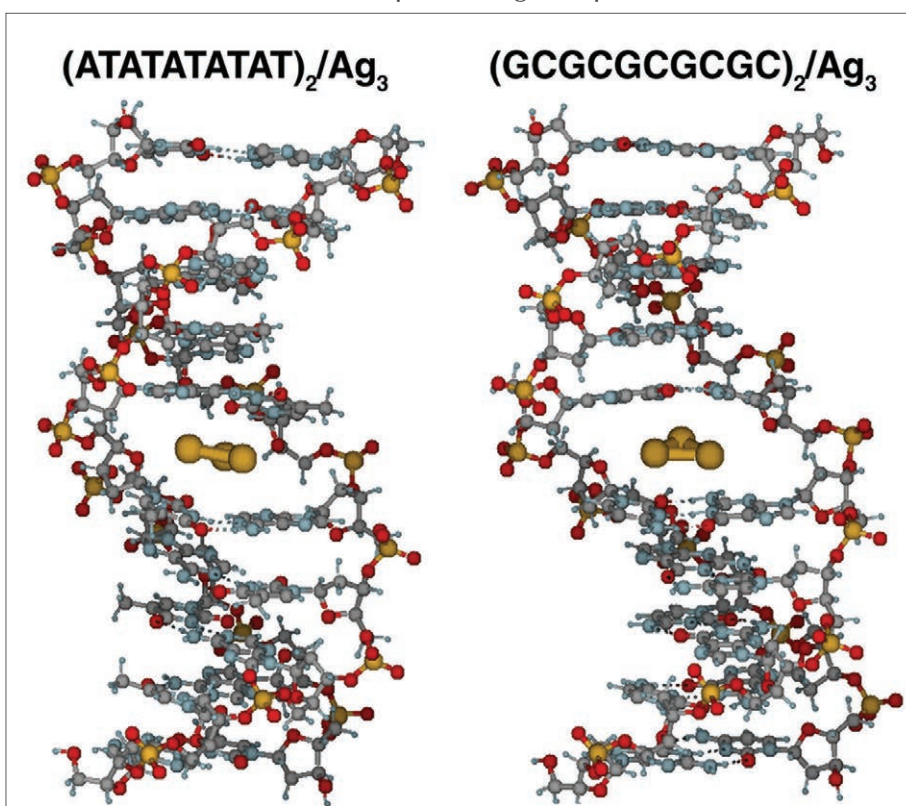


Fig. 2 - Minimum energy structures of the $d(\text{ATATATATAT})_2/\text{Ag}_3$ and $d(\text{GCGCGCGCGC})_2/\text{Ag}_3$ complexes obtained by QM/MM calculation, showing the occurrence of intercalation of AgAQC between the 5th and 6th base-pairs. Reproduced with the permission of [5]. Copyright 2016 Wiley

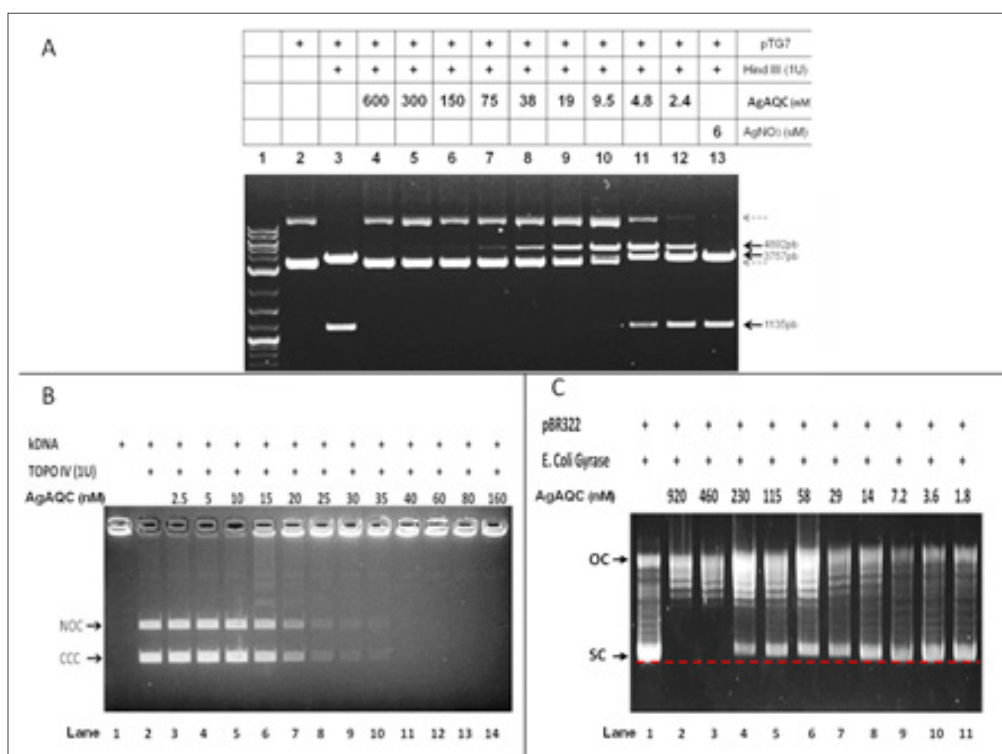


Fig. 3 - Agarose gel electrophoresis showing the inhibition by Ag-AQCs of a) restriction enzyme HindIII activity. The pTG7 plasmid (lane 2) was incubated for 30 min at 37 °C with one HindIII unit (lane 3) in the presence of nanomolar concentration of Ag-AQCs (lanes 4-12), or AgNO₃ (6 μM, lane 13), the reaction products were run on agarose gel. Continuous arrows indicate the theoretical products obtained after cut of the plasmid. Dotted arrows indicate the location of the plasmid with different supercoiling conformations. Lane 1, molecular weight markers; b) *E. coli* Topoisomerase IV decatenation activity. This gel contains ethidium bromide, which allows one to clearly resolve Topoisomerase IV generated nicked (NOC) and covalently closed circular (CCC) DNA. The kDNA networks are too large to enter the gel; c) *E. coli* DNA gyrase activity. The open-circular (OC) and supercoiled (SC) DNA are resolved and the relaxed DNA species are present as a Gaussian distribution of topoisomers, SC DNA has less mobility with increasing Ag-AQCs concentrations (dotted red line, lanes 4-9). The images are representative of at least three independent experiments. Taken from [13]

are very stable due to the large homo-lumo band-gap and, hence, they display very low tendency to undergo oxidation or reduction. The clusters size is (roughly) 300 pm height, as seen by AFM. Another important feature of these clusters is that they do not show any plasmon band, that is, there are no free electrons. This fact confers silver atomic quantum clusters certain properties very different from those of silver nanoparticles and also from bulk materials. In addition, the synthesized clusters are fluorescent in nature, with emission at 305 nm when excited at 230 nm. When the nanoparticles are formed, the fluorescent disappeared and the classic plasmon band emerged. While the use of DNA as a scaffold in the synthesis of Ag nanoclusters is widely reported in the literature [6], little is known about the DNA binding

of these nanomaterials, except some theoretical studies of the binding of silver clusters to the DNA bases [7]. Therefore, we found it interesting to fully characterize the interaction mode of these clusters with natural DNA. Absorbance and fluorescence titrations have enabled us to calculate the apparent binding constant by means of Hildebrand and Benesi equation [8], obtaining the values $(5.0 \pm 1.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ and $(4.1 \pm 0.7) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, respectively, indicating good agreement between these two estimates [5]. The interaction of Ag-AQCs was also monitored by circular dichroism (A). The red and blue shifts (3 and 4 nm) in ellipticity at 275 and 247 nm, respectively, and the isodichroic point at 290 nm reveal profound changes in the structural properties of the DNA double helix as a consequence of Ag-AQCs interaction. The molar ellipticity at 275 nm as a function of the Ag-AQC/DNA concentrations ratio (Fig. 1A, inset) reached a plateau for 0.08 ratio, that is, saturation of DNA occurs at very small concentrations. To shed some light into the Ag-AQC/DNA interaction, viscosity experiments were also performed. Intercalating agents are able to cause an increase in the DNA contour length due to the local unwinding of the double helix [9]. Relative viscosity is related to the contour length according to the equation: $L/L_0 = (\eta/\eta_0)^{1/3} = 1 + \beta \times (C_{\text{Ag-AQC}}/C_{\text{DNA}})$, where L_0 and η_0 are the contour length and the vis-



cosity of the DNA alone, and L and η are those of the Ag-AQC/DNA system and β is the slope of the L/L_0 versus $C_{\text{Ag-AQC}}/C_{\text{DNA}}$ plot. Interestingly, the slope of the straight line described in this plot (Fig. 1B) is equal to 2. These results confirm intercalation as the binding mode, even if the slope achieved is greater than the values reported in bibliography (0.7-1.0) for classical intercalators such as acridines [10], doxorubicin [11] or ethidium bromide [9]. This outcome can be easily understood if one considers that the covalent radius of Ag atom is approximately twice that of C atom (153 and 77 pm, respectively).

Intercalation was also confirmed by two-layer quantum mechanics/molecular mechanics calculations. Fig. 2 shows minimized energy structures of the geometric optimization of AgAQC intercalated between the 5th and the 6th base-pairs of two double-helical decanucleotide duplexes $d(\text{ATATATATAT})_2$ and $d(\text{GCGCGCGCGC})_2$.

The kinetics of the AgAQC binding to DNA (reaction 1) was studied by stopped-flow technique in excess of DNA. The kinetic curves recorded were single exponential curves. The analyses of the re-

laxation times as a function of DNA concentration have enabled us to determine the formation, k_f ($k_f = (1.19 \pm 0.08) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) and dissociation, k_d ($k_d = 0.15 \pm 0.06 \text{ s}^{-1}$) constants. These values yield the kinetic equilibrium constant $K = k_f/k_d = (7.9 \pm 0.7) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, in reasonable good agreement with the values obtained by absorbance and fluorescence titrations (see above):



The binding constant values are of the same order of magnitude than those obtained for other DNA intercalators [10b, 12]. Nevertheless, it should be noticed here that the rate constants differ respective the other systems mentioned above, the formation constant being two orders of magnitude smaller for AgAQC/DNA system. This could be easily explained taken into account that the silver nanoclusters are neutral species, whereas the rest of the intercalators are cationic in nature.

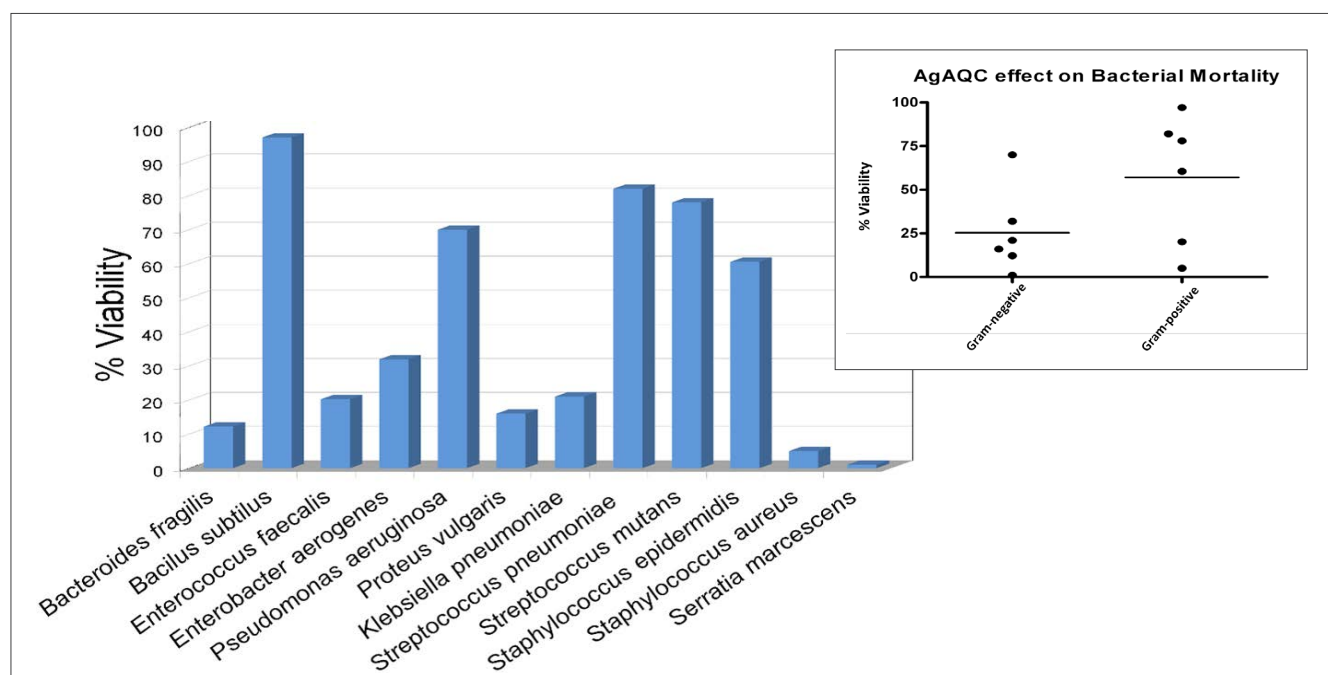


Fig. 4 - Bacteria isolated from clinical samples were treated for 1 h with Ag-AQC (83 ng/ml) and grown for 20 h. At the end of incubation, the absorbance at 600 nm was read, percentage viability is assessed as the percentage of absorbance of the Ag-AQCs treated bacteria versus control (vehicle). Inset: percentage viability of bacteria from different species grouped according to Gram-staining (horizontal lines, mean values of the group). Mean values of two independent experiments, taken from [13]

More interesting is the observation that the dissociation constant, k_d , of the AgAQC/DNA system is the lowest. This outcome is of great importance for therapeutic purposes, since slow dissociation rates mean long lifetimes in the intercalation site, which probably affects the DNA recognition, its replication and transcription.

With all this in mind, the inhibition of DNA related enzymes has been addressed, that is, DNA sequence dependent enzymes, such as the restriction enzyme Hind III, on one hand, and DNA topology dependent enzymes, such as Topoisomerase IV or *E. coli* gyrase, on the other hand. All of them were inhibited by silver nanoclusters at nanomolar concentration (Fig. 3). The effect of cationic silver at the same concentration range was negligible [13].

Lastly, the bactericidal effect of silver nanoclusters was evaluated in several bacteria isolated from clinical samples (Fig. 4). It can be concluded that Gram positive bacteria are more resistant to silver nanoclusters than Gram negative (inset Fig. 4) [13]. In summary, silver nanoclusters of 3 atoms were synthesized and their ability to intercalate into DNA has been studied in depth. The strong conformational changes induced in the DNA structure may be the responsible for the inhibition of DNA related enzymes. The bactericidal action of these silver nanoclusters has been demonstrated.

Taking into account that both, silver ions and silver nanoparticles, can lead to formation of silver nanoclusters in cells, the role played by silver nanoclusters in bacteria exposed to silver should not be discarded.

REFERENCES

- [1] S. Eckhardt *et al.*, *Chem. Rev.*, 2013, **113**(7), 4708.
- [2] J.T. Seil, T.J. Webster, *Int. J. Nanomed.*, 2012, **7**, 2767.
- [3] C.A. Dos Santos *et al.*, *J. Pharm. Sci.*, 2014, **103**(7), 1931.
- [4] A. Corma *et al.*, *Nat. Chem.*, 2013, **5**(9), 775.
- [5] D. Buceta *et al.*, *Angew. Chem. Intl. Edit.*, 2015, **54**(26), 7612.
- [6] S.S.R. Oemrawsingh *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(48), 25568.
- [7] V. Soto-Verdugo, H. Metiu, E. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**(19), 195102.
- [8] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**(8), 2703.
- [9] J.M. Saucier, B. Festy, J.B. Le Pecq, *Biochimie*, 1971, **53**(9), 973.
- [10] a) G. Cohen, H. Eisenberg, *Biopolymers*, 1969, **8**(1), 45; b) N. Busto *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(43), 19534.
- [11] C. Pérez-Arnaiz *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**(5), 1288.
- [12] a) N. Busto, B. García *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**(13), 2594; b) J. Valladolid *et al.*, *Dalton Trans.*, 2014, **43**(6), 2629; c) T. Biver *et al.*, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2007, **465**(1), 90.
- [13] J. Neissa *et al.*, *Chem. Sci.*, 2015, **6**(12), 6717.

Gli effetti di nanoclusters di argento negli organismi viventi

I nanocluster d'argento di tre atomi sono stati sintetizzati con un metodo elettrochimico cineticamente controllato e la loro interazione con il DNA è stata studiata mediante approcci termodinamici, cinetici e teorici. Questi nanocluster d'argento si intercalano nel DNA inducendo importanti cambiamenti strutturali nella conformazione del DNA stesso. I cambiamenti nella struttura del DNA provocano l'inibizione degli enzimi legati al DNA, come topoisomerasi, girasi o enzimi di restrizione. Infine, l'attività battericida di questi nanocluster d'argento ha dimostrato di aprire una nuova via da esplorare per comprendere le proprietà microbicide dell'argento.



DANIELE DONATI
NERVIANO MEDICAL SCIENCES SRL
DIVISIONE DI CHIMICA FARMACEUTICA - SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA
DANIELE.DONATI@NERVIANOMS.COM

PREMI 2016 DELLA DIVISIONE DI CHIMICA FARMACEUTICA

In occasione del recente "XXIV National Meeting In Medical Chemistry - 10th Young Medicinal Chemists' Symposium" di Perugia, la Divisione di Chimica Farmaceutica (DCF) della Società Chimica Italiana, ha conferito i premi per le migliori tesi di dottorato ed i premi DCF per i giovani ricercatori.

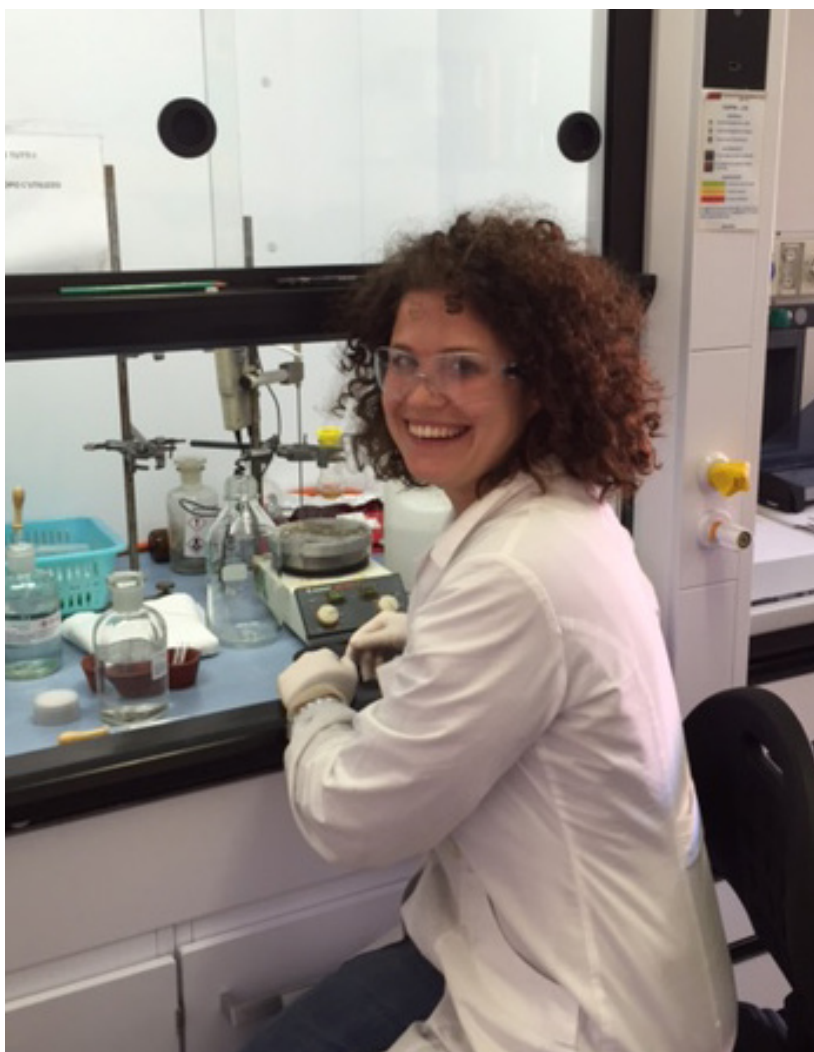


La Divisione di Chimica Farmaceutica (DCF) della Società Chimica Italiana, continuando a perseguire la strategia mirante a riconoscere e promuovere le attività dei giovani ricercatori, ha conferito il Premio annuale per le migliori tesi di Dottorato durante il recente "XXIV National Meeting in Medicinal Chemistry - 10th Young Medicinal Chemists' Symposium", tenutosi a Perugia dal 10 al 14 settembre 2016. Il Premio, che vuole riconoscere l'eccellenza scientifica dei giovani ricercatori nel campo della chimica farmaceutica, nelle sue varie espressioni, è indirizzato ai ricercatori che hanno superato l'esame finale di Dottorato nel corso dell'anno precedente a quello d'assegnazione.

In occasione dello stesso Convegno, è stato conferito anche il Premio annuale DCF per i giovani ricercatori, volto a riconoscere i risultati di particolare rilievo ottenuti da ricercatori under 40 per ricerche condotte nell'ambito della Chimica Farmaceutica, sia in ambito accademico sia presso enti di ricerca non accademici.

Il premio per le migliori Tesi di Dottorato è stato conferito a Sara Consalvi e Valeria Famiglioni, entrambe dell'Università di Roma "La Sapienza". Le due ricercatrici hanno poi presentato i risultati delle loro recenti attività in occasione di due sessioni del Convegno, svolgendo anche il ruolo di moderatrici per le stesse sessioni.

Sara Consalvi ha conseguito la Laurea in Chimica e Tecnologie Farmaceutiche, con lode, nel 2011 sotto la supervisione della Prof. Mariangela Biava; presso lo stesso gruppo di ricerca ha poi conseguito il Dottorato di Ricerca in Scienze Farmaceutiche, con menzione di "Doctor Europaeus" (2015) discutendo una tesi dal titolo "Synthesis and biological evaluation of 1,5-diphenylpyrrole derivatives as COX-2 selective inhibitors and NO-releasing agents and development of a novel BRD9 chemical probe", svolgendo parte del lavoro di ricerca (aprile-ottobre 2014) presso il Dipartimento di Chimica



Sara Consalvi

dell'Università di Oxford (UK) nel gruppo di ricerca del Prof. Darren J. Dixon (Chemistry Department, Oxford University) e del Dr. Paul Brennan (StructuralGenomicConsortium, Oxford). Attualmente, Sara Consalvi svolge attività di ricercatrice post-dottorato nel gruppo della Prof. Biava, dove svolge attività di progettazione e sintesi di piccole molecole sia per la ricerca di nuovi inibitori COX-2 selettivi sia per l'identificazione di nuovi agenti antitubercolari. È co-autrice di circa 10 articoli su riviste internazionali e di altrettanti poster e comunicazioni orali a convegni nazionali ed internazionali.

Durante il Convegno, la Dr.ssa Consalvi ha presentato una relazione in cui ha riassunto i principali risultati ottenuti nell'ambito di tre diverse linee di ricerca che hanno caratterizzato la tesi di dottora-

to: la progettazione e la sintesi di derivati 1,5-difenilpirrolici quali inibitori COX-2 selettivi e di una serie di ibridi farmacodinamici quali inibitori COX-2 selettivi/rilasciatori di NO e lo sviluppo di un potenziale chemical probe del target epigenetico BRD9. Tale progetto, in particolare, è stato realizzato presso l'Università di Oxford.

Dopo aver conseguito la Laurea in Farmacia (2010) presso l'Università di Roma "La Sapienza", Valeria Famigliani ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Scienze Farmaceutiche, con menzione di "Doctor Europaeus" (2015) presso il Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco, Università di Roma "La Sapienza". La Tesi di Dottorato, dal titolo "Progettazione, sintesi ed attività biologica di nuovi agenti antiretrovirali e antitumorali" è stata svolta sotto la supervisione del Prof. Romano Silvestri ed ha comportato anche un periodo di lavoro presso la "Welsh School of Pharmacy", Cardiff University, Cardiff,

UK. Dopo un periodo come post-dottorato presso l'Istituto Pasteur-Italia Fondazione Cenci Bolognetti, Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco, Università di Roma "La Sapienza" per lo studio della progettazione e sintesi di nuovi agenti antiretrovirali, è ora assegnista di ricerca presso lo stesso Dipartimento ed è coinvolta nella progettazione e sintesi di nuovi agenti antitumorali come inibitori della polimerizzazione della tubulina.

La Dr.ssa Famigliani è co-autrice di 14 articoli pubblicati su riviste internazionali, oltre ad aver presentato i propri risultati in comunicazioni orali e poster a congressi nazionali ed internazionali.

Come sopra anticipato, i risultati ottenuti durante il lavoro per la Tesi di Dottorato sono stati oggetto della conferenza tenuta durante il Convegno di



Valeria Famiglini

Perugia. L'obiettivo del progetto di ricerca è originato dalla necessità di superare le problematiche che si incontrano nell'applicazione delle terapie antivirali ed antitumorali, in particolare la farmaco resistenza, che portano alla necessità di identificare e sviluppare nuovi agenti antimitotici. I risultati ottenuti, parallelamente ad uno studio d'ottimizzazione di un intermedio chiave nella sintesi dei composti finali, hanno evidenziato il potenziale terapeutico di derivati indolilarilsolfonici e ariltioindolici quali agenti antiretrovirali e antimitotici.

