



CHIMICA
**PASSIONE
PERIODICA**

3. **AMBIENTE CHIMICA VERDE, ECONOMIA CIRCOLARE**

GIOVEDÌ 5 LUGLIO 2018

**Un uso efficiente delle
risorse per migliorare il
nostro impatto sul pianeta**



UN PROGETTO DI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO



IN COLLABORAZIONE CON

frida FORUM
DELLA RICERCA
DI ATENE



agorà scienza

CHIMICA / PASSIONE PERIODICA

Nell'ambito delle attività di divulgazione della ricerca del Dipartimento di Chimica, siamo orgogliosi di accogliervi alla seconda giornata dell'iniziativa "Chimica: passione periodica".

Il ciclo di conferenze divulgative si articola in sei workshop tematici che avranno luogo ogni primo giovedì del mese, da maggio a dicembre 2018 (3 maggio, 7 giugno, 5 luglio, 4 ottobre, 8 novembre e 6 dicembre).

Con questa importante iniziativa, vogliamo presentare alla società, all'industria e al mondo accademico la nostra ricerca di punta, con l'intento di promuovere percorsi comuni su grandi temi trasversali di interesse collettivo, in un ambiente informale.

Dalla sicurezza alimentare alle tecniche innovative per i beni culturali, dall'energia pulita alla chimica applicata all'investigazione criminale, dalla chimica "green" alla diagnostica medica, il ciclo di conferenze sarà occasione per avviare un dialogo tra i nostri ricercatori e gli attori sociali e produttivi che operano nel settore.

Presenteremo le nostre strategie di sviluppo di materiali intelligenti e nanostrutturati, incluse simulazioni e modelli predittivi, nel contesto di Industria 4.0.

Per favorire la nascita di nuove interazioni, al termine di ogni pomeriggio abbiamo previsto uno spazio di discussione progettuale aperto e un aperitivo scientifico.

Ringraziandovi per aver partecipato a questa prima giornata, vi invitiamo ad iscriverci alla prossime date di vostro interesse inquadrando il QR code con il vostro cellulare o all'indirizzo <http://www.chimica-ricerca.unito.it>.

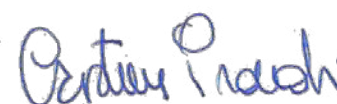
La registrazione online è aperta.



Il Direttore del Dipartimento di Chimica


Prof. Marco Vincenti

La viceDirettrice alla Ricerca


Prof.ssa Cristina Prandi

DESCRIZIONE DELLA GIORNATA

Pianeta & economia circolare: un binomio che non lascia indifferenti e che interpella anche la **chimica**, che può e deve mettere a disposizione conoscenze e tecnologie per la gestione sostenibile di risorse e stili di vita. Con un rovesciamento di prospettiva, da consumatrice vorace di materie prime e produttrice di inquinamento a tassello importante per la progettazione del futuro di tutti noi, la **chimica** concorre all'individuazione della radice di problemi e alla definizione delle loro soluzioni, con uno sguardo "globale", dall'aria, all'acqua, al suolo, e "circolare", con strategie *green* dalla produzione di *chemicals* al riciclo di materiali al termine del loro utilizzo.

Anche in questi ambiti il Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino mobilita persone, risorse e progetti, in dialogo con il territorio e come protagonista attivo sia a livello nazionale che internazionale.

Le attività sono ad ampio spettro: si contribuisce alla risoluzione di problemi ambientali nei comparti aria, acqua e suolo, si esplorano e sviluppano strategie sintetiche e materiali catalitici per processi sostenibili anche su scala industriale, si affronta in modo originale la valorizzazione delle biomasse.

Come per gli altri settori di attività del nostro Dipartimento, è un quadro ricco e complesso, ma stimolante e sfidante: anche questo è un nostro contributo per il futuro.