Il Premio annuale DCF per i giovani ricercatori è stato assegnato a Fabrizio Carta, Università di Firenze, e a Rosella Ombrato (Angelini Research Center - ACRAF). I due vincitori hanno poi presentato i risultati delle loro attività durante il Convegno. Rosella Ombrato ha conseguito la Laurea in Chimica e Tecnologie Farmaceutiche

(2002) presso l'Università degli Studi di Pisa, sotto la supervisione del Prof. Adriano Martinelli. È quindi entrata a far parte del gruppo di Computational Chemistry nel Centro Ricerche Angelini nel 2003 ed è stata coinvolta in diversi progetti di ricerca utilizzando approcci sia struttura- sia ligand-based. Nel 2005 ha assunto la posizione di team leader del gruppo di Computational Chemistry nel Dipartimento di Drug Discovery e nel 2007 è diventata project leader della piattaforma "Target to Hit", seguendo campagne di screening sia in silico sia in high throughput. Nel periodo 2011-2013 è stata coinvolta nel progetto "IDDN Chemical Library Project" con il principale ruolo di disegno, selezione e acquisizione di composti. Il suo principale interesse è l'identificazione di new chemical entities e la

loro ottimizzazione in fase di "hit to lead" e "lead to candidate" per le aree terapeutiche del CNS, dolore e nell'ambito delle infezioni batteriche. La dott.ssa Ombrato è autore e co-autore di 6 brevetti, 7 pubblicazioni in riviste internazionali ad alto impact



Rosella Ombrato

factor, 5 comunicazioni orali e 24 comunicazioni poster a conferenze nazionali ed internazionali.

Durante il Convegno, la dott.ssa Ombrato ha presentato la relazione "Discovery of Novel GSK-3 β Inhibitors" mostrando la linea di ricerca seguita nei laboratori del Centro Ricerche di Angelini.

Fabrizio Carta ha conseguito la Laurea in Chimica e Technologie Farmaceutiche (2002) con lode, presso l'Università degli Studi di Sassari, sotto la supervisione del Dr. Mario Sechi, con una tesi sperimentale

sull'identificazione di nuovi inibitori di HIV-1 Integrasi. Nel 2008 ha poi conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienze Chimiche (Ph.D.) presso la School of Chemistry of the Bristol University (UK) dove si è occupato di studi di meccanismi di reazione Prins-type, sotto la supervisione del Prof. C.L. Willis e del Prof. R.W. Alder. In seguito, ha svolto attività di ricerca presso il Massachusetts Institute of Technology (MIT-USA) in qualità di post-dottorato, occupandosi della sintesi stereoselettiva di composti naturali complessi. Tornato in Italia, ha proseguito per alcuni mesi la sua attività di ricerca in qualità di collaboratore presso il laboratorio del Dr. Mario Sechi dell'Università di Sassari, lavorando su diversi progetti riguardanti lo sviluppo di inibitori dell'enzima HIV-1 Integrasi.

Dalla fine del 2008, il Dr. Carta prosegue la sua attività di ricerca presso l'Università degli Studi di Firenze, nei Dipartimenti di Chimica e NEUROFARBA, in qualità di post-dottorato, sotto la supervisione dei Proff. Scozzafava e Supuran. I suoi principali interessi riguardano la ricerca e sviluppo di modulatori di metalloenzimi e delle loro appli-



Fabrizio Carta

cazioni per il trattamento di patologie di particolare rilevanza.

Il Dr. Carta, fino a dicembre 2015 è stato Lecturer at University of New Haven, Tagliatela College of Engineering, Department of Chemistry and Chemical Engineering; è inoltre Associate Editor di *Current Enzyme Inhibition* (CEI), Editorial Board Member di *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* (JEIMC) e del *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry* (JOTCSA) ed è co-autore di circa 100 pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali, 3 capitoli di libro e 4 brevetti.

La conferenza tenuta in occasione del Premio dal Dr. Carta è stata dedicata alla caratterizzazione dell'attività farmacologica di monotiocarbammati come inibitori della anidasi carbonica in modelli animali di glaucoma. Questa ricerca ha permesso di identificare composti ad attività nel range basso-medio nanomolare; alcuni di questi composti sono poi stati valutati in modelli animali di glaucoma per la capacità di abbassare la pressione intraoculare, mostrando interessanti attività farmacologiche.



Divisione di Chimica Farmaceutica

Borse di Studio e Premi per attività promosse dalla Divisione durante il 2017

La Divisione di Chimica Farmaceutica (DCF) ha recentemente pubblicato una serie di bandi relativi a Borse di Studio e Premi da attribuire in occasione di vari eventi congressuali che si svolgeranno nel corso del 2017. I bandi sono stati pubblicati e sono disponibili sia tramite i canali social Facebook (<https://www.facebook.com/DCFSCI>) e Twitter (@DCFSCI, <https://twitter.com/DCFSCI>) della DCF sia sul sito web della Divisione (<https://www.soc.chim.it/it/divisioni/farmaceutica/home>).

Di seguito sono riportate alcune informazioni concernenti le iniziative in oggetto, mentre per i dettagli si rimanda alla pagina web della DCF, precedentemente citata.

Premio Divisione di Chimica Farmaceutica per le migliori tesi di Dottorato

La Divisione istituisce 2 premi per le migliori tesi di Dottorato di Ricerca in discipline relative alla Chimica Farmaceutica. Ciascun premio consisterà in una pergamena, nell'iscrizione (incluso l'alloggio) al XXVI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana SCI 2017, e nella opportunità di illustrare i risultati ottenuti in una keynote lecture di 30 minuti. I Premi intendono riconoscere la qualità del lavoro svolto dai neo-Dottori di Ricerca, durante il periodo di tesi, in tutti i settori della Chimica Farmaceutica. È inoltre specificato che saranno prese in considerazione anche tesi svolte all'estero, parzialmente o completamente, purché il lavoro sia stato gestito nell'ambito di una Università italiana, con il titolo di Dottore di Ricerca conferito secondo le norme previste dalla legge nazionale.

Premio Divisione di Chimica Farmaceutica

La Divisione istituisce 2 premi, dell'importo di Euro 500 (cinquecento) ciascuno, destinati a giovani ricercatori (di età non superiore ai 40 anni) che operano presso Università/CNR e presso Industrie ed Enti di Ricerca non accademici. Il Premio intende riconoscere attività di ricerca rilevanti nell'ambito della Chimica Farmaceutica, che sono state oggetto di pubblicazione su riviste o di domande di brevetto, aventi come oggetto le sostanze bioattive e riguardanti argomenti quali: la progettazione, l'ottimizzazione, gli studi metabolici e la caratterizzazione delle stesse, anche attraverso l'applicazione di tecniche di varia natura (ad esempio analitiche, computazionali, chimiche, fisico-chimiche, formulative).

Medaglia Pietro Pratesi

La Divisione conferisce, in occasione del Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, una medaglia ad uno studioso del mondo accademico o dell'industria i cui meriti scientifici di comprovata eccellenza nel campo delle Scienze Chimico-Farmaceutiche abbiano rilevanza internazionale.

Il Candidato potrà essere uno studioso italiano o straniero e non dovrà aver ricevuto dalla Divisione alcun premio precedente per motivazioni analoghe a quelle per le quali viene proposta la candidatura alla medaglia.

Bando borse di studio per la partecipazione alla European School of Medicinal Chemistry (ESMEC-Urbino)

Sono istituite 3 borse di studio destinate a giovani soci non strutturati (dottorandi, assegnisti, borsisti, volontari o giovani ricercatori dipendenti da Enti di Ricerca non accademici) nati dopo il 16 settembre 1982, che coprono registrazione e soggiorno alla European School of Medicinal Chemistry (ESMEC-Urbino, <http://eventi.uniurb.it/esmec/>), che si terrà ad Urbino dal 2 al 6 luglio 2017.

Bando borse di studio per la partecipazione alla Summer School in Pharmaceutical Analysis (SSPA)

Sono istituite 3 borse di studio destinate a giovani soci non strutturati (dottorandi, assegnisti, borsisti, volontari o giovani ricercatori dipendenti da Enti di Ricerca non accademici) nati dopo il 16 settembre 1982, che coprono registrazione e soggiorno alla Summer School in Pharmaceutical Analysis, che si svolgerà a Rimini dal 18 al 20 settembre 2017.

Bando borse di studio per la partecipazione al 10th Joint Meeting on Medicinal Chemistry (JMCM2017)

Dubrovnik (Croazia), 25-28 giugno 2017

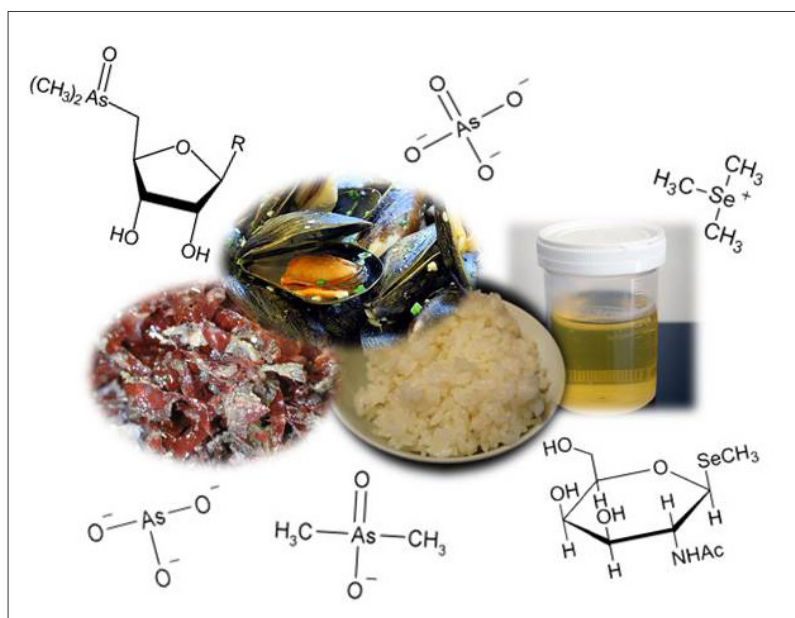
Sono istituite 10 borse per dottorandi, assegnisti, borsisti, volontari o giovani ricercatori dipendenti da Enti di ricerca non accademici (nati dopo il 25 Giugno 1982) per la partecipazione alla X edizione del Joint Meeting of Medicinal Chemistry, che si terrà a Dubrovnik, Croazia, dal 25 al 28 giugno 2017 (www.jmcm2017.hr). I vincitori delle borse dovranno presentare una comunicazione poster o orale (la decisione sarà presa dal Comitato Scientifico Internazionale).



FRANCISCO ARDINI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
UNIVERSITÀ DI GENOVA
ARDINI@CHIMICA.UNIGE.IT

TECNICHE ANALITICHE INNOVATIVE NELLA SPECIAZIONE DI ARSENICO E SELENIO

La tossicità di arsenico e selenio dipende fortemente dalla loro forma chimica. Per poter discriminare e quantificare le varie specie di questi due elementi in diversi ambiti (ambientale, biologico, clinico e alimentare) sono state sviluppate delle metodiche analitiche innovative basate sulla cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa inorganica.



Tra gli elementi in tracce da monitorare a livello ambientale, clinico e alimentare, arsenico e selenio sono particolarmente importanti, il primo a causa della sua elevata tossicità e il secondo per il suo duplice ruolo di elemento essenziale o tossi-

co in funzione della sua concentrazione. In particolare, l'arsenico elementare e i suoi composti sono classificati dall'Unione Europea come "tossici" e "pericolosi per l'ambiente" con la direttiva 67/548/EEC, e inseriti dall'International Agency for Research on Cancer nella categoria delle sostanze con effetto cancerogeno sull'uomo. Tuttavia, la sua tossicità dipende fortemente dalla sua forma chimica. Le principali specie inorganiche, gli ioni arsenito (As(III)) e arseniato (As(V)), sono cancerogene e più tossiche rispetto a quelle organiche [1]. Tra le sue forme organiche, quelle metilate (monometilarsinato, MMA, e dimetilarsinato, DMA) risultano meno tossiche in quanto entrano nei meccanismi di detossificazione di alcuni organismi e vengono escrete per via urinaria, ma sono anch'esse potenzialmente cancerogene [2]; altri composti organici,

Il dott. Ardini è stato insignito del "Premio Mazzucotelli" durante il convegno ISA2016 svoltosi a Matera dal 29 maggio al 1° giugno 2016.



come l'arsenobetaina e l'arsenocolina, sono invece considerati non tossici, mentre il metabolismo degli arsenozuccheri non è ancora completamente chiarito [3].

Il selenio, invece, è un elemento essenziale per la salute umana e viene assunto principalmente tramite la dieta in quantità variabile a seconda del tipo di alimento e della sua origine. L'alimento più ricco in questo elemento è la noce del Brasile [4], ma elevate concentrazioni di selenio possono essere trovate anche nei prodotti ittici e nelle frattaglie animali [5]. Tuttavia, il confine tra livello essenziale e tossico di selenio è molto sottile e gli effetti biologici risultanti dipendono dalla quantità e dalla forma chimica attraverso la quale il selenio è ingerito e/o trasformato [5, 6].

Dato che l'escrezione renale è la principale via di eliminazione del selenio, la determinazione dei suoi metaboliti nell'urina può aiutare a capire i cambiamenti che avvengono nel corpo e che producono effetti benefici o negativi [7]. In particolare, la principale specie del selenio presente nell'urina è il metil 2-acetammido-2-deossi-1-seleno- β -D-galattopiranoside (selenozucchero 1), seguito dallo ione trimetilselenonio (TMSe) e dai selenozuccheri metil 2-acetammido-2-deossi-1-seleno- β -D-galattopiranoside (selenozucchero 2) e l'analogo deacilato metil 2-ammino-2-deossi-1-seleno- β -D-galattopiranoside (selenozucchero 3) come costituenti minori. Secondo Kobayashi *et al.* [6] il selenio è eliminato attraverso l'urina sotto forma di selenozucchero 1 quando la sua concentrazione si trova sotto il livello tossico, mentre dosi tossiche di questo elemento sono escrete nelle urine sotto forma di TMSe, oltre che attraverso la respirazione come dimetilseleniuro.

Data la varietà di specie nelle quali può presentarsi un elemento, caratterizzate da diversa tossicità, risulta evidente la necessità di identificare i singoli composti in modo da comprenderne i meccanismi di biotrasformazione e di detossificazione negli organismi, e capire quali possano essere le potenziali

ripercussioni sull'ambiente e sulla salute dell'uomo, non valutabili attraverso l'analisi della sola concentrazione totale degli elementi. Risulta importante perciò effettuare delle analisi di speciazione, definite dalla IUPAC come le "attività analitiche di identificazione e/o misura delle quantità di una o più specie chimiche individuali in un campione" [8].

Per effettuare analisi di speciazione è necessario separare le diverse specie di un elemento e successivamente determinarle in maniera accurata. La tecnica analitica più utilizzata per la fase di separazione è la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), con meccanismo a scambio ionico per le specie dell'arsenico e a fase inversa per quelle del selenio. Queste tecniche cromatografiche vengono accoppiate a un metodo di rivelazione con buone caratteristiche di sensibilità (in quanto tali specie sono spesso presenti a basse concentrazioni) e selettività (vista la complessità delle matrici analizzate). La spettrometria di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è la tecnica più utilizzata per quello che può offrire in termini di robustezza, sensibilità, ampiezza di intervallo dinamico e semplicità spettrale [9, 10]. Il maggiore svantaggio dell'accoppiamento HPLC-ICP-MS è dato dalla necessità di usare per la cromatografia fasi mobili organiche o saline che, ai flussi di eluente comunemente impiegati in HPLC (circa 1 mL/min), possono causare una degradazione della stabilità del plasma e del segnale del fondo, con ripercussioni negative sulle prestazioni dell'analisi ICP-MS [9, 10].

In questo lavoro vengono passati in rassegna alcuni approcci utilizzati per ovviare a questo inconveniente: il primo consiste nella cromatografia liquida ad alta temperatura (HTLC), che è in grado di lavorare efficacemente con fasi mobili costituite quasi esclusivamente da acqua pura, ed è stata applicata alla determinazione di arsenozuccheri negli organismi marini e dei metaboliti del selenio nelle urine [11, 12]; il secondo consiste nella diminuzione della quantità di soluzione introdotta nello spettrometro

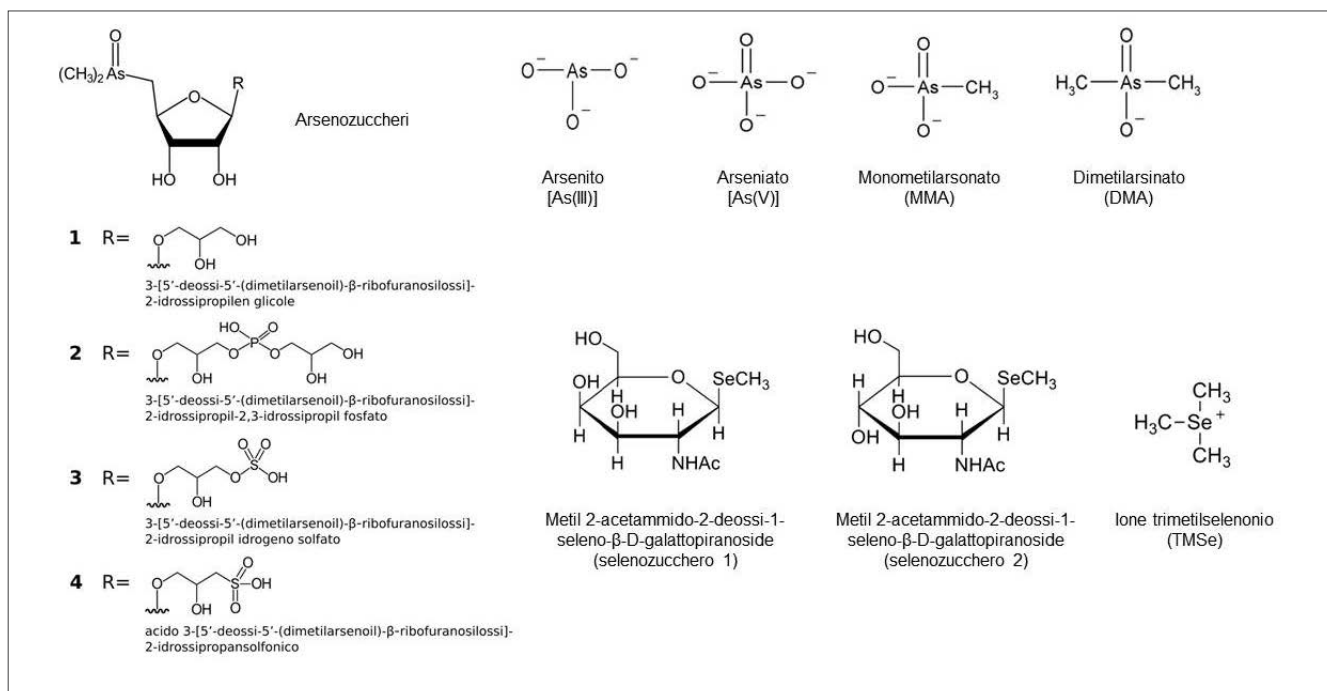


Fig. 1 - Strutture dei composti determinati

mediante l'uso di colonne con un minor diametro interno (narrow-bore), ed è stata utilizzata per la determinazione delle principali specie tossiche dell'arsenico in campioni alimentari (prodotti ittici e derivati del riso) [13].

Analiti e metodiche

Le strutture degli analiti determinati sono riportate in Fig. 1.

Per la determinazione degli arsenozuccheri in organismi marini tramite HTLC, una porzione di circa 50 mg di campione liofilizzato è stata estratta con 5 mL di MeOH al 20% tramite agitazione durante la notte, per poi essere centrifugata e filtrata su filtri PVDF da 0,45 μm. L'ottimizzazione e la quantificazione sono state effettuate usando come materiale di riferimento un estratto di alga bruna [14], comunemente usato negli studi sugli arsenozuccheri in quanto, data la complessità della loro sintesi per via chimica e del loro isolamento dalle alghe in forma pura, non esistono standard certificati per questo tipo di composti. Per la determinazione dei composti del selenio tramite HTLC, i campioni di urine sono stati raccolti, agitati vigorosamente per omogeneizzarli e filtrati su filtri in cellulosa da 0,45 μm.

Per la speciazione dell'arsenico con colonna narrow-bore, i prodotti ittici sono stati preparati seguendo la stessa procedura descritta per la determinazione degli arsenozuccheri. Per i derivati del riso, invece, il campione pesato è stato trattato con MeOH al 20% in un bagno a ultrasuoni per 6 h, e successivamente centrifugato e filtrato.

Risultati e discussione

HTLC

La cromatografia liquida ad alta temperatura (HTLC) è una variante della cromatografia liquida che utilizza alte temperature per la separazione degli analiti facendo fluire la fase mobile all'interno di un sistema di riscaldamento (tipicamente un forno) [15]. L'effetto della temperatura sulla separazione cromatografica è studiato e impiegato fin dagli anni Quaranta, ma solo grazie ai recenti sviluppi di nuove fasi stazionarie termicamente stabili e sistemi di riscaldamento efficienti è stato possibile sfruttarne le potenzialità in maniera relativamente diffusa. L'aumento di temperatura abbassa la viscosità della fase mobile, portando a numerosi vantaggi, quali minori tempi di ritenzione, migliore efficienza di separazione della colonna, migliori rapporti segnale/ru-



more e la possibilità di ridurre o eliminare del tutto modificatori organici o tamponi salini dalla fase mobile. Questo permette quindi di usare semplicemente acqua pura come eluente, aspetto particolarmente vantaggioso in termini di semplicità di lavoro, costi, produzione di rifiuti non tossici e possibilità di accoppiamento con tecniche strumentali per le quali l'uso di un

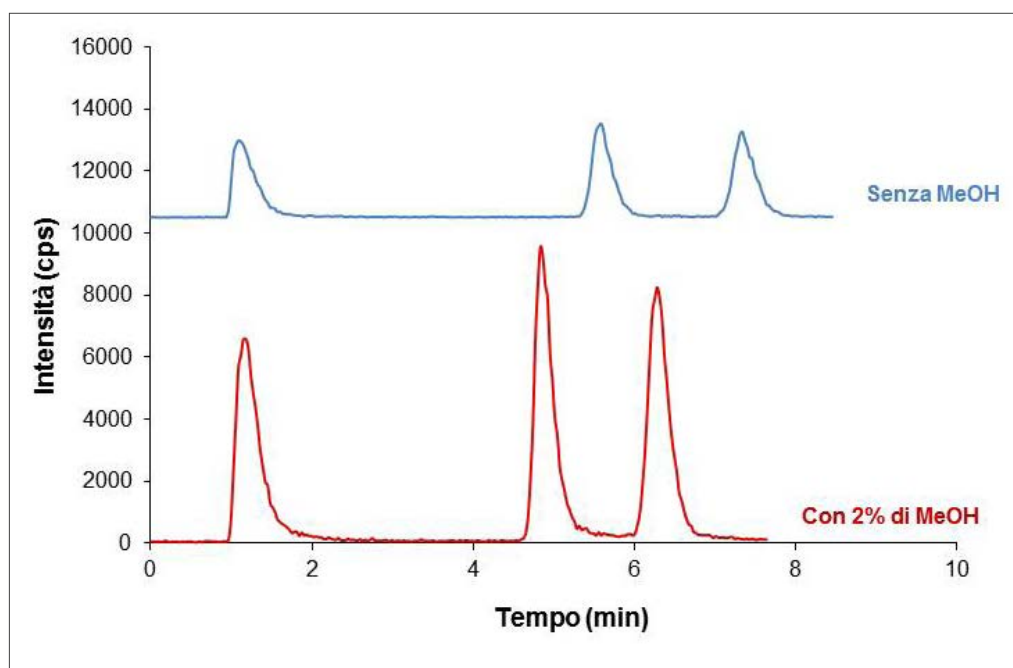


Fig. 2 - Effetto del metanolo sulla separazione cromatografica dei metaboliti del selenio

solvente organico è poco tollerato (come appunto la spettrometria con sorgente a plasma).

Perciò, è stato studiato l'accoppiamento HTLC-ICP-MS nel campo della speciazione elementare, in particolare per la determinazione di arsenozuccheri negli organismi marini [11] e dei metaboliti del selenio nelle urine [12]. Come fase stazionaria è stata utilizzata una colonna di grafite porosa, la quale è costituita da particelle sferiche porose di grafite, mentre a livello molecolare è composta da piani di atomi di carbonio arrangiati esagonalmente senza gruppi superficiali disponibili per attacco chimico. La ritenzione complessiva in questa colonna è data da una combinazione di due meccanismi:

- i) interazioni tra analita-fase mobile e analita-superficie della grafite, per le quali la ritenzione aumenta all'aumentare dell'idrofobicità della molecola;
- ii) interazioni (indotte da carica) di un analita polare con la superficie polarizzabile della grafite, che dipendono dall'area molecolare in contatto con la superficie della grafite e da tipo e posizione dei gruppi funzionali in relazione alla superficie della grafite.

La fase mobile è costituita da semplice acqua ultra-

pura (con un'aggiunta di alcuni microlitri di HNO_3 e NH_3 per aggiustare il valore di pH) della quale sono stati ottimizzati forza ionica, pH e l'aggiunta di una piccola quantità di MeOH per migliorare la sensibilità strumentale. La presenza di una piccola percentuale di composti organici in soluzione aumenta infatti il segnale ICP-MS di elementi aventi elevata energia di ionizzazione (come arsenico e selenio) [16]. Questo è stato verificato con l'aggiunta di 2% di MeOH nella fase mobile, ed è stato osservato (esempio in Fig. 2 per la determinazione dei metaboliti del selenio) come questa causasse, oltre a un aumento della sensibilità di un fattore 5, anche una riduzione del tempo di ritenzione, a causa di un effetto di competizione con gli analiti.

Una volta selezionata la fase mobile, è stato valutato l'effetto della temperatura sull'efficienza di separazione (Fig. 3). Si è osservato che all'aumentare della temperatura si verificava una diminuzione dei tempi di ritenzione e delle ampiezze dei picchi. Per quanto riguarda gli arsenozuccheri (Fig. 3a) alla temperatura più bassa (40°C) tre dei cinque picchi eluivano dalla colonna solo dopo più di 2 h (non mostrato in figura). Viceversa, a 140°C tutti gli arsenozuccheri eluivano in breve tempo ma si aveva una

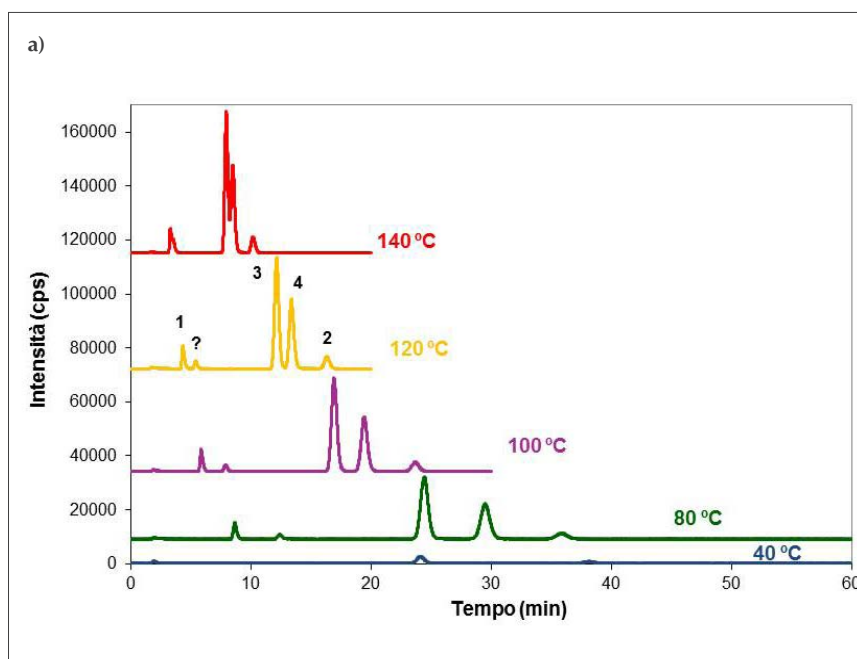
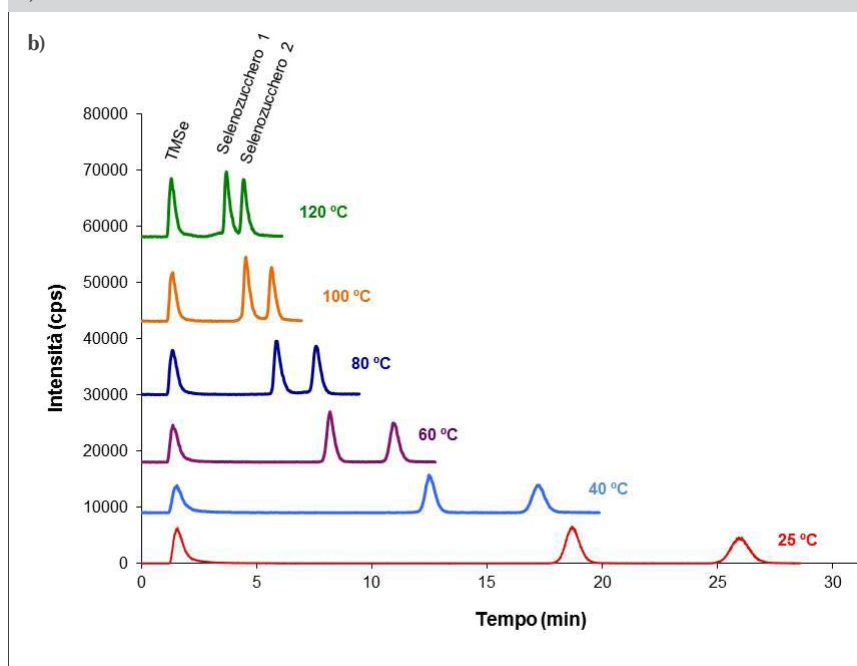


Fig. 3 - Effetto della temperatura sulla separazione cromatografica: a) arsenozuccheri; b) metaboliti del selenio



sovrapposizione tra il picco dell'arsenozucchero **1** e quello di una specie incognita, e tra i picchi degli arsenozuccheri **3** e **4**. La temperatura di 120 °C è stata quella in grado di garantire il minimo tempo di corsa cromatografica senza co-eluzioni dei picchi, ed è stata quindi scelta come temperatura di lavoro. Infine, è da notare che il metodo sviluppato è immune da interferenze dovute ad altre specie dell'arsenico, in quanto in queste condizioni cromatografiche esse

non sono trattenute dalla colonna ed eluiscono tutte al tempo morto. Un analogo andamento è stato osservato per i composti del selenio (Fig. 3b), il cui tempo di ritenzione diminuisce all'aumentare della temperatura; in questo caso la temperatura ottimale per la risoluzione dei picchi (relativi ai selenozuccheri **1** e **2**) è risultata essere 80 °C. La temperatura della colonna ha influito anche sulla sensibilità della determinazione. Infatti, è stato trovato che all'aumentare della temperatura aumentava l'altezza dei picchi, effetto dovuto a una riduzione della dispersione dei composti lungo la colonna. Viceversa, l'area del picco rimaneva costante al variare della temperatura, indicando che l'efficienza di trasporto dell'analita non cambia con la temperatura della fase mobile e che non si sono verificate degradazioni significative degli analiti.

Le metodiche analitiche ottimizzate sono state infine applicate all'analisi di campioni reali, ovvero organismi marini antartici (alghe, molluschi bivalvi e krill) per gli arsenozuccheri e urine per i composti del selenio. In Fig. 4a è riportato il cromatogramma ottenuto per un campione rappresentativo di alga rossa (*Iridaea cordata*).

La maggior parte dell'arsenico estratto è costituito da arsenozuccheri (81-97%), in particolare arsenozucchero **2** (56-94%), in buon accordo con i dati ottenuti con un sistema HPLC-ICP-MS convenzionale. In Fig. 4b è riportato invece un cromatogramma ottenuto dall'analisi di campioni di urine di due volontari dopo l'assunzione di selenio tramite consumo di noci del Brasile. Per entrambi i volontari si è potuto osservare solamente il selenozucchero **1** (in quantità diver-



se a seconda dell'individuo), mentre non sono stati rilevati selenozuccheri **2** e TMsSe. Questo risultato è in accordo con studi di letteratura che riportano il selenozuccheri **1** come metabolita urinario principale.

Colonne narrow-bore

L'introduzione di grandi quantità di fasi mobili organiche o saline nel plasma può essere mitigata diminuendo il flusso dell'eluente, mediante l'impiego di colonne con diametro interno minore, genericamente indicate con il termine "small-bore". Oltre al minor carico del plasma, i vantaggi derivanti dall'utilizzo di queste colonne includono un minor consumo di fase mobile (e conseguentemente una produzione minore di scarico), separazioni cromatografiche più rapide e un miglioramento di risoluzione e sensibilità.

In particolare, le colonne narrow-bore sono caratterizzate da un diametro interno compreso tra 2,1 e 4 mm, e in caso di un loro utilizzo il flusso di eluente può scendere fino a 0,3 mL/min. [17]. Questo tipo di colonne è stato utilizzato per sviluppare una nuova metodica HPLC-ICP-MS per la speciazione dell'arsenico [13], consentendo la determinazione delle principali specie tossiche dell'arsenico (As(III), As(V), MMA e DMA) in campioni alimentari (prodotti ittici e derivati del riso). La colonna utilizzata funzionava con un meccanismo a scambio anionico, che necessitava di una fase mobile polare; è stata quindi testata una soluzione acquosa di $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (anche in questo caso con un'aggiunta del 2% di MeOH per migliorare la sensibilità), ottimizzandone la concentrazione di sale, pH e flusso di eluente. In Fig. 5 è riportato un cro-

matogramma relativo alla separazione dei quattro composti nelle condizioni ottimali, confrontato con un'analoga separazione mediante cromatografia a scambio anionico convenzionale (flusso di eluente di 1,5 mL/min). Si può osservare come, rispetto al sistema tradizionale, si siano ottenuti un dimezzamento dei tempi di ritenzione e un aumento di sensibilità del 50%.

Possibili interferenze dovute alle co-eluzioni di altre tipiche specie dell'arsenico (come arsenobetaina e arsenozuccheri) sono state valutate iniettando soluzioni di riferimento e misurando il tempo di ritenzione. L'arsenobetaina, essendo una specie cationica, eluiva al tempo morto come atteso, causando una possibile interferenza con l'arsenito; tuttavia, essa è presente in quantità significative solo

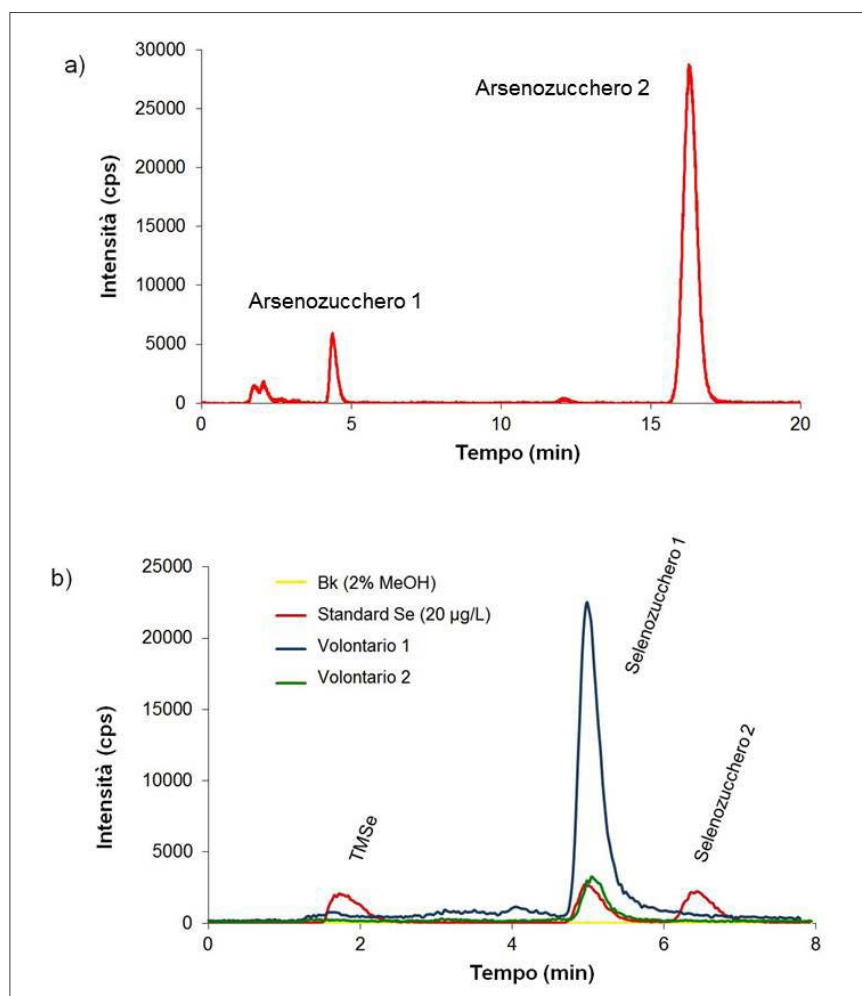


Fig. 4 - Cromatogrammi ottenuti dall'analisi di campioni reali con HTLC-ICP-MS: a) determinazione di arsenozuccheri in un'alga rossa; b) determinazione dei metaboliti del selenio nelle urine di due volontari dopo l'ingestione di noci del Brasile

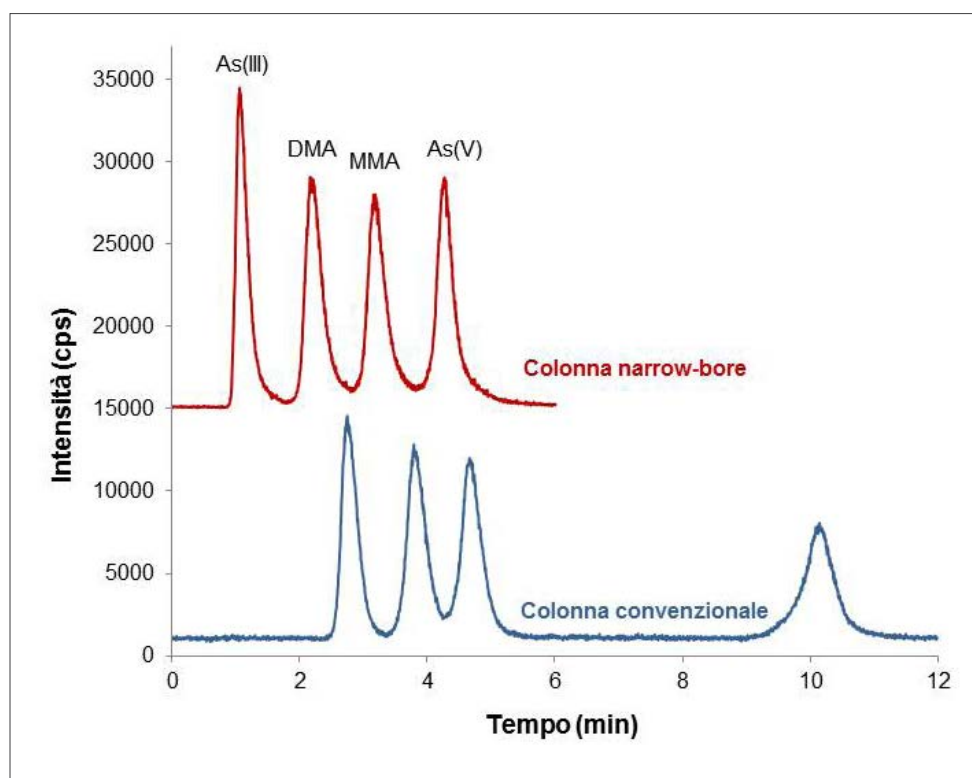


Fig. 5 - Separazione di As(III), As(V), MMA e DMA (soluzioni standard da 50 ng As/mL) ottenuta con colonna narrow-bore (in alto) e convenzionale (in basso)

nei prodotti ittici, e per determinare l'arsenito è sufficiente ossidare l'estratto con H_2O_2 1:10 (v/v) per convertirlo ad arsenato, e ripetere l'analisi. Gli arsenozuccheri, invece, erano ritenuti in maniera diversa a seconda del composto, a tempi di ritenzione in grado di garantirne la quantificazione senza interferire con le altre specie.

L'applicabilità della metodica è stata poi dimostrata tramite l'analisi di diverse matrici alimentari acquistate in negozi locali, ovvero prodotti a base di riso (spaghetti, farina e cracker di riso, riso Arborio e riso Jasmine) e prodotti ittici (mitili, alghe, tonno e gamberi). I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli derivanti dall'analisi con una metodica HPLC-ICP-MS convenzionale, risultando statisticamente non differenti. I prodotti a base di riso contenevano livelli di arsenico inferiori a $0,3 \mu\text{g/g}$, con l'arsenito che costituiva la specie principale di arsenico nella farina (80%), negli spaghetti (67%) e nelle varietà Arborio (66%) e Jasmine (63%) e una delle principali nei cracker (37-48%). L'arsenato era presente in quantità significative solamente nei cracker (23-43%), mentre

l'MMA non era rivelabile in nessun campione. Il DMA era presente in tutte le matrici (eccetto gli spaghetti), rappresentando circa il 20% dell'arsenico estratto totale. Per quanto riguarda i prodotti ittici, il tonno e i gamberi presentavano solamente un abbondante picco al tempo morto corrispondente all'arsenobetaina (specie cationica e quindi non ritenuta). Arsenito e arsenato non erano rivelabili né nelle alghe né nei mitili, che si differenziavano tra di loro per le altre specie presenti: i mitili contenevano piccole quantità di MMA,

DMA e arsenozucchero **2** (circa il 2% dell'arsenico estratto totale), mentre nelle alghe l'82% di arsenico era rappresentato dagli arsenozuccheri.

Conclusioni

Gli svantaggi derivanti dall'accoppiamento HPLC-ICP-MS per la speciazione di arsenico e selenio sono stati affrontati con due approcci, ovvero l'uso della cromatografia liquida ad alta temperatura e l'uso di microflussi di campione per diminuire la quantità di eluente introdotta nel plasma.

Il primo approccio è stato applicato alla determinazione di arsenozuccheri negli organismi marini e dei metaboliti del selenio nelle urine. Utilizzando una colonna di grafite porosa alla temperatura di 120 o 80 °C è stato possibile ottenere una diminuzione dei tempi di ritenzione e un miglioramento della sensibilità (in termini di altezza dei picchi) rispetto all'analisi a temperatura ambiente, senza un aumento del segnale di fondo o degradazione degli analiti. Rispetto ai metodi convenzionali HPLC-ICP-MS, l'utilizzo dell'alta temperatura con-



sente di usare unicamente acqua ultrapura (con 2% di MeOH) come fase mobile, e in questo modo la preparazione dell'eluente risulta più semplice ed economica, il segnale strumentale è più stabile e gli scarichi presentano una tossicità minore.

Il secondo approccio ha previsto l'utilizzo di colonne narrow-bore per la determinazione delle principali specie tossiche dell'arsenico in campioni alimentari (prodotti ittici e derivati del riso); grazie alle minori dimensioni della colonna e i flussi minori di eluente, il metodo ottimizzato ha fornito una sensibilità migliore, tempi di analisi minori, un minor consumo di fase mobile e un minor carico di eluente nel plasma rispetto alla procedura convenzionale.

Questi metodi rappresentano quindi una valida alternativa ai metodi convenzionali per monitorare le diverse specie di arsenico e selenio nell'ambiente, negli alimenti e negli organismi.

Ringraziamenti

L'autore ringrazia il comitato di selezione del Premio Mazzucotelli dell'ISA 2016 per l'assegnazione del premio e tutti i collaboratori del suo gruppo di ricerca con cui ha realizzato questi lavori, in particolare il Prof. Marco Grotti e la Dr.ssa Amanda Terol. I lavori qui descritti sono stati finanziati dall'Università di Genova (progetto D31J11000030005) e dal MIUR (PRIN-2010AXENJ8), e sono stati in parte realizzati in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Analitica, Nutrizione e Bromatologia dell'Università di Alicante (Spagna).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Shibata, M. Morita, Arsenic and organoarsenicals, in J.W. Kiceniuk, S. Ray (Eds.), *Analysis of contaminants in edible aquatic sources*, VCH, New York, 1994, 159.
- [2] M. Styblo *et al.*, *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110**, 767.
- [3] C. Niegel, F.-M. Matysik, *Analytica Chimica Acta*, 2010, **657**, 83.
- [4] A.P. Vonderheide *et al.*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, **50**, 5722.
- [5] M. Navarro-Alarcon, C. Cabrera-Vique, *Science of the Total Environment*, 2008, **400**, 115.
- [6] Y. Kobayashi *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, **99**, 15932.
- [7] K.A. Francesconi, F. Pannier, *Clinical Chemistry*, 2004, **50**, 2240.
- [8] D.M. Templeton *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, 2000, **72**, 1453.
- [9] C. B'Hymer, J.A. Caruso, *Journal of Chromatography A*, 2004, **1045**, 1.
- [10] C. B'Hymer, J.A. Caruso, *Journal of Chromatography A*, 2006, **1114**, 1.
- [11] A. Terol *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 2012, **1262**, 70.
- [12] A. Terol *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 2015, **1380**, 112.
- [13] A. Terol *et al.*, *Analytical Sciences*, 2016, **32**, 911.
- [14] A.D. Madsen *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, **15**, 657.
- [15] T. Teutenberg, *High-Temperature Liquid Chromatography: A User's Guide for Method Development*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2010.
- [16] P. Allain *et al.*, *Analytical Chemistry*, 1991, **63**, 1497.
- [17] M. Grotti *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, **61**, 92.

Innovative Analytical Techniques in the Speciation of Arsenic and Selenium

The toxicity of arsenic and selenium is strongly dependent on their chemical form. In order to discriminate and quantify the various species of these two elements in different fields (environmental, biological, clinical and food-related), innovative analytical methods based on liquid chromatography coupled to inorganic mass spectrometry have been developed.



MARCO TADDIA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA "GIACOMO CIAMICIAN",
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

JOHN DALTON, UNA STORIA DAL METEO ALL'ATOMO OFFESO

La lettura della biografia di John Dalton aiuta a ripercorrere la genesi della teoria che, collegando l'antica idea di atomo e le conquiste della chimica del Settecento, gli procurò meritata fama, suscitando discussioni, condite di humor sottile, che si trascinarono per anni.

In occasione del 250° anniversario della nascita di Dalton, questo contributo introduce ad una sintesi delle odierne conoscenze sulle particelle fondamentali, a una panoramica sull'impiego degli atomi come sensori e alle inattese testimonianze sull'atomismo che si riscontrano nei libretti d'opera di fine Seicento.

ELEMENTS					
	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Benché fosse piena estate, non faceva per niente caldo a Manchester la sera del 26 luglio 1844, l'ultima che John Dalton trascorse in Terra. La sua annotazione, registrata alle ore 21.00 e apparsa postuma sul *Manchester Guardian*, riguardava le condizioni atmosferiche: "60, 71, 30.18, SW 1, Little Rain" [1] I dati riguardavano rispettivamente: temperatura interna ed esterna, pressione, vento e precipitazioni. Temperatura e pressione erano espresse rispettivamente in °F e pollici di mercurio. Dalton aveva l'abitudine di registrare i dati dal lontano 1793. Quella sera si coricò ma non riuscì ad annotare i dati del mattino seguente che, come d'abitudine, doveva rilevare alle 8.00. Qualcuno si chiederà perché vale la pena soffermarsi su questo particolare ma sembra utile farlo per almeno due motivi. Il primo è che Dalton coltivò, fin dalla più giovane età, svariati interessi tra i quali, per l'appunto, quello per la meteorologia. Circa quindici anni prima dell'opera che avrebbe segnato una svolta nel pensiero chimico, aveva pubblicato le *Meteorological Observations and*

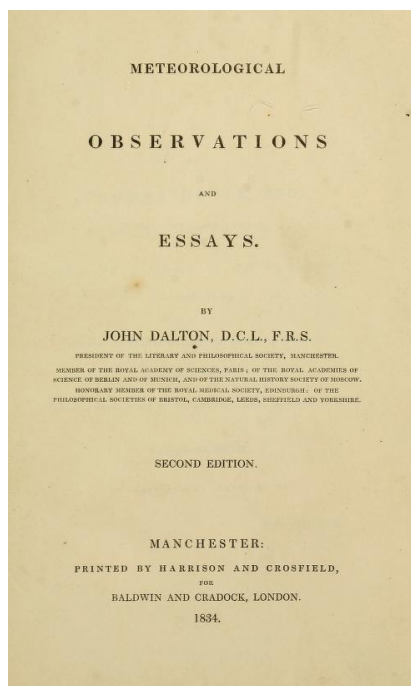


Fig. 1 - Meteorological Observations and Essays (Dalton, 1793)

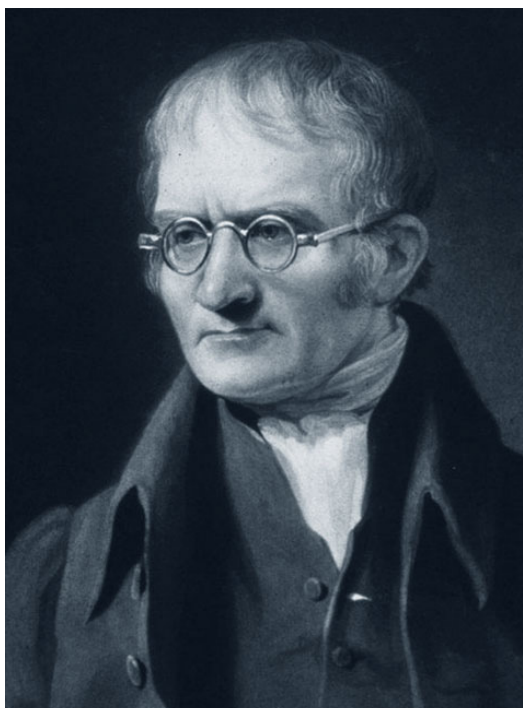


Fig. 2 - John Dalton (1766-1844)

Essays [2] (Fig. 1), un vero e proprio libro di testo. John Dalton (Fig. 2) era nato nel settembre 1766 a Eaglesfield (Fig. 3), un villaggio di campagna nei pressi di Cocker mouth nel Cumberland, contea del nord-ovest dell'Inghilterra, da una famiglia quacchera di modeste condizioni [3]. Erano tempi difficili, il raccolto era stato scadente e l'Inghilterra era squassata quell'anno dai disordini denominati "Bread and butter riots". I quaccheri dissentivano dalla Chiesa ufficiale d'Inghilterra, con loro c'erano i Battisti, i Presbiteriani e i Congregazionalisti. La loro storia partiva da quella dei "puritani" [4] e fu parecchio travagliata. Dopo l'Atto di Uniformità (1662) che ristabiliva la chiesa anglicana, ne furono espulsi. Sorsero le comunità "non conformiste" che, fino al secolo XIX, furono escluse dalle cariche pubbliche e dalle università. Ashton ricorda [5] la stretta associazione fra rivoluzione industriale e dissidenza religiosa, che vide i quaccheri emergere particolarmente nell'industria metallurgica, e riassume le varie interpretazioni del fenomeno. Egli privilegia la più semplice, ossia quella che i "Non-conformisti" costituivano il settore meglio istruito della popolazione. Fu il padre che impartì a John le prime nozioni di aritmetica. Frequentò poi lezioni serali e quindi una scuola tenuta da John Fletcher, appartenente a una famiglia

quacchera locale. Quando il maestro andò in pensione, Dalton, ancora giovanissimo, ne allestì un'altra che utilizzava anche la sala di riunione quacchera. S'impegnò parecchio negli studi, dedicandosi principalmente alla matematica, alle lingue, alla zoologia, alla botanica e alla meteorologia. Nel 1796, frequentò una trentina di lezioni di chimica tenute a Manchester da Thomas Garnett, medico e filosofo naturale (1766-1802). I suoi studi furono discontinui e da auto-

didatta. Nel 1781 fu chiamato ad insegnare, insieme al fratello, presso la scuola quacchera di Kendal, una cittadina della stessa contea. Fu proprio a Kendal che Dalton iniziò a raccogliere con regolarità dati meteorologici, perfezionando nel contempo le sue apparecchiature (barometri ed igrometri), semplici ma efficaci. Per le sue ricerche sperimentali costruiva da sé quanto gli serviva per effettuare le misurazioni. Per interpretare i dati aveva bisogno di una base scientifica, così gli era indispensabile studiare meglio sia l'aria che l'acqua, sulle quali i chimici sapevano già molte cose. In altri termini, si può dire che fu anche attraverso la meteorologia che Dalton giunse a connettere la teoria



Fig. 3 - La casa in cui nacque Dalton

atomica degli antichi alla nuove scoperte in campo chimico. Non è questa la sede per citare in dettaglio tutti i contributi che Dalton diede alla meteorologia e che peraltro sono compiutamente elencati nell'articolo già citato [1]. Si tratta essenzialmente di sei comunicazioni scientifiche alla *Manchester Literary and Philosophical Society*, la società scientifica in cui aveva fatto il suo ingresso nel 1794, divenendone successivamente Segretario (1800) e Presidente (1817). Dalton aveva letto ben più di cento comunicazioni in tale sede, alcune preparatorie agli incontri che lui desiderava si

svolgersero regolarmente. Tra le comunicazioni a carattere meteorologico citiamo, come curiosità, quella che dedicò alle piogge di Genova, da lui registrate e che lo portarono alla conclusione: "*The observations of Geneva do not appear to present any thing of peculiar interest*" [6]. Dalton era curioso di tutto e dedicò uno specifico contributo scientifico [7] anche al difetto visivo che lo affliggeva e che da lui prenderà il nome di "daltonismo". Il suo laboratorio di ricerca era situato nei locali della Società. Nel 1800 si era dimesso dal posto di tutor che ricopriva al New College di Manchester, dove insegnava matematica e filosofia naturale. Aveva allora 34 anni e il resto della sua vita lo dedicò alla ricerca, mantenendosi con conferenze, lezioni private e consulenze.