PROGRAMMA

Chairperson della giornata: G. Martra

14.00 *Introduzione*

Presentazione della giornata (C. Prandi)

Presentazione del Dipartimento (M. Vincenti)

14.20 Il miglioramento della qualità dell'aria in contesti urbani – relatore *Marco Minella*

14:40 Chiare, fresche e dolci acque? Inquinamento, scarsità e depurazione in vista del riutilizzo – relatori *Maria Cristina Paganini, Davide Vione*

15:00 Strumenti innovativi di caratterizzazione chimica e trattamenti ecocompatibili dei suoli – relatori *Paola Calza, Francesco Turci*

15:20 *Coffee break*

15:50 Metodologie non convenzionali per applicazioni sintetiche sostenibili – relatore *Marco Blangetti*

16:10 Catalisi per processi sostenibili – relatrici *Silvia Bordiga, Pinuccia Cerrato*

16:30 BioMassE: building blocks, materiali, energia dalla natura – relatrici *Giuliana Magnacca, Silvia Tabasso*

16:50 Il Dottorato in Innovation for the Circular Economy @ Chimica – relatrice *Claudia Barolo*

17:00 *Ospite della giornata: Barbara Tosi – Direttore del Consorzio IBIS – Novara, Polo di Innovazione Green Chemistry and Advanced Materials*

17:20 Presentazione della sessione poster – *Gianmario Martra*

17:30 *Aperitivo e sessione poster*

INTERVENTI

NOTE PRIMO INTERVENTO

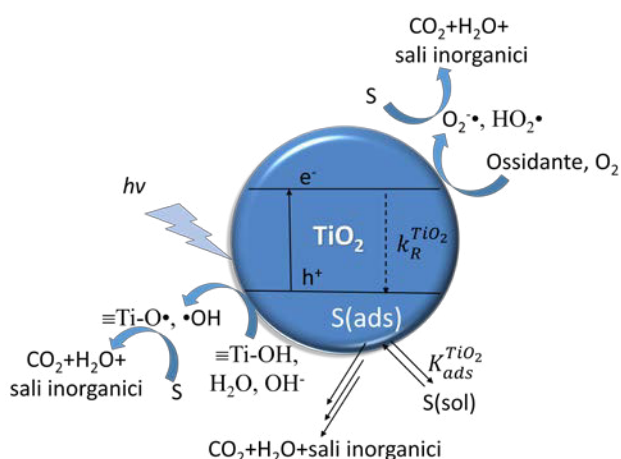
IL MIGLIORAMENTO DELLA QUALITA' DELL'ARIA IN CONTESTI URBANI

M. Minella, V. Maurino, C. Minero, G. Berlier, S. Bordiga, S. Morandi

Il pianeta Terra è costituito da comparti interagenti (atmosfera, idrosfera e litosfera) le cui caratteristiche possono essere fortemente influenzate dall'attività antropica. L'atmosfera terrestre, ed in particolar la troposfera, risente in modo marcato delle attività umane le quali, con emissioni puntuali o diffuse non solo in atmosfera, possono modificarne la composizione in modo spesso dannoso per la salute umana. Esempi in tal senso sono numerosi a partire dal XIX secolo. Gli inquinanti atmosferici sono *primari*, per i quali esiste una sorgente puntuale, e *secondari*, specie chimiche generate dalla trasformazione dei primi. Entrambe le tipologie possono rappresentare un problema non solo in spazi aperti ed in particolar modo urbani, ma anche in ambienti interni quali case e luoghi di lavoro (inquinamento *indoor*).

La Chimica dà un fondamentale contributo alla comprensione e mitigazione dei fenomeni di inquinamento atmosferico con tre approcci. In primo luogo si occupa del monitoraggio degli inquinanti in aria attraverso tecniche assodate o mettendo a punto nuove metodologie analitiche in grado di monitorare su scale temporali sempre più brevi ed *in-situ* specie presenti in tracce. Sulla base di dati di monitoraggio delle specie gassose in contesti reali o simulati la chimica fornisce un essenziale contributo alla razionalizzazione e comprensione dei processi che avvengono all'interno dell'atmosfera fornendo indicazioni oggettive su dove intervenire per minimizzare le conseguenze dei processi emissivi. Infine, la chimica si occupa di mettere a punto sia tecnologie in grado di minimizzare le emissioni, sia nuovi processi per abbattere gli inquinanti atmosferici.

I gruppi di ricerca del Dipartimento di Chimica sono attivi su tutti e tre i fronti. Campagne di monitoraggio di inquinanti urbani di particolare interesse per la realtà torinese, ad esempio il particolato nei suoi diversi tagli dimensionali, hanno permesso di comprenderne meglio le dinamiche emissive e di formazione secondaria. Particolare attenzione è posta allo studio di catalizzatori per



l'abbattimento di NO_x (prodotti durante le combustioni in aria ad alta temperatura) ed in particolare dai motori diesel. La riduzione degli NO_x a N_2 e H_2O può essere ottenuta attraverso vie catalitiche, e in particolare con catalizzatori a base di Cu-zeoliti e catalizzatori di tipo Toyota. Altre tecnologie largamente studiate e implementate per l'abbattimento di inquinanti atmosferici (*outdoor* e *indoor*) sono basate su processi passivi a costo zero, nello specifico i processi fotocatalitici nei quali l'interazione della luce (solare) con semiconduttori (inglobati ad es.

in materiali edilizi) abbatte composti organici volatili e NO_x . In questo settore è essenziale non solo la sintesi di nuovi materiali, ma anche la definizione di protocolli di standardizzazione e conseguente misura per la valutazione dell'efficienza dei prodotti (commerciali e non) a tutela del consumatore.

Collaborazioni: Italcementi, Rockwood Pigments, Varya, Haldor Topsøe A/S, Umicore, PoliMi, IRIS, IIT Automotive, Fonderia Mestieri.

(marco.minella@unito.it, valter.maurino@unito.it, claudio.minero@unito.it, gloria.berlier@unito.it, silvia.bordiga@unito.it, sara.morandi@unito.it)

NOTE SECONDO INTERVENTO

CHIARE, FRESCHE E DOLCI ACQUE? INQUINAMENTO, SCARSITA' E DEPURAZIONE IN VISTA DEL RIUTILIZZO

M.C. Paganini, D. Vione, P. Calza, G. Magnacca, E. Laurenti, D. Fabbri, A. Bianco Prevot, S. Berto, M. Bruzzoniti, S. Morandi, G. Cerrato, V. Maurino, M. Ginepro, M. Minella, F. Trotta, D. Scalarone, M. Malandrino, C. Barolo

La disponibilità di acqua è di fondamentale importanza per la vita e, per questa ragione, l'acqua è stata definita "oro blu". Difficoltà nell'approvvigionamento idrico dovute a scarsità (problema quantitativo) o a contaminazione/inquinamento (problema qualitativo) possono impattare in misura pesante sulla qualità della vita fino a scatenare controversie o, peggio, conflitti. Nei paesi sviluppati la legislazione ambientale e quella relativa alla "acque destinate al consumo umano" (termine tecnico per indicare l'acqua potabile) hanno permesso di fare notevoli passi avanti per quanto riguarda la salvaguardia della qualità delle risorse idriche e della salute umana. Occorre tuttavia essere consapevoli dei problemi ancora aperti (ad esempio i cosiddetti "inquinanti emergenti", quali composti farmaceutici e molecole utilizzate come ritardanti di fiamma, profumi o antibatterici), anche perché l'attuale disponibilità di risorse idriche non sarà necessariamente garantita nel futuro, nel contesto dei cambiamenti climatici in atto.

Per quanto riguarda l'area del Mediterraneo, anche in assenza di una diminuzione importante delle precipitazioni medie vi sarà quasi sicuramente una variazione nella distribuzione delle medesime, con periodi di precipitazioni intense intervallati con siccità. Per fare fronte a quest'ultima sarà fondamentale il riutilizzo dell'acqua che porterà alla luce i limiti delle tecnologie attuali per il trattamento delle acque reflue. Anche se è possibile ignorare gli effetti che i contaminanti emergenti hanno sugli ambienti acquatici e sugli organismi che li abitano, sarà molto più difficile fare altrettanto se il riutilizzo dell'acqua coinvolgerà attività legate all'alimentazione umana (agricoltura, fornitura di acqua potabile). A tal scopo, è di fondamentale importanza sviluppare nuove tecniche in grado di assicurare una rimozione completa dei contaminanti a costi ragionevoli.