Non è chiaro come Dalton sia giunto a formulare la sua ipotesi atomica. Gli storici hanno avanzato diverse congetture, alcune collegate all'interesse per la meteorologia, ma pare che nemmeno lui, interrogato in proposito, avesse in mente un'origine sicura. Stando a quanto raccontò in una conferenza tenuta nel 1810 alla Royal Institution, fu il bisogno di spiegare il comportamento delle miscele gassose che lo portò su quella strada. Il percorso fu abbastanza lungo, costellato da

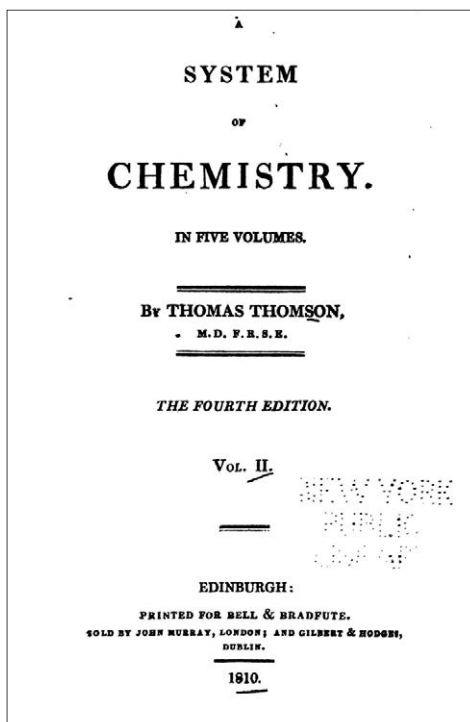


Fig. 4 - Il trattato di Thomas Thomson

una nutrita serie di comunicazioni lette alla *Manchester Literary and Philosophical Society*, tra il 1799 e il 1801. Fu proprio nel 1801 che la sua reputazione si diffuse in ambito europeo a seguito della presentazione di quattro saggi sperimentali che contenevano risultati di notevole importanza. Il 2 ottobre lesse quello sulla costituzione delle miscele gassose, il 16 quello sulla forza del vapor d'acqua e di altri liquidi a varie temperature, il 30 quello sull'evaporazione e infine quello sull'espansione dei gas ad opera del calore. Nel primo di essi Dalton non impiegava il termine "atomo" ma quello di

"particella ultima". Naturalmente il lavoro di Dalton fu oggetto di ampie discussioni da parte della comunità scientifica. Da sottolineare in particolare gli interventi di William Henry (1774-1836) e Thomas Thomson (1773-1852). Fu proprio quest'ultimo che per primo, nel 1807, inserì nella terza edizione del suo manuale "A System of Chemistry" [8] (Fig. 4) l'ipotesi daltoniana, con i simboli di alcuni elementi (in apertura), le loro combinazioni e l'ipotesi da cui si poteva dedurre una primitiva tabella dei pesi atomici. Dalton non aveva ancora pubblicato nulla in proposito e aveva concesso a Thomson il permesso di riportare quel breve riassunto. Questi sottolineava innanzitutto la difficoltà di giungere al valore della "densità" degli atomi costituenti i corpi e all'ipotesi daltoniana che aveva reso possibile il superamento dell'ostacolo. C'era poi un riconoscimento a Dalton di cui ammetteva il non comune ingegno e la sagacia: *We have no direct means of ascertaining the density of the atoms of bodies; but Mr Dalton, to whose uncommon ingenuity and sagacity the philosophic world is no stranger, has lately contrived an hypothesis which, if it prove correct, will furnish us with a very simple method of ascertaining that density with great precision. Though the author has not yet*



thought fit to publish his hypothesis, yet as the notions of which it consists are original and extremely interesting, and as they are intimately connected with some of the most intricate parts of the doctrine of affinity.

Nello stesso anno (1807), comparvero a firma dello stesso Thomson e di William Hyde Wollaston (1766-1826) due contributi distinti [9, 10] sul giornale della Royal Society che, in pratica, erano un'altra conferma dell'ipotesi daltoniana.

Finalmente, l'anno successivo vide la luce la prima parte dell'opera "A New System of Chemical

Philosophy" dello stesso Dalton [11] (Fig. 5). Essa venne pubblicata in tre parti nel 1808, 1810 e 1827.

Il primo volume contiene tre capitoli dedicati ai seguenti argomenti:

- Sul calore o calorico;
- Sulla costituzione dei corpi;
- Sulla sintesi chimica.

Ciascun capitolo è diviso in sezioni e quelli di gran lunga più interessanti sono il secondo e il terzo. È in apertura del secondo che troviamo, dopo alcune considerazioni sull'acqua, capace di assumere tre diversi stati fisici, la seguente conclusione: *Queste osservazioni hanno tacitamente condotto alla conclusione - che sembra universalmente accettata - che tutti i corpi di grandezza sensibile, tanto liquidi che solidi, siano costituiti di un gran numero di particelle estremamente piccole, o atomi di materia, legati insieme da una forza di attrazione, più o meno potente secondo le circostanze, la quale siccome tende ad impedire la loro separazione viene opportunamente chiamata per questo motivo attrazione di coesione; siccome però li raccoglie da uno stato disperso (come dal vapore nell'acqua), vien chiamata attrazione di aggregazione, o più semplicemente, affinità.*

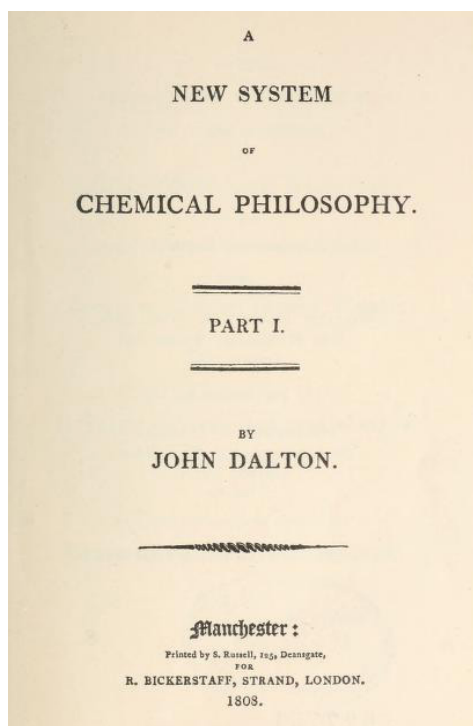


Fig. 5 - Il "New System" di Dalton

Ma la novità è che, prescindendo dai nomi, e riferendosi alla conclusione di cui sopra, Dalton esprime il seguente intendimento: *Voglio mostrare che finora non ne abbiamo fatto uso e che la conseguenza di averla trascurata consiste in una visione oscura della vicenda chimica, che diventa ogni giorno più oscura in proporzione della nuova luce che vorrebbe caderci sopra.*

Naturalmente, come tutti sanno, Dalton non faceva altro che riprendere un discorso che partiva da molti secoli prima, possiamo dire dal filosofo greco Democri-

to (nato nel 460 ca. a.C.), il quale l'aveva recepito, forse, dal suo maestro Leucippo. Di teorie atomiche ce n'era più d'una ma quella di Democrito esercitò la maggiore influenza sui tempi posteriori, benché di lui non sia rimasto alcunché di scritto e quello che sappiamo oggi derivi da altri. La storia del concetto di atomo, sia detto per inciso, è davvero affascinante e si rimanda il lettore all'opera di Andreas Gerardus Maria van Melsen (1912-1944), già professore di filosofia della natura e della scienza a Nijmegen. Il suo libro "Da atomos a atomo" fu pubblicato in olandese nel 1949, in inglese nel 1952 e anche in italiano (1957) [12]. Van Melsen scrisse che la teoria atomica dopo il secolo XVII aveva bisogno di una migliore comprensione chimica, che il XVIII la fornì e che l'opera di Dalton segnò non solo l'inizio di una nuova era, ma anche la conclusione di un'altra.

Se riprendendo il concetto di atomo Dalton non diceva nulla di nuovo, era ben diverso l'impiego che ne faceva. Quale era questa visione oscura della vicenda chimica?

La sua critica era diretta prima di tutto al chimico francese Claude Louis Berthollet (1748-1822) e alle sue leggi dell'affinità chimica [12].

Era sbagliato, secondo Dalton, sostenere ad esempio che: *l'attività chimica è proporzionale alla massa, e che in tutte le unioni chimiche esistono insensibili gradazioni nelle proporzioni dei principi costituenti. La inconsistenza di queste opinioni di fronte alla ragione e all'osservazione non può, io penso, mancare di colpire ognuno che prende una giusta visione dei fenomeni.*

La "questione importante" per Dalton è quella di stabilire se le particelle ultime di un corpo sono tutte uguali, in figura ma soprattutto in peso. Se non lo fossero, diceva Dalton, si noterebbero differenze, ad esempio nella gravità specifica dell'acqua, che invece sono assenti. Quello che vale per l'acqua vale anche per l'idrogeno, suo costituente. Quindi, concludendo, ogni particella di idrogeno è uguale all'altra. La misurazione della densità fu, per lui, il punto di appoggio per dimostrare che le particelle erano uguali.

Le riflessioni che precedettero la pubblicazione del "New System" sono registrate nei taccuini (Fig. 6) che costituiscono un documento di straordinaria importanza storica [13].

In data 6 settembre 1803, John Dalton scrisse:

- 1) *La materia è costituita da minuscole particelle o atomi*
- 2) *Gli atomi sono indivisibili; non si possono creare né distruggere*
- 3) *Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono identici ed hanno lo stesso, invariabile, peso*
- 4) *Gli atomi di elementi diversi hanno peso diverso*
- 5) *Le particelle di un composto contengono un numero fisso di atomi degli elementi costituenti*
- 6) *Il peso di una particella è la somma dei pesi degli atomi*
- 7) *Se due elementi danno origine a più composti, essi sono presenti in ciascuno di essi in rapporto intero*
- 8) *Il peso di un atomo di elemento è lo stesso in tutti i suoi composti. La composizione di a con c si può dedurre dalla composizione di ciascuno dei due con b*

- 9) *Se è noto un solo composto fra A e B, si tratta di A+B, altrimenti si ha 2A+B oppure A+2B ecc.*
- 10) *Se un composto è costituito da mA+nB, i pesi relativi degli atomi si possono derivare dall'analisi chimica calcolando mA/nB*
- 11) *Volumi uguali di gas diversi non possono contenere lo stesso numero di particelle ultime. Il vapore d'acqua è più leggero dell'ossigeno e contiene almeno un atomo di ossigeno!*

Nel fondamentale Cap. III "On Chemical Synthesis" (Parte I) [11] Dalton precisò: *È uno degli intenti maggiori di quest'opera di mostrare l'importanza ed il vantaggio dell'accertamento dei pesi relativi delle particelle ultime, tanto dei corpi semplici come di quelli composti, il numero delle particelle semplici elementari che costituiscono una particella composta, ed il numero di particelle meno composte che entrano nella formazione di una particella più composta.*

Dopodiché passò ad un esempio pratico elencando possibili combinazioni di due corpi (A e B):

- 1 atomo di A + 1 atomo di B = 1 atomo di C, binario*
1 atomo di A + 2 atomi di B = 1 atomo di D, ternario
2 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo di E, ternario
1 atomo di A + 3 atomi di B = 1 atomo di F, quaternario
3 atomi di A + 1 atomo di B = 1 atomo di G, quaternario
Ecc.

Dopo aver elencato le 7 regole generali che ne derivavano, concludeva che:

- l'acqua è un composto binario di idrogeno e ossigeno, dove i pesi relativi dei due atomi elementari sono (circa) 1:7;

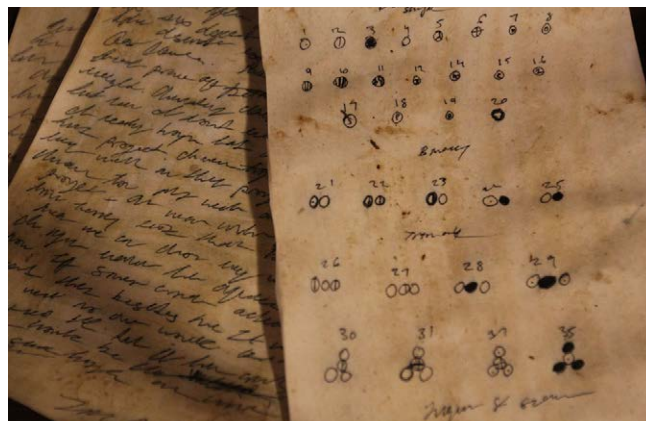


Fig. 6 - Pagine dei taccuini



- l'ammoniaca è un composto binario di idrogeno e azoto, dove i pesi relativi dei due atomi elementari sono (circa) 1:5;
 - l'ossido nitroso è un composto binario di azoto e ossigeno, dove i pesi relativi dei due atomi elementari sono (circa) 5:7.
 Seguivano altri casi ma veniva chiaramente specificato che "i pesi erano espressi in atomi di idrogeno, ciascuno dei quali era considerato pari all'unità".

Il capitolo si concludeva rimandando alla figura che illustrava i modi di combinazione più semplici. Gli atomi erano rappresentati da circoletti, con segni distintivi dei diversi elementi, mentre le loro combinazioni a dare composti binari, ternari ecc. erano rappresentati dagli accostamenti del caso (Fig. 7).

Da quanto esposto in precedenza emerge quella che prese il nome di legge delle proporzioni multiple di Dalton che si poteva già dedurre da un suo lavoro letto nel 1802 e pubblicato nel 1805 [14]. A proposito della reazione fra aria e ossido nitroso, descritta con relativi dati sperimentali, aveva scritto: *These facts clearly point out the theory of the process: the elements of oxygen may combine with a certain portion of nitrous gas, or with twice that portion, but with no intermediate quantity.*

Il chimico francese Joseph Louis Proust (1754-1826) era giunto, alcuni anni prima, esattamente nel 1799, a conclusioni simili [13]. La sua legge delle proporzioni definite fu ricavata dallo studio della composizione di alcuni minerali ma fu merito di Dalton il collegamento del dato sperimentale con l'idea di atomo. Dalton giunse successivamente a compilare una rudimentale tabella dei pesi atomici. Ecco alcuni esempi:

Hydrogen, its relative weight	1
Azote	5
Carbon or charcoal	5
Oxygen	7
Phosphorous	9
Sulphur	13
Magnesia	20
Iron	38

Il valore del contributo di Dalton emerge con chiarezza dalle parole di Van Melsen, il quale scrisse [12]: *Fondandosi appunto su tali dati scientificamente garantiti, egli diede nuova forma all'idea generale che i fenomeni fisici e chimici dovessero spiegarsi per mezzo di particelle minime.*

I suoi atomi non erano più particelle minime con qualche vaga proprietà, ma atomi dotati di quelle proprietà che il progresso della chimica esigeva.

...Quindi il valore della sua teoria sta interamente nella sua connessione colle conoscenze chimiche del tempo. Come risultato dell'applicazione di queste conoscenze, venivano attribuite agli atomi particolari proprietà e venivano determinate le mutue relazioni di queste proprietà.

La teoria atomica di Dalton trovò riscontro nelle esperienze di Gay-Lussac [15] relative alle combinazioni gassose ma per molto tempo venne discussa, contestata, talvolta con sottili distinguo. Un esempio lo abbiamo dal vivace scambio di opinioni tra il chimico Charles Romley Alder Wright (1844-1894) [16] e Robert William Atkinson [17, 18]. Il primo, arrampicandosi sugli specchi, aveva distinto tra ipotesi atomica e teoria atomica. Atkinson sosteneva che le affermazioni di Dalton riflettevano

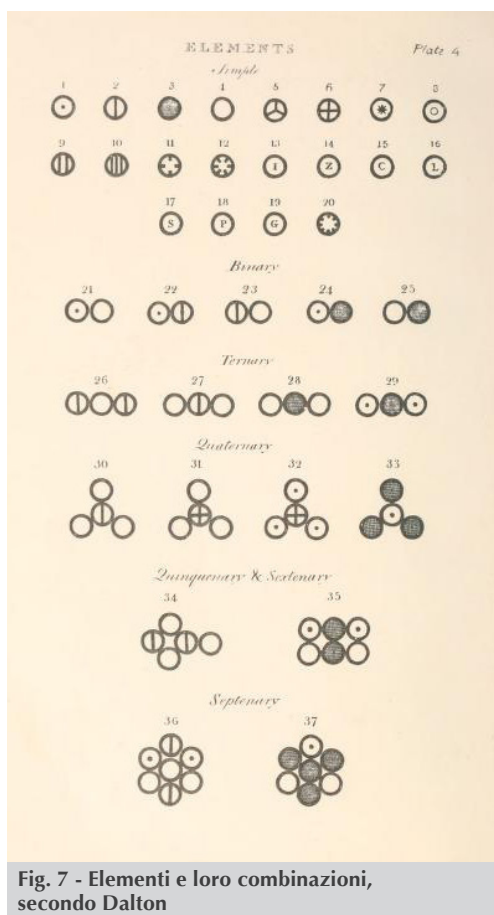


Fig. 7 - Elementi e loro combinazioni, secondo Dalton

maggiormente il concetto di “teoria” anche perché come ricordava il suo interlocutore, da quelle proposizioni discendevano previsioni per la maggior parte verificabili sperimentalmente. Atkinson attaccava punto per punto le obiezioni di Wright, inclusa l’idea che la valenza fosse funzione dei simboli e che la teoria non spiegasse che relazione ci fosse tra il movimento degli atomi e le proprietà meccaniche dei corpi. Atkinson sosteneva che, in sostanza, c’era ancora della strada da fare e che Wright, evadendo la domanda posta, non aveva alcunché da offrire in proposito.

Non sappiamo con certezza se dietro lo pseudonimo “Un atomo offeso” con il quale si firmò l’autore di una curiosa lettera all’Editor di *Chemical News* [19] si celasse lo stesso Wright oppure qualcun altro. Certo è che tale autore contestò le “strane” asserzioni di Atkinson, in particolare che la legge delle proporzioni multiple fosse fondata sulla teoria atomica. Scrive l’anonimo: “Nella mia ignoranza ho sempre pensato, che dovesse essere l’opposto ossia che le teorie fossero fondate sulle leggi”. Come esempio, “l’atomo offeso” porta quello di Keplero, del quale si potrebbe pensare che abbia derivato le sue leggi dalla teoria gravitazionale di Newton. Con una punta di ironia, osserva però che Keplero era morto da una dozzina d’anni quando Newton vide la luce.

Al tempo di queste polemiche, Dalton non c’era più da quasi trent’anni. Dopo le iniziali diffidenze e incomprensioni aveva ottenuto numerosi onori e riconoscimenti anche dall’estero. In occasione dei suoi funerali la città di Manchester si fermò, mentre in precedenza circa 40 mila persone avevano reso omaggio alla salma nel locale municipio. Le cronache del tempo annotano che i cittadini lasciarono le loro occupazioni e si raccolsero intorno al feretro di un “solitary scientific recluse like Dalton” che era stato tutt’altro che un “noisy demagogue” [18].

Altri tempi, vero?

BIBLIOGRAFIA

- [1] Howard and Sylvia Oliver, *Weather*, 2003, **58**, 206.
- [2] J. Dalton, *Meteorological Observations and Essays*, Richardson, London and Pennington, Kendal, 1793.
- [3] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. 3, Mansfield Centre CT (USA), Martino, 1970, p. 755-827.
- [4] [http://www.treccani.it/enciclopedia/puritani_\(Enciclopedia-Italiana\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/puritani_(Enciclopedia-Italiana)/)
- [5] T.S. Ashton, *La rivoluzione industriale*, Laterza, Bari, 1953, p. 22.
- [6] J. Dalton, *Mem. Lit. Philos. Soc. Manchester*, 1831, second series, V, 233.
- [7] J. Dalton, *Mem. Lit. Philos. Soc. Manchester*, (letta 1794) 1798.
- [8] T. Thomson, *A System of Chemistry*, 3rd edition, vol. 3, Edinburgh 1807, pp. 424-429 and 451-452 (<http://www.chemteam.info/Chem-History/Thomson-on-Dalton-1807/Thomson-on-Dalton-1807.html>)
- [9] T. Thomson, *Phil. Trans.*, **98**, 1808, pp. 63-95, pp. 96-102.
- [10] W.H. Wollaston, *Phil. Trans.*, **98**, 1808, 96.
- [11] J. Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, Part I, Manchester, 1808, Chap. II, p. 141 e segg.
- [12] A.G. Van Melsen, *Da Atomos a atomo*, Società Editrice Internazionale, Torino, 1957, p. 131-137.
- [13] M. Taddia, *Paradigmi, teorie e personaggi della chimica nell’Ottocento*, in E. Mesini, D. Mirri (a cura di), *Scienza e tecnica nel Settecento e nell’Ottocento - La rivoluzione industriale vista dagli ingegneri*, CLUEB, Bologna, 2012, pp. 139-164.
- [14] M. Taddia, *Chimica e Industria*, 2007, **89**(6), 142.
- [15] J. Dalton, *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester*, 1805, **1**, 244 (Read Nov. 12, 1802).
- [16] C.R.A. Wriqth, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, 1872, **43**, p. 241, p. 503.
- [17] R.W. Atkinson, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, 1872, **43**, 118.
- [18] R.W. Atkinson, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, 1872, **44**, 428.
- [19] Anonimo, *Chem. News*, 1872, **25**, 251.
- [20] *Littell’s Living Age*, Carter & Company, Philadelphia, 1845, **5** 128.

L'evento italiano sulla Cogenerazione

mcter Cogenerazione

Dopo l'eccezionale successo del 2016, torna a Milano la mostra convegno sulla cogenerazione industriale e civile. Il target di riferimento è composto da progettisti, ingegneri, impiantisti, responsabili tecnici, manager, utilizzatori di energia e calore dall'industria, dal terziario e dai servizi.

Il programma prevede:

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

29 giugno 2017

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

In concomitanza con



Sponsored by



Supported by



Organizzato da



Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



18

edizioni di successo



1.000

operatori previsti



+100

aziende rappresentate



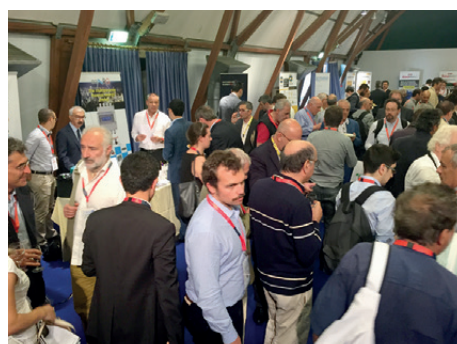
4

convegni plenari



+20

workshop





MARCO PREVEDELLI
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
MARCO.PREVEDELLI@UNIBO.IT

ATOMI COME “STRUMENTI” DI MISURA

Da qualche decennio ormai abbiamo imparato a manipolare singoli atomi tramite radiazione elettromagnetica e ad utilizzarli come sensori per campi esterni, elettromagnetici o gravitazionali, per misure di frequenza a livelli di precisione e accuratezza impensabili per qualunque altra quantità fisica e infine, in un possibile futuro prossimo, come unità fondamentali di immagazzinamento ed elaborazione dell'informazione nella prossima generazione di calcolatori, i computer quantistici.

La spettroscopia, in passato, è stata uno dei metodi di indagine più proficui per determinare la struttura degli atomi e delle molecole [1] ed è tuttora una delle tecniche di analisi più sensibili, confrontabile in alcuni casi persino con la spettrometria di massa [2]. Da qualche decina d'anni, inoltre, l'interazione tra radiazione e materia è stata utilizzata anche per manipolare il momento angolare e la velocità degli atomi. Questo ha permesso, per alcune specie atomiche (Li, Na, Rb, Cs, Sr e Ca tra i più comunemente utilizzati), di variare la loro distribuzione di velocità. In un paio di secondi, ad esempio, a partire da un vapore di Rb a temperatura ambiente e ad una pressione di circa 10^{-8} torr è facile ottenere, applicando campi magnetici e fasci laser opportuni, una nuvola contenente circa 10^9 atomi di ^{87}Rb con una densità dell'ordine di 10^{11} atomi/cm³ e una temperatura di pochi milionesimi di grado K. Solo vent'anni fa un simile esperimento valeva un premio Nobel [3]. Attualmente può costituire un'esperienza di laboratorio, di un corso universitario di fisica della materia. A partire da una nuvola di questo tipo, in un'altra decina di secondi, è possibile ridurre ulteriormente la temperatura ed aumentare la

densità sino a raggiungere la degenerazione quantistica, realizzando un condensato di Bose-Einstein, che, tipicamente, contiene da 10^4 a 10^6 atomi e temperature difficili persino da definire ma che comunque sono espresse in nK. La realizzazione dei primi condensati Bose-Einstein è stata premiata con il Nobel nel 2001 [4] ma in 15 anni è diventata una procedura abbastanza ordinaria. In alternativa, se invece di atomi neutri si utilizzano ioni, intrappolati utilizzando campi elettrici variabili nel tempo e raffreddati da fasci laser, è possibile lavorare con poche particelle, al limite una sola. Un campione di atomi o ioni “freddi” rappresenta il punto di partenza ideale per realizzare strumenti di misura incredibilmente sensibili.

Qui lo spazio non permette di discutere della possibile implementazione di computer quantistici utilizzando ioni freddi, in cui ogni ione immagazzina un “qubit”, la versione quantistica di un bit, in cui l'unità elementare di informazione non assume solo i valori 1 e 0 ma anche una loro “sovrapposizione”. Per recenti lavori sulla implementazione in sistemi atomici si rimanda a [5] e [6]. Qui basta dire che i computer quantistici sono nella loro infanzia, non è anco-

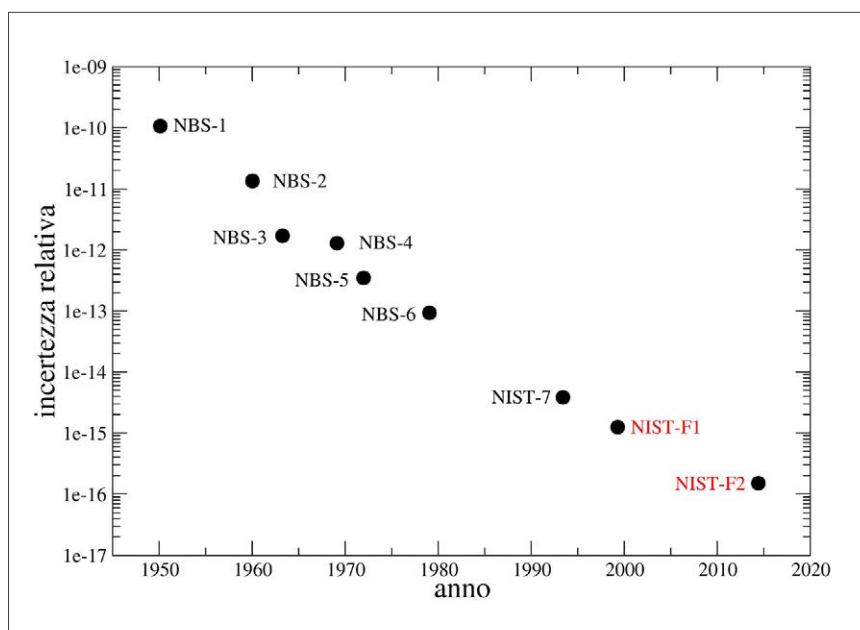


Fig. 1 - Andamento dell'incertezza relativa in funzione del tempo per gli orologi atomici al Cs realizzati per funzionare come standard primari dall'Istituto Metrologico degli Stati Uniti. In nero e rosso modelli basati su atomi termici e "freddi" rispettivamente

ra nemmeno chiaro quale sia il miglior sistema fisico con cui implementarli. È già noto, tuttavia, un algoritmo per computer quantistici [7] con cui gli attuali metodi crittografici diventerebbero attaccabili. La ricerca pubblica e, molto probabilmente, segreta in questo settore è quindi evidentemente molto attiva.

Si rimanda alla letteratura anche per quanto riguarda le misure di campo magnetico [8] ed elettrico [9].

Vorrei invece dedicare un po' di spazio alla discussione degli orologi atomici sia perché sono un ottimo esempio di come sia insensato cercare di separare ricerca di base e applicata, sia perché la frequenza è di gran lunga la quantità fisica che riusciamo a misurare meglio e, come fisico sperimentale, ne sono in qualche modo affascinato.

Orologi atomici

Attualmente è l'atomo di ^{133}Cs a determinare la durata del secondo. L'era atomica nel campo degli orologi è iniziata negli anni Cinquanta con la costruzione dei primi prototipi basati su atomi termici. La definizione del secondo basata sul ^{133}Cs e non più sulla rotazione terrestre risale al 1967. La Fig. 1, mostra l'errore in funzione del tempo degli orologi atomici al Cs costruiti come standard primari dall'Istituto Metrologico

degli Stati Uniti (NBS in passato, ora NIST). Si può notare come ci sia stata una riduzione media dell'errore relativo di un fattore 10 ogni 10 anni. Gli ultimi due punti si riferiscono alle cosiddette "fontane atomiche", in cui vengono utilizzati atomi "freddi". L'errore si è ridotto da circa 10 μs al giorno a 10 ps al giorno.

Naturalmente è lecito chiedersi quale sia l'utilità pratica di tanta precisione. Per rispondere a questa domanda basta considerare i navigatori GPS, che utilizzano una costellazione di una trentina di satelliti, ognuno dei quali monta orologi atomici al Cs o al Rb di prestazioni ridotte dato che, per

evidenti motivi di spazio, ingombro e consumo, non è possibile installare su satellite i migliori strumenti da laboratorio. Questo si traduce in un errore di posizionamento dell'ordine di circa 10 m in pochi secondi: buono abbastanza per trovare un numero civico se ci si muove a bassa velocità in auto, ma non sufficiente per guidare in tempo reale un aereo in atterraggio. Con orologi migliori a bordo dei satelliti GPS un aereo potrebbe effettuare un atterraggio in assenza di visibilità e di comunicazioni da terra, basandosi solo sul navigatore di bordo. Nella vita di tutti i giorni quindi non solo siamo inconsapevoli utilizzatori di orologi ultraprecisi ma non ci dispiacerebbe disporre di qualcosa di meglio.

Vale poi la pena di notare che, secondo la teoria della relatività ristretta, la frequenza di due orologi in moto relativo non è la stessa, mentre la teoria della relatività generale prevede che la frequenza di un orologio dipenda dal valore del campo gravitazionale in cui è immerso. Le orbite dei satelliti GPS sono ellittiche quindi, durante l'orbita, variano sia la velocità che il campo gravitazionale locale e, a causa di effetti relativistici, gli orologi hanno una frequenza irregolare, accumulando errore. È necessario, quindi, calcolare, per ogni satellite, a partire dai suoi dati orbitali, le

correzioni e periodicamente regolare il suo orologio. Se questo non venisse fatto il GPS diventerebbe inutilizzabile in pochi mesi [10]. La teoria della relatività generale, considerata tra le più astratte, ci serve per raggiungere un indirizzo che non conosciamo.

Dopo circa cinquant'anni di onorato servizio sta giungendo anche per il Cs il tempo della pensione. Disponiamo già di orologi migliori basati su Al⁺ [11], Sr [12] e Yb [13] che raggiungono, nel caso migliore, errori relativi dell'ordine di 10⁻¹⁸, vale a dire 100 volte meglio dei migliori orologi al Cs (Fig. 2). Le misure di frequenza di questi orologi sono di gran lunga le misure più precise mai effettuate. Per avere un'idea di che cosa voglia dire misurare qualcosa con 18 cifre significative supponete di determinare il volume dell'acqua contenuta in tutti gli oceani, stimata in 1,3 miliardi di km³, con un errore dell'ordine del m³.

Il motivo principale del miglioramento nelle prestazioni è dato dalla frequenza a cui operano gli orologi. Nel Cs si utilizza una transizione iperfine del livello elettronico fondamentale a circa 9,1 GHz mentre la nuova generazione di orologi atomici sfrutta transizioni nella regione del visibile. Nel caso dello Sr, ad esempio, la frequenza è attorno a 3,3x10⁵ GHz, pari a una lunghezza d'onda di 698 nm. Per questo motivo si parla, per la nuova generazione, di orologi "ottici". Il loro sviluppo ha richiesto il superamento di problemi tecnici formidabili, primo tra tutti quello della misura diretta di frequenze ottiche, non di ordinarie misure di lunghezza d'onda. La soluzione di questo problema è stata premiata con il Nobel per la Fisica nel 2005 [14]. Diventa anche non banale confrontare orologi distanti utilizzando fibre ottiche. Per avere un'idea della complessità di tali esperimenti si veda [15].

Si veda [16] per una rassegna sugli orologi atomici all'alba del nuovo millennio e [17] per una rassegna recente sugli orologi ottici. In [18] si mostra come gli effetti relativistici sia-

no ormai chiaramente osservabili utilizzando orologi ottici in laboratorio. Lo sviluppo degli orologi ottici non è ancora terminato per cui non è ancora chiaro su quale atomo sarà basata la prossima definizione del secondo e quando tale definizione entrerà in vigore, tuttavia disponiamo già ora di orologi molto migliori dello standard attuale che ci permettono misure di fisica fondamentale e applicata impensabili sino a pochi anni fa.

Sensori inerziali

Vorrei infine accennare al campo dei sensori inerziali. È possibile preparare un campione di atomi freddi in modo che ciascuno sia in una sovrapposizione di due stati con energie interne e velocità diverse. Ne consegue che la funzione d'onda, inizialmente localizzata in un punto dello spazio, si separa in due picchi distinti e l'atomo, in un certo senso, si trova contemporaneamente in due posti diversi. Di recente si è riusciti a rendere questa separazione dell'ordine di 50 cm e quindi a creare atomi di dimensioni macroscopiche [19]. È possibile non solo separare in due parti la funzione d'onda ma anche scambiare le loro velocità relative e quindi ricombinarle facendole infine interferire. Ognuna delle due parti acquista una fase che dipende dal potenziale in cui si è mossa. La "figura di interferenza" risultante può essere utilizzata per misurare

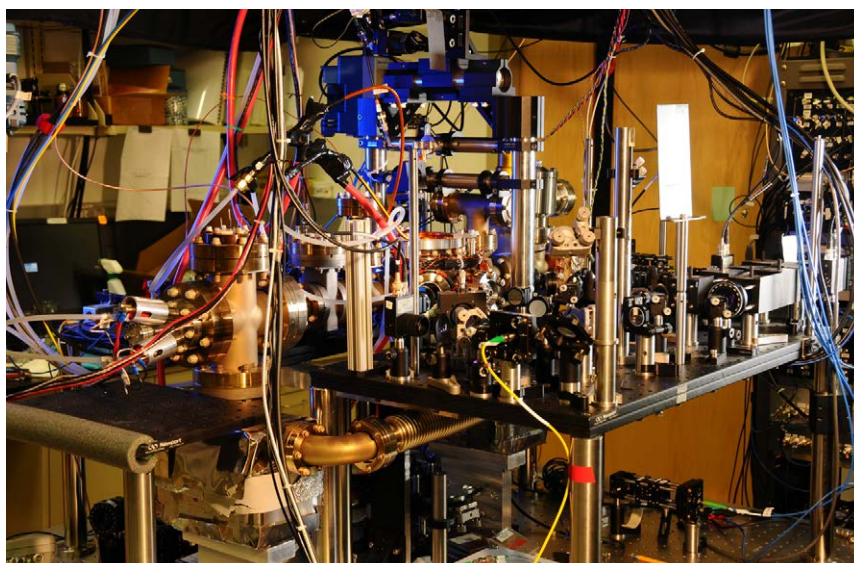


Fig. 2 - Parte dell'apparato sperimentale che costituisce un orologio ottico a Yb realizzato dall'Istituto Metrologico degli Stati Uniti



l'accelerazione degli atomi e le sue derivate spaziali. A titolo di esempio in [20] sono riportati i risultati per un gravimetro trasportabile basato su atomi di Rb freddi (Fig. 3). La sensibilità relativa nella misura dell'accelerazione di gravità locale g può raggiungere 10^{-10} , il che equivale a rivelare il campo gravitazionale prodotto da una persona a 1 m dallo strumento sul fondo dato dal campo gravitazionale terrestre.

La conoscenza di g e delle sue derivate permette di effettuare prospezioni geologiche e ha evidenti applicazioni pratiche. Esistono già almeno tre ditte, che dichiarano di produrre e vendere gravimetri atomici [21]. A partire dai primi esperimenti [22] negli anni Novanta siamo arrivati ai primi dispositivi commerciali senza che lo sviluppo di questa tecnologia sia ancora giunto al termine. La sensibilità negli strumenti di laboratorio è destinata a migliorare mentre gli strumenti da campo diventeranno meno costosi ed ingombranti.

L'interesse per i sensori basati su atomi è piuttosto forte e ha portato la Comunità Europea a discutere l'opportunità di finanziare, a partire dal 2018, un progetto bandiera del valore di 1 miliardo di euro. Una versione del manifesto del progetto è reperibile in [23]. Nel manifesto vengono citate sei tecnologie chiave da acquisire e sviluppare entro il 2035. Tre di queste sono appunto gli orologi, sensori e computer quantistici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover, Londra, 1944.
- [2] J. Galli *et al.*, *Optica*, 2016, **3**, 385.
- [3] S. Chu, *Rev. Mod. Phys.*, 1998, **70**, 685; C. Cohen-Tannoudji, *ibid.*, 707; W. Phillips, *ibid.*, 721.
- [4] E.A. Cornell, C.E. Wieman, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, **74**, 875; W. Ketterle, *ibid.*, 1131.
- [5] S. Debnath *et al.*, *Nature*, 2016, **536**, 63.
- [6] C.R. Monroe, R.J. Schoelkopf, M.D. Lukin, *Scientific American*, maggio 2016, 50.
- [7] P.W. Shor, *SIAM J. Comput.*, 1997, **26**, 5.
- [8] I.K. Kominis *et al.*, *Nature*, 2003, **422**, 596.
- [9] A. Facon *et al.*, *Nature*, 2016, **535**, 262.
- [10] N. Ashby, *Phys. Today*, maggio 2002, 41.
- [11] P.O. Schmidt *et al.*, *Science*, 2005, **309**, 749; T. Rosenband *et al.*, *Science*, 2008, **319**, 1808.
- [12] B.J. Bloom *et al.*, *Nature*, 2014, **506**, 71; I. Ushijima *et al.* *Nature Photon.*, 2015, **9**, 185.
- [13] N. Hinkley *et al.*, *Science*, 2013, **341**, 1215.
- [14] J.L. Hall, *Rev. Mod. Phys.*, 2006, **78**, 1279; T.W. Hänsch, *ibid.*, 1297.
- [15] C. Lisdat *et al.*, *Nature Commun.*, 2016, **7**, 12443.
- [16] S.A. Diddams *et al.*, *Science*, 2004, **306**, 1318.
- [17] C.W. Chou *et al.*, *Science*, 2010, **329**, 1630.
- [18] F. Hong, *Meas. Sci. Technol.*, 2017, **28**, 012002.
- [19] T. Kovachy *et al.*, *Nature*, 2015, **528**, 530.
- [20] M. Hauth *et al.*, *Appl. Phys. B*, 2013, **113**, 49.
- [21] <http://aosense.com/>; <http://www.atomsensors.com/>; <https://www.muquans.com/>
- [22] A. Peters, K. Yeow, S. Chu, *Nature*, 1999, **400**, 849.
- [23] http://quope.eu/system/files/u7/93056_Quantum%20Manifesto_WEB.pdf



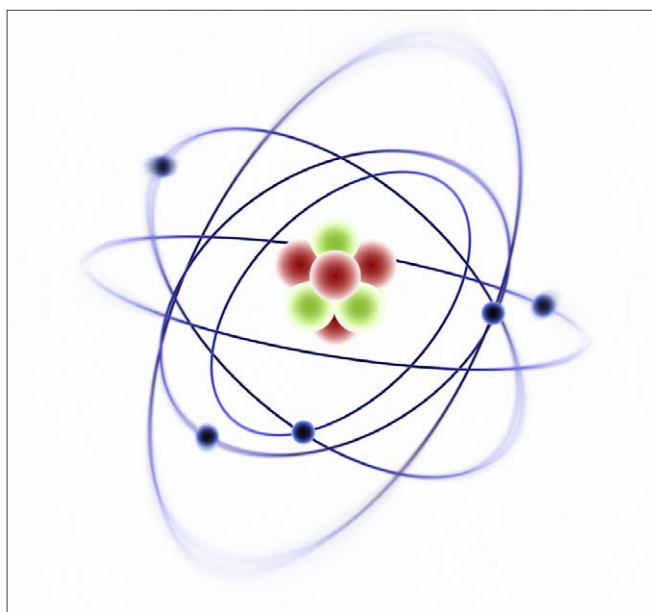
Fig. 3 - Parte del gravimetro atomico trasportabile descritto in [20]. A questo va aggiunto un armadio telefonico da 19 pollici contenente l'elettronica. L'intero sistema può essere trasportato in un furgone



NICOLA SEMPRINI CESARI
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
NICOLA.SEMPRINICESARI@UNIBO.IT

IL MODELLO STANDARD DELLE PARTICELLE ELEMENTARI: IL MODERNO ATOMISMO?

Il Modello Standard sembra accordarsi con le anticipazioni dell'atomismo democriteo, declinate da Dalton in unità materiali indivisibili interagenti per mezzo di forze newtoniane. Le impressionanti analogie non rendono però meno rilevanti le differenze, occultate in concetti di spazio, tempo, particella e forza, radicalmente trasformati dalla teoria della relatività e dalla meccanica quantistica.



Il desiderio di ricondurre la molteplicità e la mutevolezza del reale alla varietà di aggregazioni di enti irriducibili ed eterni accompagna la nostra cultura da quasi 2.500 anni. Tuttavia, fino alle soglie del XIX secolo, l'atomismo - formulato già da Leucippo e Democrito nel V secolo a.C. - mantenne lo 'status' di sistema filosofico fondato a priori an-

che quando fu ripensato da scienziati saldamente radicati ai metodi delle scienze sperimentali quali G. Galilei, C. Huygens, R. Boyle, R. Hooke e i Bernoulli. Fu solo agli inizi dell'Ottocento - con l'opera di J. Dalton - che l'atomo fu collegato a fatti sperimentalmente osservabili ed acquisì il carattere di concetto scientifico.

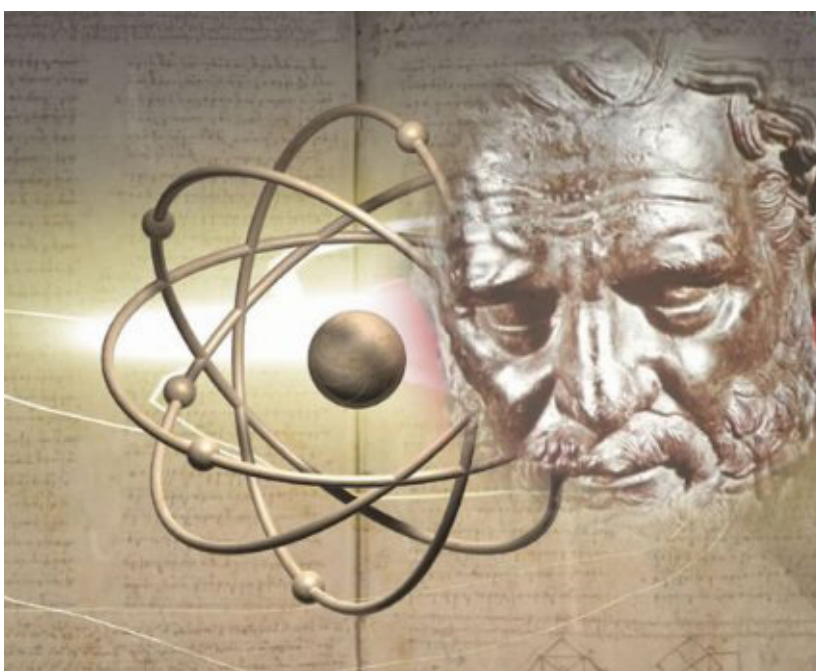
Nel prosieguo del secolo la base empirica dell'atomismo si ampliò costantemente sia nelle scienze chimiche che fisiche, pur emergendo alcune decisive difficoltà che ne ostacolarono il percorso.

Paradigmatico è il caso della teoria cinetica dei gas. Fortemente voluta da J.P. Joule e sviluppata sistematicamente nei lavori di R. Clausius e J.C. Maxwell, era ispirata al più esplicito atomismo. Fondata sulla semplice ipotesi che i gas - e con essi la materia - fossero costituiti da corpuscoli massivi, rigidi e di varia forma, interagenti attraverso urti governati dalle ben note leggi newtoniane del moto, ottenne risultati eccezionali poiché fornì un'interpretazione meccanica della temperatura e della pressione, spiegò l'ipotesi di Avogadro e la relazione di queste gran-



dezze all'interno dell'equazione di stato dei gas rarefatti, chiarì l'equazione di diffusione dei gas, ecc.

Una lunga serie di successi che non fu però in grado di occultare la persistente incapacità della teoria cinetica di prevedere correttamente i calori specifici dei gas poliato-



mici. Né di convincere coloro che si opponevano all'inevitabile interpretazione in chiave cinetica del secondo principio della termodinamica che perdeva così la natura di legge causale per retrocedere a semplice effetto statistico in linea di principio violabile. Né di assicurare coloro che, applicando il teorema di equipartizione alla radiazione di cavità, ottenevano un valore infinito della sua energia.

A tali oggettivi fallimenti, si deve aggiungere che l'atomismo era il prodotto di una più generale concezione meccanicistica della natura che entrò profondamente in crisi negli ultimi due decenni dell'Ottocento (l'esperimento di Michelson e Morley del 1887 esclude l'esistenza dell'etere e con essa l'interpretazione in chiave meccanicista dell'elettromagnetismo proposta da J.C. Maxwell).

Infine alcune precisazioni e distinguo di natura concettuale. Persino un atomista convinto come Maxwell rimarcava come la teoria cinetica dei gas coinvolgesse in modo assai marginale la struttura dell'atomo. Lucidamente, osservava che il suo funzionamento richiedeva l'ipotesi che nel corso degli urti gli atomi mantenessero la loro forma, ovvero fossero rigidi, proprietà che non escludeva un'eventuale struttura interna, come d'altra parte suggerito dai complessi sistemi di righe luminose studiate

dall'allora nascente spettroscopia atomica.