Il Dipartimento di Chimica da anni è impegnato in progetti di ricerca che, a vario titolo, si sono occupati del "problema acqua". Al momento sono attivi svariati progetti finanziati dalla Comunità Europea, nell'ambito del programma quadro Horizon 2020 e progetti in collaborazione con società che operano sul territorio (SMAT, AMAG). Sono di primaria importanza sia lo studio di nuovi metodi di abbattimento attraverso tecniche di adsorbimento, filtrazione e decomposizione, sia lo sviluppo di nuovi materiali da utilizzare per la degradazione degli inquinanti. Particolare attenzione è stata dedicata, in questi ultimi anni, agli inquinanti emergenti e al loro abbattimento; sono stati oggetto di studio anche gli intermedi chimici che si formano dalla parziale degradazione di questi inquinanti, testando il loro grado di tossicità nei confronti dell'ambiente e dell'uomo.

I progetti attualmente attivi o appena conclusi presso il Dipartimento di Chimica sono:

MAT4TREAT (2015-2018, EU); AQUALITY (2018-2021, EU); PROJECT Ô (2018-2022, EU); IRRIGATIO (2016-2019, EU); DEPURARE (2017-2020, AMAG Reti Idriche); MOTREM (2015-2017, EU); MICROBUSTERS (2014-2017, Unito-Compagnia di San Paolo); ABATEPHARM (2017-2020, Unito-Compagnia di San Paolo); PHARMASENS (2015-2018, Fondazione CRT); AAAPOTABILI (2017-2019, SMAT); ACTIVE 2.0 (IRIS- Ceramica Group)

(mariacristina.paganini@unito.it; davide.vione@unito.it)

NOTE TERZO INTERVENTO

STRUMENTI INNOVATIVI DI CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEI SUOLI E TRATTAMENTI ECOCOMPATIBILI

P. Calza, D. Fabbri, M. Malandrino, V. Maurino, C. Prandi, M. Tomatis, F. Turci

La presenza di inquinanti nel suolo rappresenta una problematica per cui sono spesso richiesti metodi di caratterizzazione innovativi in grado di risolvere la complessità della matrice. Contemporaneamente è necessario progettare e sviluppare trattamenti in grado di restituire al suolo la qualità necessaria a garantire un sicuro utilizzo all'interno dei parametri previsti dalla normativa vigente e che permettano, ove possibile, l'utilizzo del suolo per scopi agricoli.

All'interno della determinazione degli inquinanti richiesti dal D.Lgs. 152/2006, la sfida maggiore riguarda la quantificazione dei minerali dell'amianto in matrice naturale (naturally occurring asbestos, NOA). In questo campo le tecniche quantitative (XRD, FTIR) non possono essere applicate a causa dei pattern troppo simili tra l'amianto e la roccia madre. Allo stesso tempo, la quantificazione in microscopia elettronica a scansione (SEM) corredata di microanalisi EDS, l'unico approccio analitico utilizzabile, è condotta ai sensi di una normativa (D.M. 6/9/94) non sempre estendibile alle matrici naturali. In quest'ottica, il nostro Dipartimento ha sviluppato approcci innovativi per valutare il rischio amianto in diverse opere pubbliche e grandi infrastrutture (ENEL, Autostrade per l'Italia). Numerosi progetti di ricerca industriale hanno prodotto procedure in grado di garantire la gestione in sicurezza del materiale di scavo potenzialmente contaminato da amianto, inclusa l'intera progettazione esecutiva (PE) del laboratorio per le analisi chimiche di tutte le terre e rocce da scavo del progetto "Gronda di Genova".