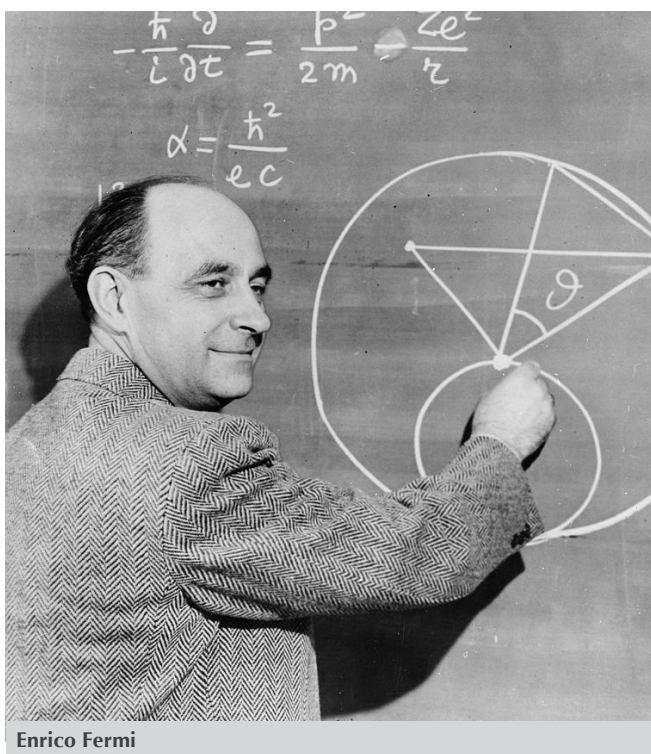
Alla fine dell'Ottocento, anche quella parte della comunità scientifica più favorevole all'atomismo, doveva ammettere che - almeno nell'accezione daltoniana di porzione ultima ed irriducibile di materia - rimaneva ancora al di fuori

della reale portata dei fenomeni accessibili alla fisica ed alla chimica. Tuttavia, sia pure in forma embrionale, nei laboratori erano già disponibili gli strumenti tecnici necessari per sondare gli atomi, occorreva solo acquisirne consapevolezza, un fatto che avvenne nel primo decennio del Novecento e che mutò in modo radicale l'intera prospettiva.

Il nuovo quadro sperimentale

Le ricerche che profilavano il nuovo quadro sperimentale si collocavano lungo due diverse direttrici. La prima - iniziata con la scoperta dell'elettrone (J.J. Thomson, 1897), proseguita con i celebri esperimenti di Rutherford (1910-20), e terminata con la scoperta del neutrone (J. Chadwick, 1932) - portò alla comprensione della struttura dell'atomo. Un risultato di capitale importanza, che rivelò l'esistenza di un nucleo estremamente compatto, formato da protoni e neutroni, che attraverso l'interazione elettromagnetica legava a sé un numero di elettroni 'orbitanti' tale da neutralizzare la carica elettrica complessiva.

L'atomo aveva dunque una sua struttura interna e le unità materiali indivisibili cui pensava Dalton dovevano probabilmente identificarsi con l'elettrone, il protone ed il neutrone che lo costituivano.



Non solo, la coesistenza dei protoni all'interno del compatto volume nucleare indicava la presenza di un'intensissima forza attrattiva capace di superare la mutua repulsione coulombiana. Era la prima evidenza empirica dell'*interazione forte*, un'interazione a *corto raggio* attiva all'interno del nucleo che doveva operare su protoni e neutroni ma non sugli elettroni e che andava ad aggiungersi alle già note interazioni a *lungo raggio* gravitazionali ed elettromagnetiche.

La seconda direttrice - iniziata con la scoperta della radioattività da parte di A.H. Becquerel (1896), proseguita con gli studi dei coniugi Curie e terminata con i fondamentali contributi di E. Rutherford e dei chimici F. Soddy, K. Fajans - portò, sul finire degli anni Venti, all'identificazione dei processi di trasmutazione nucleare sottostanti il fenomeno della radioattività. Tra questi assumeva particolare rilievo il decadimento del neutrone in protone ed elettrone (*decadimento beta*) poiché chiariva che all'interno del neutrone operava una nuova e relativamente debole interazione naturale a cortissimo raggio capace di trasformarlo in protone.

La descrizione teorica dell'*interazione debole* mise

a dura prova l'immaginazione dei fisici. In primo luogo non si capiva da dove provenisse l'energia che accompagnava i processi deboli nel nucleo. Poi si scoprì che la distribuzione delle velocità dell'elettrone emergente dal decadimento beta richiedeva l'introduzione nel gioco di una nuova particella elettricamente neutra di piccolissima massa (W. Pauli) che E. Fermi chiamò *neutrino*. Infine, lo stesso E. Fermi propose nel 1934 una trattazione teorica delle interazioni deboli fondata sull'idea rivoluzionaria che il protone, l'elettrone e il neutrino finali non preesistessero all'interno del neutrone ma piuttosto venissero generati nel momento stesso del decadimento [1]. L'esistenza di un processo capace di generare una nuova particella quale il neutrino, suggerì che il mondo delle particelle elementari doveva estendersi ben al di là dei componenti dell'atomo e del nucleo e che la chiave per accedervi doveva essere quella dell'energia: due capisaldi che orienteranno la ricerca nella fisica delle particelle elementari fino ai nostri giorni.

Quasi subito seguirono nuove conferme. Nel 1932 C. Anderson individuò nei raggi cosmici l'*elettrone positivo*, in accordo con la previsione di Dirac che ad ogni particella dovesse corrispondere una antiparticella di uguale massa e spin ma carica interna opposta. Nel 1936, ancora nei raggi cosmici, C. Anderson e S. Neddermeyer individuarono il *muone*, simile all'elettrone ma più massivo ed instabile (erroneamente identificato con il mediatore dell'interazione forte predetto da H. Yukawa nel 1935).

Il secondo dopoguerra impresso alla fisica delle particelle uno sviluppo vertiginoso. Gli Stati Uniti assunsero il ruolo di grande superpotenza economica, industriale e scientifica traendo profitto dal massiccio esodo di scienziati europei. E. Lawrence - inventore del ciclotrone - poté disporre di finanziamenti sempre più ingenti con i quali costruire acceleratori sempre più grandi in accordo con il principio che l'energia della collisione fosse il parametro determinante per la scoperta di nuove particelle. Il Radiation Laboratory di Berkeley diede avvio a quelle im-



prese tecnico-scientifiche-finanziarie, governate da composite comunità di scienziati attraverso le strategie gestionali delle grandi imprese commerciali, che oggi indichiamo con il termine *'big science'*, un modello di ricerca che con i suoi pregi e difetti tende a diffondersi anche in altre aree della scienza. I cospicui investimenti furono compensati da un profluvio di nuove particelle. Tra il 1950 ed i primi anni Sessanta ne furono scoperte oltre 100, quasi tutte fortemente interagenti e perciò chiamate *adroni* (dal greco *'adros'*, forte), quasi tutte assai instabili, raggruppabili nel sottoinsieme dei *mesoni* - (dal greco *mesos*, di mezzo) di spin intero e massa tendenzialmente inferiore al protone - e dei *barioni* - (dal greco *baris*, pesante) di spin semintero e massa superiore al protone.

I nuovi adroni andavano ad aggiungersi ai già noti elettrone, positrone, muone e neutrino (allora si scoprì che i neutrini che accompagnavano i processi deboli di elettroni e muoni erano diversi) che costituivano un gruppo di particelle soggette all'interazione debole ed elettromagnetica ma non a quella forte, con masse relativamente ridotte e per questo detta famiglia dei *leptoni* (dal greco *'leptos'*, leggero).

La *proliferazione degli adroni* tenne in scacco la fisica fino al 1964, quando M. Gell-Mann e G. Zweig formularono il *modello a quark* [2]. La semplice ipotesi che gli adroni fossero costituiti da tre tipi di particelle ancor più piccole dette *quark* (nome di fantasia che Gell-Mann trasse dai *Finnegans Wake* di J. Joyce) tenute assieme dall'interazione forte, fu capace di spiegare l'intera fenomenologia allora nota. Interpretando i mesoni ed i barioni come stati legati *quark-antiquark* e *quark-quark-quark* rispettivamente, si capì che le numerosissime particelle instabili osservate negli acceleratori altro non erano che la manifestazione di una complessa *spettroscopia* degli atomi di quark.

Prendeva così forma il caratteristico assetto dell'attuale Modello Standard delle particelle elementari (MS), ripartito nelle famiglie dei leptoni non forte-

mente interagenti (elettrone, muone, neutrino elettronico e neutrino muonico) e dei quark fortemente interagenti (quark up, down e strange) e permanentemente segregati all'interno degli adroni (l'impossibilità di osservare quark liberi sembra essere una delle proprietà più caratteristiche dell'interazione forte e prende il nome di *confinamento*).

Le successive indagini sperimentali hanno puntualmente confermato questo quadro richiedendo al più il semplice aggiornamento dell'elenco dei leptoni e quark previsti inizialmente da Gell-Mann e Zweig. Così, sul fronte dei quark, l'osservazione del mesone *J/psi* si risolse nell'introduzione di un nuovo quark *charm* (previsto teoricamente da S. Glashow, J. Iliopoulos e L. Maiani, il mesone fu osservato nel 1974 da S. Ting presso il Brookhaven National Laboratory), l'osservazione del mesone *Upsilon* condusse all'introduzione di un nuovo quark *bottom* (previsto teoricamente da M. Kobayashi e T. Maskawa, il mesone fu osservato nel 1977 da L. Lederman presso il Fermilab) ed infine i prodotti del decadimento debole rivelarono il gigantesco quark *top* (atteso con certezza, fu osservato dall'esperimento CDF nel 1995 presso il Fermilab). Sul fronte dei leptoni, si aggiunse una terza particella pesante detta *tau* (osservata nel 1977 da M. Perl presso lo Stanford Linear Accelerator Centre) e l'atteso *neutrino tau* che lo accompagna nei processi deboli (osservato nel 2000 presso il Fermilab).

Il nuovo quadro teorico

Gli strumenti teorici adeguati a descrivere i processi della fisica delle particelle scaturirono nella sintesi delle due grandi rivoluzioni concettuali del Novecento: la teoria della relatività ristretta (TRR) e la meccanica quantistica (MQ). La TRR - formulata da A. Einstein nel 1905 - codificava i concetti di spazio e tempo necessari per trattare fenomeni con velocità in gioco prossime a quella della luce. La MQ - che raggiunse il suo assetto definitivo tra il 1925 ed il 1926 con il lavori di W. Heisenberg, E. Schroedinger e M. Born - stabiliva, invece, le leggi meccani-

che valide nel caso di corpuscoli con dimensioni inferiori all'atomo. Data la taglia subnucleare e le velocità relativistiche delle particelle elementari, la descrizione teorica andava a collocarsi proprio nella difficile regione di intersezione delle due teorie.

I primi progressi furono compiuti tra il 1925 ed il 1927 con l'introduzione di alcuni metodi generali per *quantizzare* il campo elettromagnetico (W. Heisenberg, M. Born, P. Jordan, W. Pauli e P. Dirac. Vedi anche il lavoro di rassegna di E. Fermi su cui si sono formate generazioni di fisici [3]). Tali metodi conseguivano il doppio risultato di accordare la TRR e la MQ e di descrivere con facilità il processo di emissione e assorbimento di fotoni, che sembrava adattarsi alla descrizione dei processi di mutua conversione tra particelle. Tale generalizzazione fu inizialmente ostacolata dal *problema delle energie negative*, ma qualche anno dopo la teoria dell'elettrodinamica di Dirac (1928) chiarirà che il problema celava un fatto fisico di eccezionale rilevanza: l'esistenza dell'antimateria, confermata nel 1932 dalla scoperta del positrone.

Il passo decisivo fu compiuto nel 1934 da E. Fermi in un celeberrimo lavoro sulle interazioni deboli [1]. Anticipando un aspetto chiave delle moderne teorie di campo quantizzato (Quantum Field Theory, QFT), stabilì un'analogia tra le variazioni di energia del campo elettromagnetico che avvenivano per quantità discrete fisicamente identificate con i fotoni, e le variazioni di energia di ipotetici campi materiali (per esempio il campo elettronico) i cui quanti potevano essere identificati con le particelle osservate (per esempio gli elettroni fisici). Si trattava di un approccio rivoluzionario che retrocedeva le particelle elementari da enti eterni ed immutabili a transitorie manifestazioni delle variazioni di stato di certi campi sottostanti. H. Yukawa rivelò l'estrema duttilità di questo approccio: scoprendo la relazione che legava il raggio dell'interazione alla massa dei quanti del campo di forza (1935), poneva le interazioni naturali a corto raggio deboli e forti alla portata delle nascenti QFT.

I notevolissimi progressi rendevano ancor più urgente la soluzione di un problema assai insidioso che si manifestava ogniqualvolta si cercasse di calcolare la probabilità di certi processi elettromagnetici: pur seguendo le regole consolidate, si ottenevano valori infiniti palesemente assurdi, un fatto incomprensibile che minò la credibilità delle QFT per oltre un ventennio (*problema degli infiniti*). Dopo una intuizione di V. Weiskopf - che propose di ridefinire o *rinormalizzare* i valori di carica e massa delle particelle osservate - un primo successo fu ottenuto nel 1947 da H. Bethe che riuscì ad eliminare i valori infiniti e a predire correttamente lo splitting $2S_{1/2}-2P_{1/2}$ dell'atomo di idrogeno, misurato nello stesso anno con grande precisione da W. Lamb. Oramai i tempi erano maturi, e nel 1948 Feynman, J. Schwinger e I. Tomonaga - in modo del tutto indipendente - proposero le tecniche generali per la rimozione degli infiniti nei processi elettromagnetici. L'anno seguente, F. Dyson dimostrò la sostanziale identità di tali tecniche, che riassunse nella prima consistente *teoria della rinormalizzazione*, capace di rendere la teoria del campo elettromagnetico quantizzato (QED) la più precisa delle teorie fisiche esistenti. Da allora, la rinormalizzabilità è divenuta un requisito irrinunciabile per le teorie di campo quantizzato delle interazioni fondamentali.

La formulazione della QED rappresentò un traguardo cruciale poiché fornì un modello generale per le interazioni naturali. Come già l'elettromagnetismo classico aveva insegnato, due cariche elettriche distanti nello spazio possono influenzarsi attraverso l'azione mediatrice del campo elettromagnetico nel quale sono immerse: la prima carica cede energia al campo che la diffonde nello spazio fino a raggiungere una seconda carica che l'assorbe dando luogo a ciò che chiamiamo interazione. Sulla base di questo meccanismo, sembrò naturale ipotizzare che pure l'interazione debole e forte tra particelle materiali fosse dovuta a specifiche cariche interne 'deboli' e 'forti' che avevano l'effetto di stabilire un accoppiamento a specifici campi 'deboli' e 'forti' i quali - ana-

logamente al campo elettromagnetico - davano luogo alle interazioni stesse. Pur guidati dall'esempio della QED, ci si rese subito conto che l'estensione alle interazioni deboli e forti non poteva essere immediata.

Infatti, una qualunque teoria strutturalmente simile alla QED non avrebbe potuto rendere conto né del processo di cambiamento della carica che accompagnava il processo di irradiazione nelle interazioni forti e deboli (fatto allora noto per le interazioni deboli ma non per quelle forti) né del corto raggio delle stesse (l'introduzione 'a mano' di campi di forza massivi del tipo di Yukawa avrebbe compromesso la rinormalizzabilità della teoria).

Il primo problema fu superato nel 1954 da C.N. Yang e R. Mills con la formulazione delle cosiddette *teorie di gauge* [4], estensioni dell'elettromagnetismo capaci di descrivere processi dove le particelle modificano la propria carica irradiando campi carichi - e quindi autointeragenti - capaci di dare luogo ad una fenomenologia del tutto sconosciuta all'elettromagnetismo classico.

Nel caso delle interazioni deboli invece, il secondo problema trovò un'ardita soluzione a metà degli anni Sessanta con la formulazione del *meccanismo di Brout-Englert-Higgs* (vedi per esempio [5]), ispirato dal fenomeno della superconduttività (un'introduzione didattica di alto livello al fenomeno della superconduttività può essere trovata nella Nobel Lecture di V. L. Ginzburg [6]). Dato che l'azione del mezzo superconduttore sul campo elettromagnetico si riassume nell'acquisizione di una massa efficace che ne altera le proprietà di propagazione, rendendo di fatto l'interazione a corto raggio (effetto Meissner), si immagina che il vuoto sia permeato da *un campo di Higgs* che, funzionando da mezzo superconduttore per i campi di forza deboli, conferisce ai loro quanti una massa efficace e con essa un carattere a corto raggio all'interazione debole.

Alla fine degli anni Sessanta, S. Glashow, S. Weinberg e A. Salam fecero di questo meccanismo il cuore di una teoria di campo quantizzato di gauge dell'interazione debole unificata con quella elettromagnetica [7].

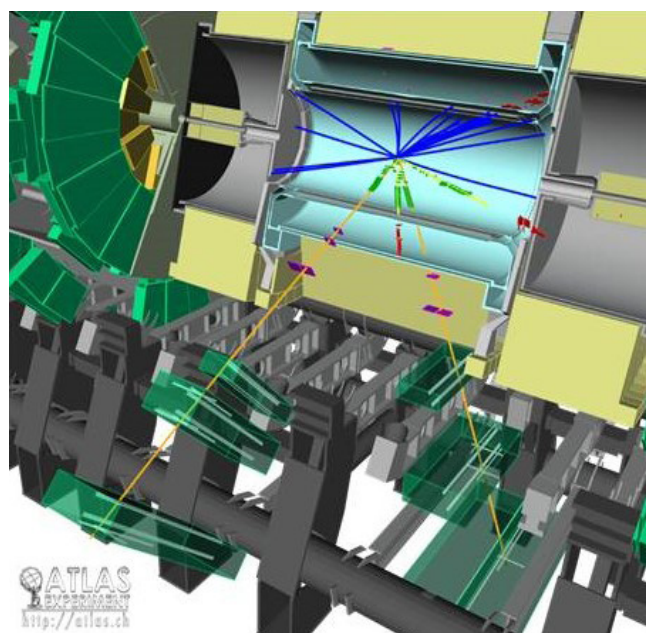


Fig. 1 - Simulazione di un evento di decadimento della particella di Higgs all'interno dell'esperimento ATLAS. Si tratta di un processo composto dove la particella di Higgs decade in due particelle Z^0 (mediatore neutro dell'interazione debole) che a loro volta decadono in elettrone-antielettrone (linee gialle brevi) e muone-antimuone (linee gialle lunghe) (fonte: CERN). Vedi anche Fig. 2.

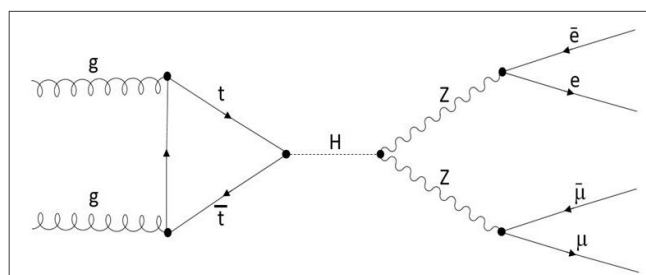
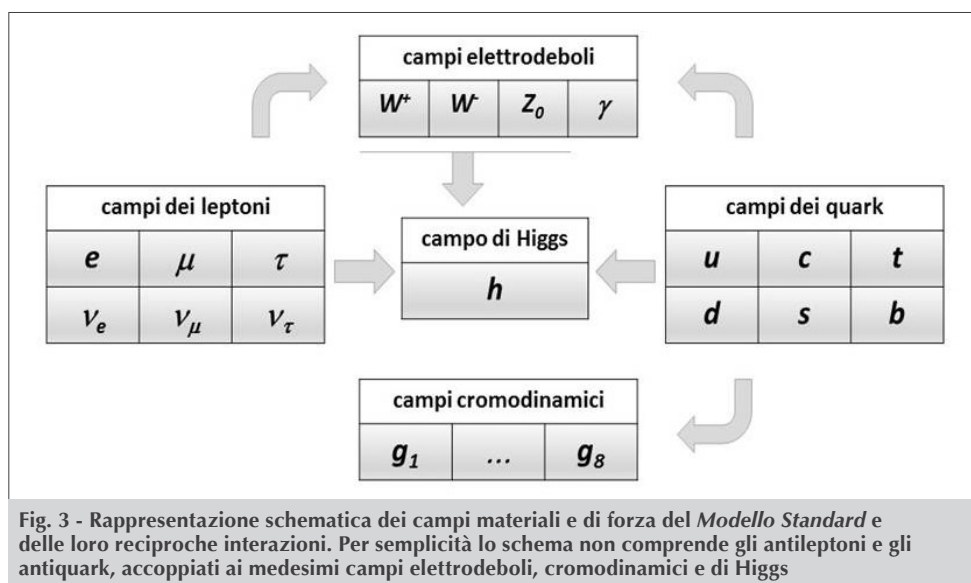


Fig. 2 - Rappresentazione attraverso diagramma di Feynmann di uno dei possibili processi di produzione e decadimento della particella di Higgs. Produzione: due quanti del campo forte (gluoni, g) danno ciascuno origine ad una coppia di quark top-antitop (t-tbar) che a loro volta producono una particella di Higgs (H). Decadimento: la particella H decade in una coppia di particelle Z^0 (mediatore neutro dell'interazione debole) che a loro volta decadono in elettrone-antielettrone e muone-antimuone. Vedi anche Fig. 1.

Con la dimostrazione da parte di G. 't'Hooft e M. Veltman della sua rinormalizzabilità (1971) si completò la costruzione della *ElectroWeak Theory* (EWT), una pietra miliare della fisica fondamentale, confermata in modo impressionante presso il CERN dall'osservazione dei quanti massivi del campo elettrodebole (C. Rubbia e UA1 Colaboration, 1984 [8]) e dei quanti massivi del sottostante campo di Higgs (esperimenti ATLAS [9] e CMS, 2012, vedi Fig. 1 e 2).



roduzione divulgativa alla QCD di ottimo livello vedi [11]).

La sintesi del Modello Standard

Il Modello Standard (MS) è la 'summa' delle conoscenze ad oggi acquisite sulle particelle elementari e le loro mutue interazioni, a lungo studiate presso le macchine acceleratrici ed essenzialmente

Agli inizi degli anni Settanta, anche le interazioni forti raggiunsero il loro assetto definitivo nel contesto di una teoria di campo quantizzato con la formulazione della *Quantum Chromodynamics* (QCD). D. Politzer, F. Wilczek e D. Gross (1974) dimostrarono le proprietà eccezionali di questa interazione, debole a piccole distanze (libertà asintotica) ed intensissima a grandi distanze [10]. Nel regime asintotico - dove l'interazione è meno intensa e più facilmente calcolabile - le previsioni sono state puntualmente verificate dagli esperimenti (Petra, DESY, Amburgo e LEP, CERN, Ginevra). Mentre nel regime opposto - dove l'interazione è molto intensa e calcolabile parzialmente per via numerica - si ritiene che la teoria debba dare luogo al fenomeno del *confinamento*, ovvero all'impossibilità di separare tra loro i quark, permanentemente legati all'interno degli adroni (la prova 'ab initio' di tale proprietà è uno dei Millennium Prize del Clay Mathematics Institute). A sua volta, il fenomeno del confinamento dovrebbe determinare la *neutralità di carica forte* dei composti di quark (adroni) e con essa la schermatura della carica stessa all'esterno dell'adrone che sarebbe alla origine del rapido decadere dell'interazione forte con la distanza. In questo modo, il corto raggio dell'interazione forte troverebbe la sua origine in un meccanismo simile a quello che fa decadere con la distanza le forze di Van der Waals (per un'in-

confluite nella EWT e nella QCD (per un'eccellente introduzione divulgativa al MS vedi [12]). Descrive le interazioni deboli, elettromagnetiche e forti ma non quelle gravitazionali, che hanno trovato un'elegantissima formulazione macroscopica nella Teoria della Relatività Generale (A. Einstein, 1916), ma che non è stato ancora possibile conciliare con il mondo microscopico della meccanica quantistica in una teoria di campo quantizzato rinormalizzabile. Formulato nel linguaggio delle teorie di campo quantizzato di gauge, il MS assume l'esistenza di *dodici campi materiali* di spin 1/2 (più altrettanti campi antimateriali), *dodici campi di forza* di spin 1 ed un *campo di Higgs* di spin 0 (vedi Fig. 3) i cui quanti devono essere identificati con le particelle materiali e con i mediatori delle interazioni che vengono osservate negli esperimenti. Assai articolato è il gioco delle interazioni. L'interazione forte richiede otto campi di forza (i cui quanti sono detti *gluoni*) ed opera su sei campi materiali (antimateriali) detti *quark* (*antiquark*) ma non sui rimanenti sei campi materiali detti *leptoni* (e *antileptoni*). L'interazione debole richiede invece tre campi di forza massivi (i cui quanti sono i mediatori W^+ , W^- e Z_0) ed ha un carattere *universale*, operando su tutti i campi materiali (e antimateriali) del MS. L'interazione elettromagnetica - unificata con quella debole - richiede un solo campo di forza (il cam-



po elettromagnetico i cui quanti sono i *fotoni*) ed ha un carattere quasi universale, lavorando su tutti i campi ad eccezione dei neutrini che non hanno carica elettrica.

Infine il campo di Higgs, benché assimilabile ad un tredicesimo campo di forza, a causa del suo spin nullo non determina forze sulle particelle ma piuttosto conferisce loro una massa. È in questo modo che i campi non massivi W^+ , W^- e Z_0 acquisiscono la massa efficace che rende l'interazione debole a corto raggio, ed i campi originariamente non massivi dei leptoni e dei quark acquisiscono la massa fisica che li caratterizza. Non si accoppiano invece al campo di Higgs i campi di forza gluonici ed elettromagnetici per cui sia l'interazione forte che quella elettromagnetica dovrebbero avere entrambe un carattere a lungo raggio. In realtà - come spiegato - l'interazione forte assume un andamento a corto raggio a causa del confinamento.

Senza dubbio il MS fa propria la prescrizione daltoniana di ancorare il problema dei componenti ultimi della materia ad una base empirica il più possibile ampia e articolata. Le analogie potrebbero spingersi ben oltre, qualora disponibili a vedere nelle unità indivisibili di Dalton, mutamente interagenti attraverso forze newtoniane, qualcosa di simile ai campi materiali e di forza del MS. Le diversità sono occultate da un linguaggio formale completamente diverso. I concetti originari di *spazio*, *tempo* e *particella* non sono quelli della fisica classica ma quelli codificati dalla teoria della relatività ristretta (spazio e tempo) e dalla teoria dei campi quantizzati (particella). In particolare, le particelle non sono più gli enti eterni ed immutabili postulati dall'atomismo classico ma piuttosto transitorie manifestazioni delle variazioni di energia di certi campi. Sono queste strutture fluide, variabili con la posizione ed il tempo, capaci di occupare e forse costituire tutto lo spazio, che assumono ora il ruolo di enti primari della descrizione in luogo delle particelle.

Il quadro offerto dal MS è ben lungi dall'aver quella semplicità che sembrava conferire all'atomi-

smo daltoniano un carattere definitivo. Occorrono almeno 25 campi fondamentali e 20 parametri liberi per far volare l'intero congegno ed accanto ad evidenti simmetrie vi sono anche imprevedibili ed ancor più rilevanti asimmetrie. Nessuna speculazione teorica avrebbe potuto concepire un simile disegno che è andato precisandosi gradualmente, spesso ripetendo e migliorando lo stesso tipo di esperimento presso macchine acceleratrici sempre più perfezionate. Il quadro, ben consolidato in tutte le sue parti sia sotto il profilo teorico che sperimentale, ha un evidente carattere provvisorio ed indica con chiarezza che il punto di arrivo immaginato da Dalton non è ancora stato raggiunto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Fermi, *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 1.
- [2] M. Gell-Mann, *Phys. Lett.*, 1964, **8**, 214.
- [3] E. Fermi, *Rev. Mod. Phys.*, 1932, **4**, 87.
- [4] C.N. Yang, R.L. Mills, *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 191.
- [5] P.W. Higgs, *Phys. Rev. Lett.*, 1964, **13**, 508.
- [6] V.L. Ginzburg, On Superconductivity and Superfluidity, Nobel Lecture, 8 Dicembre 2003.
- [7] S.M. Bilenky, J. Hosek, *Phys. Rep.*, 1982, **90**, 73.
- [8] UA1 Collaboration, Experimental Observation of Events with Large Missing Transverse Energy Accompanied by a Jet Or a Photon(s) in p anti-p Collisions at $s^{(1/2)}=540\text{-GeV}$, *Phys. Lett.*, 1984, **139B**, 115.
- [9] ATLAS Collaboration, Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC, *Phys. Lett.*, 2012, **B716**, 1.
- [10] F. Wilczek, *Ann. Rev. Nuc. Part. Sc.*, 1982, **32**, 177.
- [11] H. Fritzsch, Quark, i mattoni del mondo, Bollati Boringhieri, 1983.
- [12] F. Close, The New Cosmic Onion, Taylor & Francis, 1983.



GIULIA VANNONI
GIU.VANNONI@GMAIL.COM

UN'INSOLITA PROSPETTIVA: L'ATOMISMO VISTO DAI LIBRETTI D'OPERA

L'interpretazione atomistica della materia, avanzata da Democrito circa venticinque secoli fa, e in seguito ripresa da Epicuro, non ha avuto seguaci sino a Dalton. Da fine Seicento, sorprendentemente, è possibile trovare riflessioni su questo tema in alcuni libretti d'opera, musicati da compositori che gravitavano in area viennese.

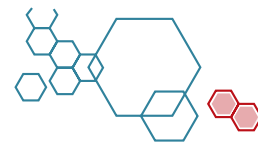


A duecentocinquant'anni dalla nascita di John Dalton - che in *A New System of Chemical Philosophy* (1808) aveva definito le caratteristiche dell'atomo senza affidarsi solo a congetture teoriche, ma sulla base di evidenze sperimentali - ci s'interroga ancora come mai la concezione atomistica della materia abbia tardato tanto ad affermarsi. Eppure quest'idea risale a un'intuizione del filoso-

fo greco Democrito, esposta in modo organico oltre duemila anni fa, e ripresa in seguito da Epicuro, le cui riflessioni si diffusero in ambito romano grazie ad *De rerum natura* di Lucrezio. Ma le idee di Democrito vennero spesso fraintese: basterebbe ricordare il giudizio di Dante, quando liquida il filosofo - nel IV canto dell'*Inferno* - definendolo colui «che 'l mondo a caso pone». In seguito, episodicamente, l'atomismo aveva destato l'attenzione di scienziati come Galileo, Boyle

e Newton: però neppure il loro interesse approderà alla formulazione di una teoria.

Se il pensiero dei due filosofi greci ha impiegato così tanto a essere sdoganato dalla scienza, era comunque penetrato in un più ampio tessuto culturale. E sarebbe poi emerso in un ambito, all'apparenza anomalo, come quello dei libretti d'opera, dove è possibile trovare testimonianze a favore dell'ato-



mismo sin da fine Seicento.

Per capirne le ragioni, bisogna risalire alle origini del melodramma: un genere musicale nato agli albori del XVII secolo a Firenze, esattamente negli stessi anni in cui prendeva avvio la rivoluzione scientifica. I libretti raggiunsero rapidamente una dignità poetica paragonabile a quella di altri generi letterari e i loro contenuti, nel tempo, si arricchirono attingendo da vari ambiti, compreso quello scientifico. Se nella visione greca legami indissolubili univano la musica alla scienza (per i Pitagorici alla base dell'armonia sonora c'erano rapporti numerici), in una concezione che aveva mantenuto validità anche durante il Medioevo (per Boezio la musica faceva parte delle discipline del *Quadrivium* insieme ad aritmetica, geometria e astronomia), fu proprio la rivoluzione scientifica a sancire la separazione della musica - confinata nel solo dominio dell'estetica - dalle altre scienze. La memoria di questi legami, però, non si è completamente smarrita e ha



Democrito secondo Rubens

continuato, seppure in forme diverse, a sopravvivere nella librettistica.

Il primo a cimentarsi con il tema dell'atomismo fu il poeta Nicolò Minato, autore de *Le risa di Democrito* (1670) e *Gl'atomi d'Epicuro* (1672), scritti per il compositore Antonio Draghi. Protagonisti, almeno nominali, di entrambi i libretti sono proprio i due filosofi. Minato ebbe cura di costruire due caratteri stilizzati, in modo che le idee fossero le vere protagoniste, ed espose con chiarezza la dottrina atomistica, anche attraverso il ricorso a efficaci metafore, affidando i contenuti più strettamente legati alla

speculazione filosofico-scientifica quasi sempre a recitativi: strutture musicali dove la scansione delle parole è più nitida rispetto alle arie. Nella trasposizione operistica della teoria atomica (in modo meno esplicito ne *Le risa di Democrito*, più dettagliato ne *Gl'atomi d'Epicuro*) si può dunque leggere un intento, se non proprio divulgativo, almeno di ricognizione e aggiornamento su idee che in quegli anni stavano circolando in Europa. Minato, inoltre, si preoccupò di circostanziare questi concetti attraverso precisi riferimenti all'attualità scientifica, delineando una cornice che potesse dare la massima attendibilità alla concezione atomistica.

Democrito

Protagonista de *Le risa di Democrito* è il filosofo di Abdera. L'opera, con la musica di Draghi, fu eseguita a Vienna, al teatro di corte, nel 1670 e poi riproposta nel 1673: un indice di successo, tenendo conto che la maggior parte dei titoli di Draghi era transitata

per il palcoscenico una sola volta. In seguito i versi di Minato furono messi in musica anche da Francesco Antonio Pistocchi, che - durante il suo soggiorno a Vienna - intonò *Le risa di Democrito*, apportando solo minime varianti al libretto originale. Dopo l'esecuzione viennese del 1700, fu probabilmente lo stesso compositore a portare l'opera in Italia, in un'area che rientrava nella giurisdizione dello stato pontificio: a Bologna (1708), Forlì (1710) e Ferrara (1712). L'ultima rappresentazione, del 1737, fu ancora a Vienna: al Teatro di Porta Carinzia, ossia - questa volta - in uno spazio pubblico.

Qui il libretto presenta una traduzione in tedesco, a fronte della versione italiana, forse nel desiderio d'intercettare un pubblico più ampio. Erano trascorsi circa settant'anni dalla prima esecuzione: una longevità davvero insolita per l'epoca.

Quasi nello stesso periodo, l'atomismo riscuoteva interesse anche a Lipsia, roccaforte della chiesa riformata: ulteriore testimonianza che l'argomento veniva tollerato sul piano religioso e, soprattutto, suscitava curiosità in un'ampia area geografica. Fu il grande Georg Philipp Telemann a intonare, nel 1703, il libretto di Minato, tradotto in tedesco da una donna, Christine Dorothea Lachs: peccato che la musica sia stata distrutta. Ed è curioso notare che, quasi due secoli dopo (1887), per una singolare nemesis storica, la cattedra di chimica-fisica del Politecnico di Lipsia venne occupata da Wilhelm Ostwald: ovvero, un deciso avversatore della concezione atomistica.

Ne *Le risa di Democrito* musicate da Draghi, il filosofo svolge più che altro un ruolo di mero commentatore: è il saggio che, con olimpico distacco,

se la ride delle umane preoccupazioni, coinvolto solo minimamente in un intreccio che terminerà con l'ennesima agnizione. La tendenza al riso di Democrito è un luogo comune presso gli autori antichi, benché Hermann Diels - il primo storico curatore dei frammenti dei presocratici - reputasse del tutto romanzesca l'immagine di un Democrito ridente: tuttavia, quest'interpretazione dalle origini oscure si è imposta nel tempo, quale eco dell'atteggiamento del saggio verso la vita. Fin dall'*Argomento* introduttivo, il filosofo viene presentato specificando come «ebbe opinione ch' il mondo fosse d'atomi composto»; in seguito, Democrito si presenta interrogandosi sulle caratteristiche fisiche del Sole:

Inestinguibil face,

ch'in Oriente sorgi,

e a traboccar nel Mar d'Atlante vai,

come riscaldi, e in te calor non hai?

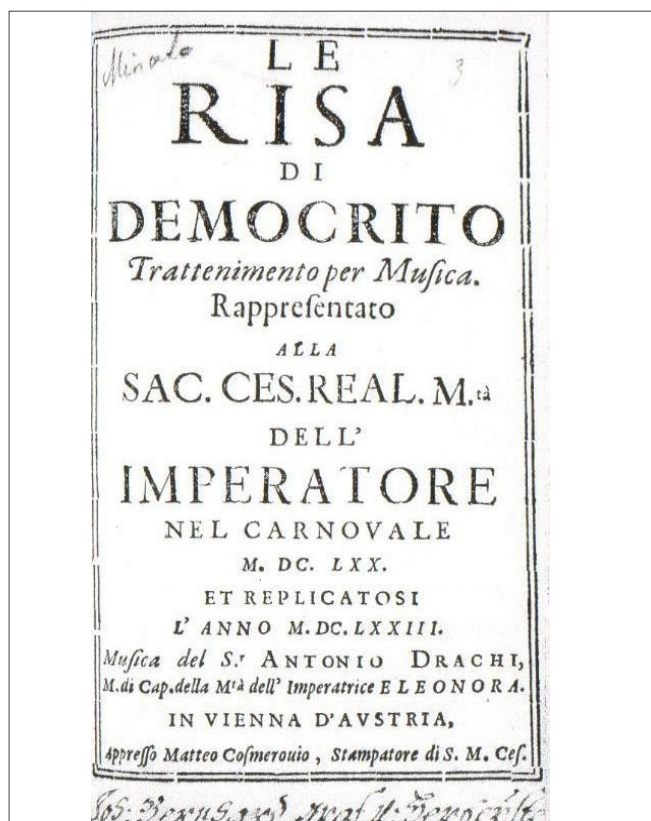
Dimmi, dimmi sei corpo

diafano od opaco?

Sono semplici o misti i tuoi bei rai?

Chi diede 'l lume a te, ch'agl'altri dai?

Il tono delle domande è tutt'altro che ingenuo: Minato dimostra di essere al corrente del dibattito sulla natura del Sole, all'epoca in pieno svolgimento, e che subirà una svolta solo verso la metà del XIX secolo, con le prime misurazioni dell'irraggiamento solare. Trapela invece l'ipotesi creazionista nell'interrogativo retorico «Chi diede 'l lume a te, ch'agl'altri dai?», sull'origine della luce solare: la spiegazione esauriente, d'altronde, arriverà solo nella seconda metà del Settecento, quando si affaccerà l'ipotesi di formazione del sistema solare a partire da una nuvola di polveri. Quanto alle caratteristiche di «corpo diafano od opaco», esse richiamano forse la polemica sulla natura delle macchie solari fra l'astronomo Christoph Scheiner e Galileo (secondo la corretta interpretazione dello scienziato pisano, si trovavano sulla superficie solare, mentre per il gesuita tedesco erano dovute alle ombre di satelliti del Sole).





Ci si addentra nel vivo della questione atomica quando Democrito, rivolgendosi al sovrano di Abdera, ribadisce i principi della sua dottrina:

Vedi: d'atomi 'l tutto

qui giù è composto e noi medesmi ancora

atomi siam: coteste

tue ri[c]chezze sì care atomi sono.

Or che sei più di me? Perché ne vai

d'alteriggia ripieno?

Tu più atomi hai, e io n'ho meno.

È evidente l'intenzione del poeta di sottolineare l'eguaglianza tra gli uomini; tuttavia, il ricorso alla metafora scientifica rende la polemica egualitaria più sfumata, senza correre il rischio di sconcertare i componenti della corte asburgica.

Non deve poi stupire un'apparente svista come il riferimento al furto di un orologio, strumento non in uso all'epoca di Democrito: solo dopo la scoperta galileiana dell'isocronismo delle oscillazioni nel pendolo venne realizzato - nel 1656, grazie a Christian Huygens - un prototipo di orologio con bilanciere. L'incongruenza storica risulta però funzionale. Il librettista fa leva sull'ovvia ignoranza di una pastorella e un servo che storpiano la parola orologio in vari modi (*orologio, gorgoroglio, goroglioglio, orgolioglio...*): così facendo Minato può alludere a una novità della tecnica e ottenere un'immediata rendita comica. L'orologio, inoltre, presenta addentellati con il pensiero di Democrito. Le considerazioni sul tempo e la sua parcellizzazione, infatti, gli consentono di estendere la propria visione atomistica pure su scala cronologica:

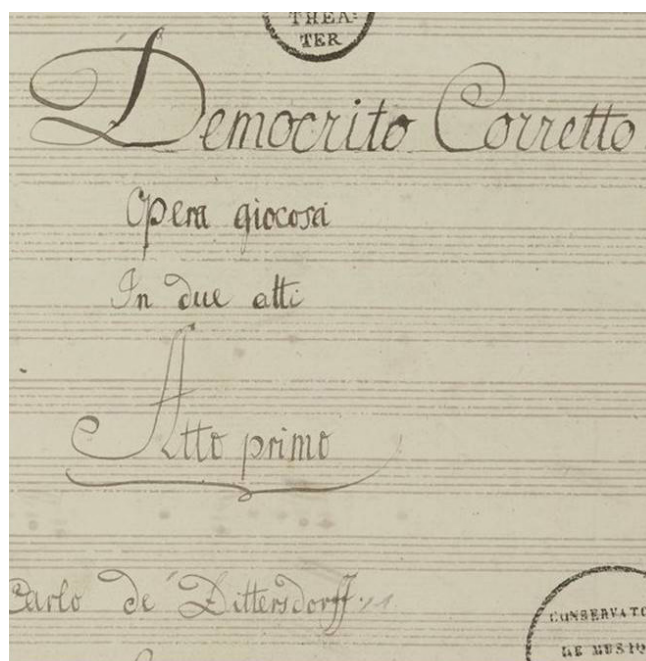
È follia tener misure

d'ore in circoli rotanti;

se di certo ne la vita

non abbiam, se non gl'istanti.

Il clima, a Vienna, era completamente cambiato nel 1787, quando andò in scena l'opera giocosa *Democrito corretto*, su musiche di Carl Ditters von Dittersdorf. Il librettista Gaetano Brunati parte da tutt'altra angolazione rispetto a Minato: delle suggestioni atomistiche rimangono solo labili tracce e



il filosofo abderita, lungi dall'esser preso come riferimento scientifico, viene "corretto", ovvero messo di fronte all'ineluttabilità dei propri sbagli. Emerge il ritratto di una mente scettica, con una buona dose di cinismo e misoginia, che finiranno però per ritorcersi contro di lui. D'altronde il libretto di Brunati s'ispirava a *Démocrite amoureux*, una commedia del 1700 di Jean-François Regnard, dove sembra di scorgere una polemica verso Gassendi: il filosofo francese, galileiano convinto, che aveva studiato a fondo il pensiero di Epicuro e la sua concezione atomistica.

L'interesse del teatro musicale per la figura di Democrito si era talvolta intrecciato con quello per Eraclito, come era già successo nell'ambito delle arti figurative (numerosi pittori li hanno ritratti insieme), nonostante tra le loro date di nascita corra più un secolo. Pochi anni dopo l'opera di Dittersdorf, nel 1795, un compositore all'epoca di grande fama come Antonio Salieri musicò l'opera *Eraclito e Democrito*, su libretto di Giovanni De Gamerra, messa in scena ancora una volta a Vienna. I riferimenti scientifici appaiono abbastanza tenui e le poche riflessioni sull'atomo sono state notevolmente semplificate a fini comici. Sull'onda di una moda che si divertiva a ridicolizzare i filosofi, si assiste a

un confronto fra i due protagonisti, dove il ridente Democrito è destinato - sia pure al prezzo di un'inevitabile banalizzazione del suo pensiero - a riscuotere più successo del triste Eraclito. Il vertice comico si raggiunge in un'aria del finto intellettuale Pilemone. Nella galleria di casa propria, dove sono in mostra quadri, busti e statue di antichi saggi, egli afferma la sua adesione alle idee atomistiche:

*Quello là d'un color così fosco
è il fenizio antichissimo Mosco
dell'atomica gran precettore
ch'è il sistema più certo, e il migliore.*

Pilemone dimostra di conoscere un pensatore di nicchia come Mosco (filosofo fenicio al quale si attribuivano idee atomistiche, e i cui insegnamenti furono poi accolti da Pitagora); poi snocciola una lista delle caratteristiche di vari personaggi del periodo classico: da Platone («che dai saggi chiamato è divino/per la scienza e fors'anche pel vino») a Epicuro, al quale però non attribuisce alcuna concezione atomistica, delineandone un'immagine assai più prosaica:

*In quel marmo Epicuro tu ammiri,
il nemico de' tristi pensieri
libri suoi fûro spesso i bicchieri,
suo liceo stesso fu l'osteria.*

Di Pitagora vengono sottolineati, in una escalation d'irresistibile comicità, le abitudini vegetariane e alcuni risvolti esoterici del suo pensiero:

*Ecco il tanto sì chiaro Pittagora;
scoprì il moto degli astri e dell'orbe*

...
*Sdegnò sempre i bocconi di carne,
preferendo i fagioli e le sorbe
al vitello, ai piccioni, alle starne.*

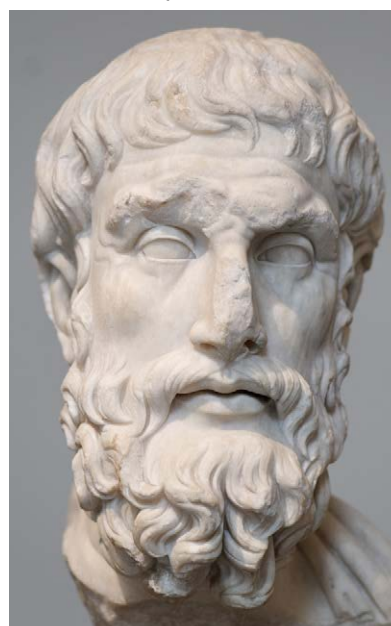
...
*Ei sostenne la trasmigrazione,
ed infatti ne avea ben ragione,
se conobbe fra cento scolari
che novanta eran pretti somari.*

I riferimenti alla teoria atomica appaiono dunque solo come spunti comici: profonde trasformazioni

erano avvenute rispetto ai libretti di Minato, nonostante *Eraclito e Democrito* preceda di pochi anni la pubblicazione del lavoro di Dalton, mentre i versi di Minato risalivano a oltre un secolo prima.

Epicuro

Diverso, rispetto a quello di Democrito, il ruolo svolto dal personaggio eponimo nel dramma per musica *Gl'atomi d'Epicuro*, realizzato ancora dalla coppia



Draghi-Minato e messo in scena a Vienna nel 1672. Qui il librettista inserisce la figura del filosofo tra i protagonisti di una vicenda incentrata sugli amori di due giovani coppie. Tra le tante sfaccettature del pensiero di Epicuro, il librettista privilegia l'atomismo, descritto

in vari punti del dramma con notevole cura. Per il filosofo, l'essenza delle cose è data dagli atomi. Lo ribadisce fin dall'esordio, rivolgendosi all'Arconte:

*È d'atomi composto
quanto qua giù rimiri in varie forme,
quivi sono più rari, ivi più densi.*

Folle sei, s'altro pensi.

Subito dopo, introducendo un paragone fra Atene e il comportamento delle formiche, conclude:

Che tutti atomi son, città e formiche.

Il filosofo torna a insistere sulla natura atomica della materia:

*Non sia chi resista
a creder ch'il mondo
tutto consista*

in atomi congiunti

s'il tempo, che 'l misura, è sol di punti.

E successivamente riprende, sempre rivolgendosi



all'Arconte:

*Il non esser è meno
ch'esser atomo; dunque
il venir dal non esser è più strano
di quel che sia venir d'atomi lievi:
sì ch'è minor stupore,
che da gl'atomi uscito il mondo sia,
che non è, che sia ciò, che non fu pria:
così di te medesimo
stupir più tosto dei:
men d'un atomo fosti, e un rege or sei.*

Per Epicuro gli atomi sono senza qualità sensibili, inalterabili e impercettibili. Tuttavia i fenomeni legati alle sensazioni sono veri: è questo un punto fondamentale del pensiero epicureo, ribadito dalla considerazione del figlio dell'Arconte per spiegare la scomparsa di una fanciulla, attribuita da lui agli *Atomi d'Epicuro*, a caso congregati a danno mio, che in nulla poi spariro.

Nella scena conclusiva, ancora una volta l'atomismo esce dall'ambito strettamente naturalistico-scientifico per assumere implicazioni sociali. Epicuro infatti rassicura l'Arconte, preoccupato per gli umili natali

della fanciulla che il proprio figlio intende sposare, utilizzando la sua visione atomistica:

*Son le ricchezze un raggio
estrinseco e fugace,
ma la virtù è nobiltà verace.
Ne l'esser di natura
non v'è disuguaglianza:
bissi, porpore, ed ori
son ornamenti esterni,
ma, se meglio miriamo,
o sotto cenci, od ostri atomi siamo.*

...
*Mira meglio i mortali;
nascono tutti nudi, e tutti eguali:
umile è sempre il ferro,
e trae la calamita anche dorato.
E noi forse pensiam di cangiar stato
per un vano decoro?
Atomi siam, benché coperti d'oro.*

Sulla distanza, però, nella cultura melodrammatica non resterà grande traccia del dibattito sul pensiero di Epicuro. Il libretto di Minato non avrà la stessa fortuna de *Le risa di Democrito* e non conoscerà altre versioni musicali oltre a quella di Draghi.

Il soggetto atomistico nel melodramma è andato ben oltre l'effimera curiosità. Minato era riuscito a far accettare nella cattolicissima Vienna riflessioni su un tema controverso. Senza esporsi troppo, in anni in cui bisognava comunque fare i conti con la censura, si era servito di una chiave comica, utile a mantenere una distanza di sicurezza da argomenti scabrosi. Prova ne è che *Gl'atomi d'Epicuro* non hanno avuto la medesima fortuna de *Le risa di Democrito*: probabilmente nei confronti del filosofo di Samo esisteva un pregiudizio religioso più forte che verso quello di Abdera, accettato con assai meno riserve, tanto più se declinato come il saggio ridente. I continuatori di Minato, poi, si sarebbero orientati ancor più sul versante umoristico.

Ma ormai i tempi erano cambiati: ci avrebbero pensato gli scienziati, di lì a poco, a riappropriarsi di ciò che era di loro competenza.





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

Effetto del colesterolo sulla permeabilizzazione della membrana cellulare

Cold Atmospheric Plasma (CAP) è un gas ionizzato utilizzato in diverse applicazioni biomediche. Ad esempio, oltre al suo impiego per la sterilizzazione di superfici, è stato utilizzato per indurre in modo selettivo l'apoptosi e il *cell detachment* di cellule tumorali. Questa selettività rispetto alle cellule sane dipende dalle specie ossigeno-reattive e azoto-reattive generate dal plasma, i ROS (*Reactive Oxidative Species*), che vengono neutralizzate più efficacemente dalle cellule sane e invece assorbite velocemente da quelle tumorali. Diverse ipotesi sono state formulate per spiegare il meccanismo di questo fenomeno e in questo recente lavoro [J. Van der Paal, *Scientific Reports*, 2017, 7, 39526], gli autori si focalizzano su un aspetto legato alla concentrazione di colesterolo nello strato del *bilayer* cellulare. Infatti questo lipide è più abbondante nelle membrane plasmatiche di cellule sane rispetto a quelle di cellule tumorali e potrebbe essere responsabile della loro diversa permeabilizzazione ai ROS. Utilizzando la tecnica *umbrella sampling*, Van der Paal studia il passaggio di alcune specie reattive come H_2O_2 , O_2 e altri radicali dalla soluzione acquosa al centro di un sistema modello di doppio strato fosfolipidico contenente diverse concentrazioni di colesterolo. Dalle simulazioni di dinamica molecolare ricava il potenziale

di forza media (PMF) per ciascuna specie reattiva e dai PMFs calcola le relative barriere di energia libera di trasferimento acqua-membrana. Dai calcoli emerge come la barriera energetica aumenti al crescere della concentrazione di colesterolo per le specie idrofiliche (processo meno favorito), conseguenza dell'effetto stabilizzazione del colesterolo sulla parte centrale idrofobica del *bilayer*. Al contrario per la specie idrofobica O_2 il passaggio attraverso la membrana viene favorito dall'aumento di colesterolo ma, rispetto al sistema privo di colesterolo in cui non si osservano barriere energetiche, la presenza del lipide porta alla formazione di una piccola barriera energetica nell'area delle code lipidiche adiacente alle teste idrofiliche. In queste zone si accumulano gli anelli aromatici del colesterolo ed i doppi legami della parte lipidica della membrana. Anche se piccola, questa barriera energetica potrebbe avere un effetto sulla velocità di perossidazione della membrana che avviene proprio nella regione dei doppi legami delle code lipidiche e che necessita di O_2 (Fig. 1).

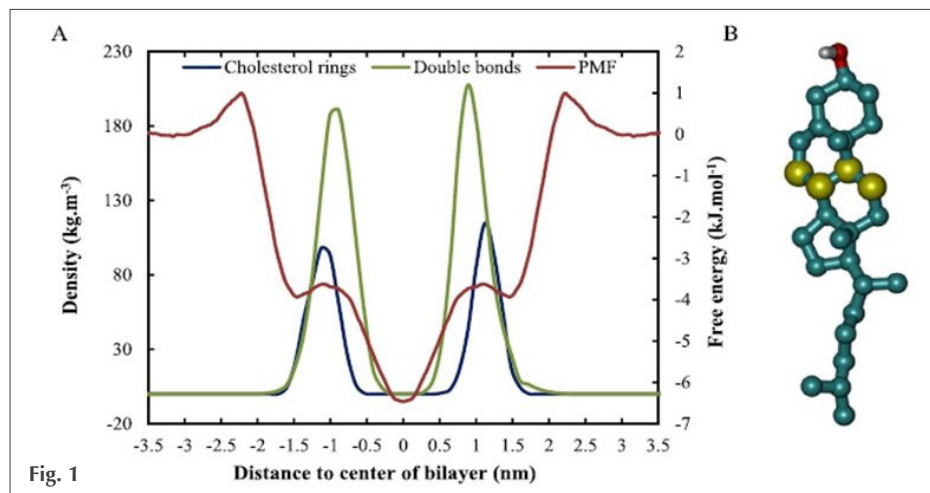


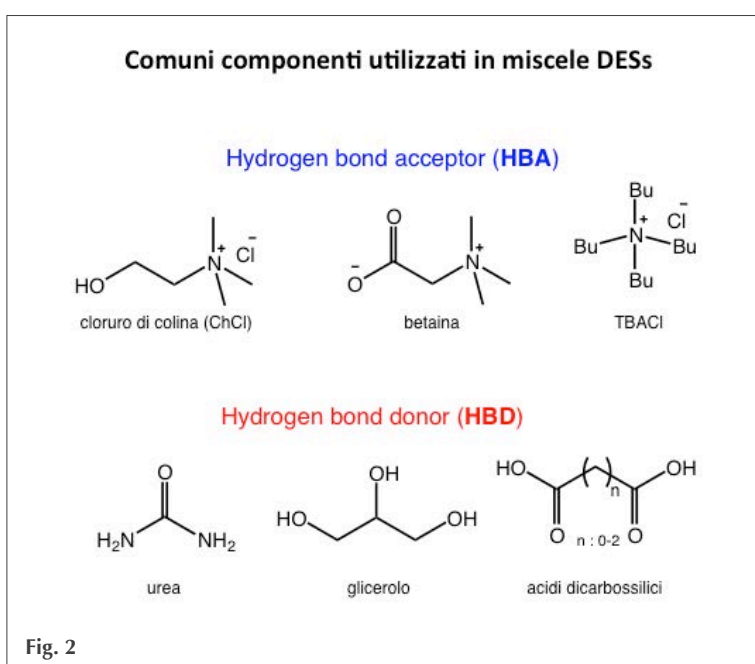
Fig. 1



Deep Eutectic Solvents (DESs) in sintesi organica

Per questa prima rubrica del 2017 ho scelto come argomento di approfondimento l'impiego in sintesi organica di un'interessante classe di solventi, definiti "Deep Eutectic Solvents" (DESs), essendo stati oggetto di numerosi articoli pubblicati nel 2016 appena concluso. Questi sistemi, formati da un donatore di legami a idrogeno e da un sale di ammonio quaternario quale accettore di legami a idrogeno (Fig. 2), rappresentano una valida alternativa ai comuni solventi organici, essendo decisamente meno tossici e inquinanti, di basso costo, nonché molto più biodegradabili, ad esempio, degli stessi liquidi ionici tradizionali. In questi ultimi anni, un contributo significativo in questo contesto è stato dato dal gruppo di Vito Capriati, il quale ha utilizzato diverse miscele DESs quali solventi innovativi in numerose tipologie di reazioni, comprese reazioni organocatalizzate stereoselettive [V. Capriati, *Green Chem.*, 2016, **18**, 792] e reazioni di ciclizzazione Pd catalizzate [V. Capriati, *Tetrahedron*, 2016, **72**, 4239]. Uno studio molto interessante riguarda l'impiego di specie organolitio e reagenti di Grignard in condizioni aerobiche a temperatura ambiente per l'addizione nucleofila di chetoni γ -cloro sostituiti in una miscela ChCl e glicerolo quale solvente [V. Capriati, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1192]. Anche i gruppi di Garcìa-Alvarez e di Hevia hanno recentemente sviluppato una nuova sintesi di derivati amminici, che prevede l'addizione chemoselettiva di reagenti organolitio ad immine e chinoline in una miscela eutetti-

ca di ChCl e glicerolo, a temperatura ambiente in presenza di aria [E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 16145]. In queste condizioni l'addizione nucleofila di alchil e fenilorganolitio ad un diverso numero di arilimine procede efficientemente (73-96%) e in tempi brevissimi (3 sec), oltre ad essere altamente selettiva, in quanto non si osservano sottoprodotti derivanti da processi competitivi di enolizzazione e/o riduzione. Questa procedura risulta molto interessante per le sue possibili implicazioni nella sintesi "green" di ammine, che sono *target* molto importanti, ad esempio, in ambito farmaceutico. A dimostrazione della notevole versatilità dei DESs in sintesi organica, concludo segnalando il primo esempio di polimerizzazione ossidativa del 3-ottiltiofene catalizzata da $FeCl_3$, condotta in una miscela di ChCl/urea [S.H. Lee, *Green Chem.*, 2017, doi: [10.1039/c6gc02789j](https://doi.org/10.1039/c6gc02789j)].





A CURA DI PIERFAUSTO SENECI
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT

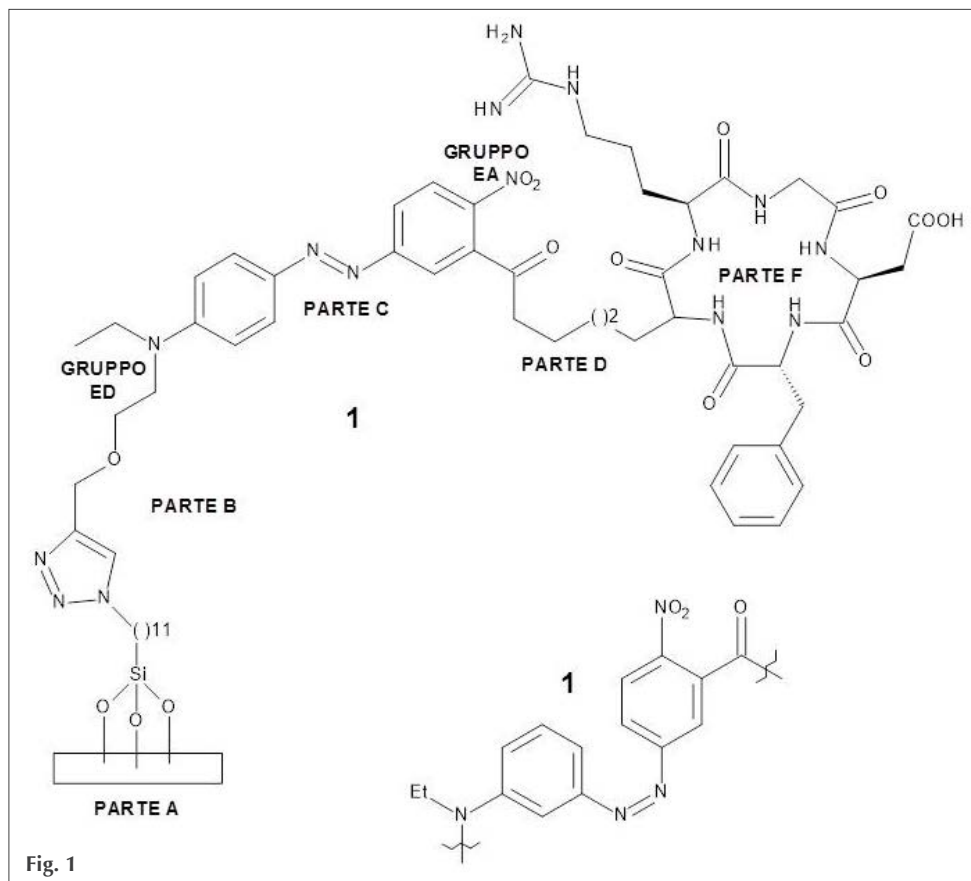


Fig. 1

In questo numero parliamo di innovazione, metrica e deontologia professionale, partendo dalla prima. L'adesione cellulare è un processo fisiologicamente (trasmissione di segnali, struttura di organi, ecc.) e patologicamente (metastasi, migrazione di cellule cancerose) importante, regolato da proteine di membrana (integrine, caderine, ecc.). Essa viene anche regolata da stimoli meccanici, generati nel loro intorno biologico: vibrazioni, oscillazioni, e così via. L'applicazione di stimoli meccanici miniaturizzata (ad esempio microaghi) può provocare traumi a sistemi cellulari che inficiano la validità di un esperimento. Ricercatori tedeschi hanno riportato uno studio [L.F. Kadem *et al.*, *Angew*

Chem. Int. Ed., 2017, **56**, 225] in cui stimoli meccanici generati da oscillazioni ad alta frequenza di piccole molecole chimiche influenzano colture cellulari, studiandone il comportamento. Supporti in vetro (parte A) vengono funzionalizzati con il costrutto **1** riportato in Fig. 1, costituito da un linker triazolico (parte B) culminante in un'ammina *p*-sostituita (gruppo ED) su uno dei due fenili di un azobenzene (parte C); l'altro fenile reca sia un nitro in para (gruppo EA), che un linker carbonilico in meta (parte D) che porta un potente ligando ciclico peptidomimetico delle integrine (parte F).

Gli azobenzeni sono in equilibrio fra una conformazione *trans* (mostrata nella struttura **1** intera) ed una *cis* (stilizzata in Fig. 1) per irraggiamento UV ad una lunghezza d'onda specifica, che causa problemi a colture cellulari. Azobenzeni *push-pull*, con un sostituito elettron-attrattore EA (nitro) ed uno elettron-donatore ED (ammino) sui due diversi fenili, come **1**, fotoisomerizzano a lunghezze d'onda nel visibile, rispettose della vitalità cellulare. Da una parte, l'azobenzene è ancorato su una superficie vetrosa (microchip); dall'altra, termina con un ligando integrinico che, in presenza di cellule, si



lega con integrine di membrana sulle stesse cellule. Se non irradiato, l'azobenzene resta in conformazione *trans* e lo strato cellulare sottile non si muove sensibilmente; in caso di irradiazione a 530 nm la fotoisomerizzazione porta alla conformazione *cis* dell'azobenzene, con variazioni di geometria/posizione dell'ordine dei 3,5 Å. Ciò provoca un forte spostamento della catena culminante nel ligando integrinico, che si "trascina" il recettore integrinico e la cellula a cui è ancorato. Vi è un impatto (notevole) di tali nano-movimenti oscillatori sulla "forza" con cui le cellule aderiscono al microchip, e sull'aumento dell'espressione genica di proteine che trasmettono l'adesione cellulare all'interno del citosol; gli autori hanno definito questo movimento "tickling", cioè solletico fatto alle cellule.

Ora la metrica. Da decenni si parla di farmaci e *target*/bersagli molecolari sperimentalmente validati, cioè del meccanismo utilizzato da farmaci efficaci per svolgere la propria azione terapeutica. Dei ricercatori dell'EMBL hanno recentemente [R. Santos *et al.*, *Nature Rev. Drug Discov.*, 2017, **16**, 19] riportato un elenco, ottenuto attraverso un'analisi corretta e dettagliata delle fonti di tali *target* e farmaci. È fornito il risultato completo (667 *target* umani modulati da farmaci, 189 *target* da agenti patogeni, modulati da farmaci per curare le malattie causate da tali patogeni), e la tipologia di classe dei *target* (GPCRs - 12%; canali ionici - 19%; chinasi - 10% e così via); il numero di farmaci approvati dall'FDA (1.194 totali, 999 *small molecules* e 195 *biologicals*), suddivisi per area terapeutica (240 sul sistema nervoso, fra cui solo un *biological*; 209 anticancro, fra cui 67 *biologicals*; 204 antiinfettivi sistemici, fra cui 10 *biologicals*, e via dicendo); e tendenze innovative (percentuale di farmaci/*target*

identificati nel 2011-2015 rispetto alle decadi precedenti). Per chi si occupa di ricerca farmaceutica, un'ottima recensione ricca di spunti validi.

Eccoci alla deontologia professionale. L'Editoriale di *Angewandte Chemie* [P. Göllitz, 2017, **56**, 4] parla di *publication trends*, di Editori ed Autori. Vi riporto il testo originale di alcune frasi:

1) *In contrast, the seemingly infinite number of manuscripts reporting already established, or minimal variations, or incomplete, or even unprofessional work create an enormous smoke screen that hinders the progress of science;*

2) *A great many dubious journals make their living from manuscripts that did not pass the peer-review process at well respected journals;*

3) *There are manuscripts which provoke the question, why on earth has the author submitted this? It seems that standards are eroding, but also the pressure to publish in high Impact Factor journals has increased to the extent that even renowned scientists can be led astray;*

4) *Typical is also the reaction of an author whose manuscript was rejected directly because as well as being too specialized it was also far too long; they angrily pointed out how high their H index was and the impressive number of citations their over 200 publications had accumulated, which in their opinion showed that the new manuscript must also be interesting enough to be sent to referees.*

Ma in che mondo viviamo? Giornali a pagamento, senza freni e controlli? Conta più l'Impact Factor/IF della rilevanza di una rivista? Ancor peggio, chi ha un IF più alto è più importante a priori, e vita natural durante, rispetto a giovani dinamici e motivati? A volte son contento di essere vicino alla pensione...



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

ELIO ANCORA ALLA RIBALTA

Mi sono già occupato di questo argomento (le risorse mondiali di elio), nel numero 1 del 2013 (pag. 154) di C&I e riprendo in questo numero l'argomento solo perché nei mesi recenti la stampa mondiale ha gridato al miracolo per la scoperta di un grande giacimento di elio ritrovato in Tanzania: *A new approach to gas exploration has discovered a huge helium gas field, which could address*

the increasingly critical shortage of this vital yet rare element ha titolato sul suo sito l'Università di Oxford e ricopiata dai grandi giornali di tutto il mondo.

Questa è una storia che fa capire come la stampa ma anche i tecnici non conoscano a fondo il problema risorse e non siano dunque in grado di valutare con calma e ragionevolezza la situazione, contribuendo di fatto ad aggravare, mediante falsi miti, una situazione delle risorse minerarie che è sempre più grave.

Certamente il metodo usato per la scoperta è interessante, trattandosi di una collaborazione fra l'Università di Oxford, il gruppo HeliumOne: sono stati applicati nuovi metodi di ricerca, mostrando che l'attività vulcanica fornisce l'intenso calore necessario a far rilasciare il gas dalle antiche rocce che lo intrappolano. Nella Rift Valley

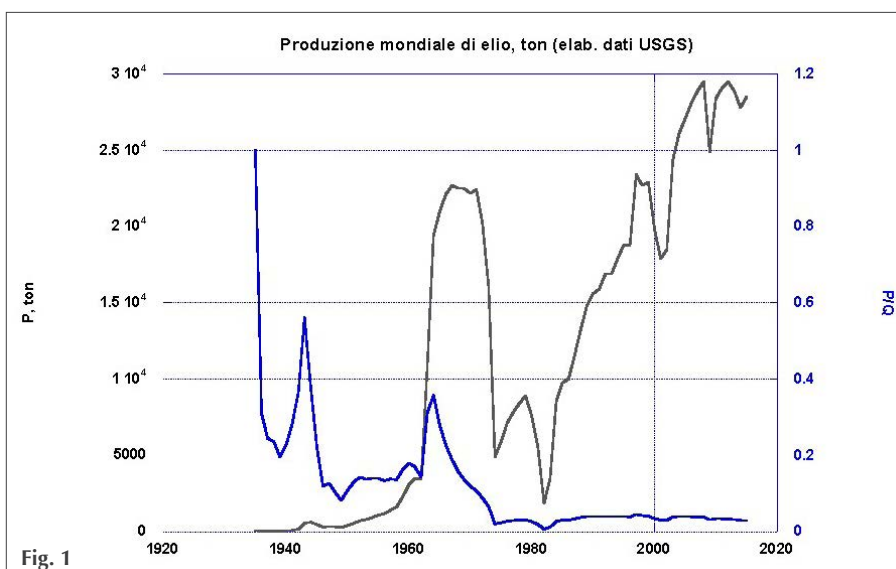


Fig. 1

di vulcani hanno rilasciato elio dalle antiche rocce profonde, intrappolandolo in depositi di gas più superficiali.

La combinazione della conoscenza geochimica e delle tecniche di ricerca basate sulle onde sismiche hanno consentito di ricostruire la forma, la posizione e l'importanza del giacimento; i ricercatori tuttavia non sono stati ancora in grado di dire quanto facilmente si potrà liberare l'elio da altri gas (che è poi il problema delle risorse di elio e un po' di tutta l'attività mineraria).

Come si vede dai dati del grafico in Fig. 1, tratti dai files di USGS (il servizio geologico USA) il consumo mondiale annuo viaggia sotto le 30.000 t (180 Mm³) con un rapporto decrescente fra consumo e quantità totale estratta (in blu), trend comune a tutte le risorse minerarie;



le riserve accertate ed estraibili di elio assommano, secondo la USGS, a 7-8 Gm³, mentre le risorse, ossia le quantità scoperte ma di cui non si sa esattamente l'effettiva resa, assommano a 20,6 Gm³, in USA e 31,3 Gm³ fuori dagli USA. Cosa cambia con la scoperta tanzaniana? Lo scopritore prof. Ballentine del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Oxford dice: *By combining our understanding of helium geochemistry with seismic images of gas trapping structures, independent experts have calculated a probable resource of 54 Billion Cubic Feet in just one part of the rift valley.* Dato che un metro cubo è oltre 35 piedi cubi stiamo parlando di poco più di un miliardo e mezzo di metri cubi, ossia un incremento "probabile" delle risorse pari a meno del 3% (in termini di riserve medie sarebbe ancora più piccolo di circa 7 volte); certamente è possibile che ci siano altre scoperte di questo tipo con la nuova metodica, ma quali saranno le effettive percentuali di passaggio da risorse a riserve vere e proprie?

Se usiamo il rapporto attuale di circa 7 il giacimento trovato potrebbe soddisfare i consumi mondiali solo per poco più di un anno (220 Mm³). Possiamo concludere che non è cambiato granché e ce ne sarebbero molti altri di giacimenti di questo tipo da scoprire per "risolvere" il problema di una risorsa mineraria importante ma le cui disponibilità sono e rimangono limitate e il cui prezzo tende a crescere da molto tempo. L'unico modo saggio è quello di prevenire il problema eliminando gli sprechi ed introducendo meccanismi di recupero e di riciclo in tutte le applicazioni chiave dell'elio a partire da quelle nel campo della sanità e della ricerca (nei grandi NMR per esempio) (Fig. 2). Economia circolare è la risposta ai problemi delle risorse, non nuove scoperte "epocali", ma che lasciano sostanzialmente immutata la situazione, e casomai costituiscono una fonte di arricchimento per un'esigua minoranza e una dimostrazione di incompetenza per i giornali anche tecnici.

Table 1 Properties and applications of helium

Property	Application
Lowest boiling point; does not solidify at atmospheric pressure and 0°K	Liquid cooling of LT superconductors Purging liquid hydrogen systems
Second lightest element (after hydrogen)	Lifting medium for balloons, airships
Smallest molecular size	Leak detection
Chemically inert	Carrier gas; analytical, semiconductor
Very high specific heat and thermal conductivity	Faster cooling in vacuum furnaces Gaseous cooling: fiber optics
Radiologically inert (no radioactive isotopes)	Heat transfer medium in fusion reactors
Highest ionization potential	Metal-arc and plasma-arc welding
Extremely low solubility in water	Deep sea-diving gases
Very high sonic velocity	Metal coating

Fig. 2 (da www.airproducts.com/~media/files/pdf/industries/metals-helium-recovery-recycling-good-business-sense.pdf)





Italy
Section



AIS-ISA Italy CONFERENCE AND EXHIBITION | COINCIDING WITH 4TH ISA EMEA

AUTOMATION INSTRUMENTATION SUMMIT



JULY 5/6 2017
CASTELLO DI BELGIOIOSO
PAVIA | ITALY

CALL FOR PAPERS

SUBMIT AN ABSTRACT FOR AIS-ISA Italy CONFERENCE 2017
ABSTRACT SUBMISSION DEADLINE:
FRIDAY, APRIL 28 2017

Promoted by AIS-ISA Italy



Organised and hosted by



Golden sponsor



Main Italy Editor



Under the patronage of





Società Chimica Italiana

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

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni.

Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Sig.ra Paola Cerrini

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

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

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

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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



Società Chimica Italiana

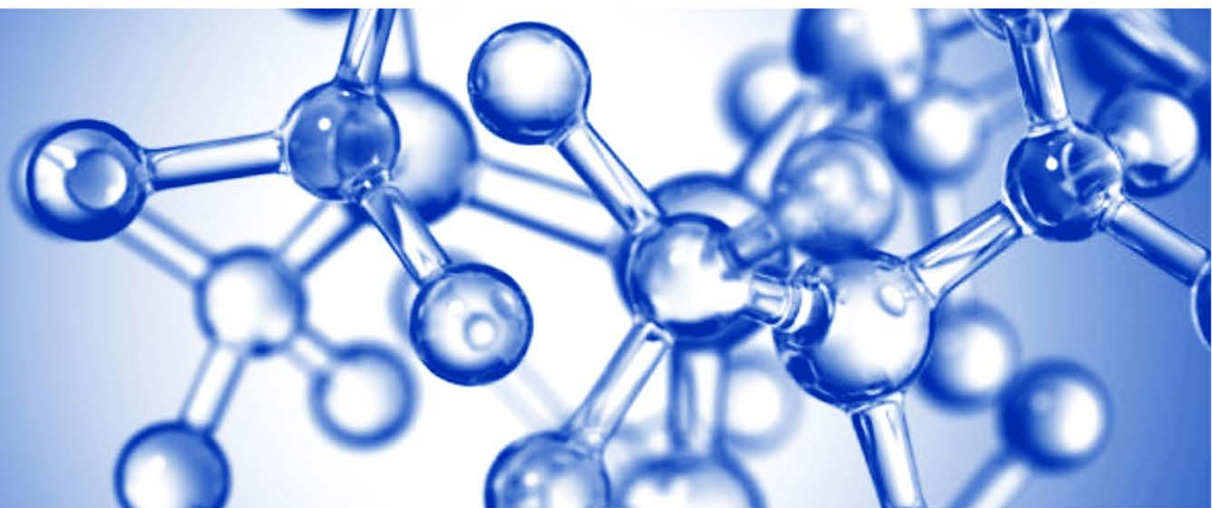


SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

XXVI

Congresso Nazionale

10-14 Settembre 2017



- ❖ **Chimica per la tutela dell'ambiente e del patrimonio culturale**
- ❖ **Chimica per l'economia circolare**
- ❖ **Chimica per la salute**
- ❖ **Produzione sostenibile e sviluppo economico**
- ❖ **Sessioni tematiche delle Divisioni Scientifiche con la partecipazione dei Gruppi Interdivisionali**
- ❖ **Attività del Gruppo Giovani: *Premio Levi***
- ❖ **Attività del Gruppo Senior: *Chimica e Sport***
- ❖ **Eventi satellite di interesse industriale:**
 - ◆ ***Grafene e sue possibili applicazioni industriali***
 - ◆ ***Formulazioni nell'industria chimica e farmaceutica***

Centro Congressi dell'Hotel Ariston

Via Laura 13, Paestum, Salerno

www.sci2017.org