Oltre alla determinazione degli inquinanti il nostro Dipartimento è coinvolto in numerosi progetti mirati alla riqualificazione di aree urbane degradate, fornendo strategie innovative per il riutilizzo del suolo. Attraverso il progetto Re-Horti-2017, si intende intervenire sui siti più contaminati da metalli pesanti ed idrocarburi dei suoli dell'area torinese, mettendo in atto diverse strategie di fitorimediazione e biorisanamento con la finalità di recuperare i suoli ed adibirli ad orto urbano (in collaborazione con il Dipartimento di Biologia). A tal fine, verrà valutata anche la possibilità di incrementare la produttività del suolo attraverso l'utilizzo di un ammendante, prodotto da ACEA Pinerolese dal compostaggio di materiali vegetali. In questa direzione, il Dipartimento estrae, purifica ed utilizza anche innovative sostanze organiche naturali biostimolanti, gli *strigolattoni*, incorporati in un versatile sistema di delivery (Progetto MANUNET 2017-DEMETRE). Il forte impatto applicativo della ricerca ha permesso lo sviluppo di uno spin-off accademico, StrigoLab Srl.

Attraverso il progetto H2020-"Productive Green Infrastructure for Post-industrial Urban Regeneration (proGIreg)", diverse città europee mirano a sfruttare nel migliore dei modi il potenziale di aree post-industriali. Per quanto riguarda la città di Torino, l'idea è quella di trasformare l'area lungo il fiume Sangone in un polmone verde attraverso l'utilizzo di suolo rigenerato, ovvero di un substrato terroso artificiale creato a partire da una miscela di terreno da lavori di scavo in città integrato con l'aggiunta di sostanza organica proveniente dal compostaggio di materiali vegetali e rifiuti umidi, per dare nuova vita ad un terreno attualmente non fertile. La qualità del suolo verrà costantemente monitorata dal nostro dipartimento in collaborazione con il dipartimento di Agraria.

(paola.calza@unito.it; debora.fabbri@unito.it; mery.malandrino@unito.it; valter.maurino@unito.it; cristina.prandi@unito.it; m.tomatis@unito.it; francesco.turci@unito.it)

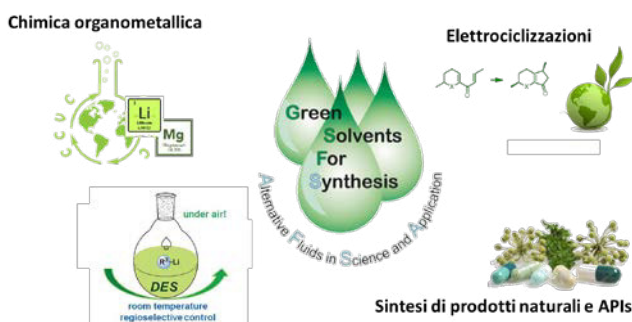
NOTE QUARTO INTERVENTO

METODOLOGIE NON CONVENZIONALI PER APPLICAZIONI SINTETICHE SOSTENIBILI

M. Blangetti, C. Prandi, A. Deagostino, M. Barbero, S. Dughera, V. Maurino, P. Quagliotto, G. Viscardi

In un processo chimico l'utilizzo dei solventi riveste un ruolo fondamentale in termini di impatto ambientale,¹ ed i composti organici volatili (VOCs) comunemente impiegati nella maggior parte dei processi industriali, così come nella ricerca a livello accademico, presentano diversi svantaggi, tra i quali l'accumulo nell'atmosfera, l'elevata tossicità e infiammabilità, e soprattutto la non biodegradabilità. L'utilizzo di nuovi mezzi di reazione alternativi ha rivestito negli ultimi anni un ruolo chiave nello sviluppo di processi sintetici sostenibili.² In particolare, lo sviluppo di metodologie sintetiche alternative in mezzi di reazione non convenzionali rappresenta un'interessante opportunità per la sintesi di molecole target di interesse biologico e farmaceutico. Recentemente, una nuova famiglia di DES (Deep Eutectic Solvents, DES) basata sulla combinazione di piccole molecole organiche naturali, e perciò ridenominata NaDES, è emersa come classe alternativa di mezzi di reazione sostenibili.³ Le miscele eutettiche risultanti da questa combinazione presentano notevoli vantaggi rispetto ai solventi organici tradizionali, in quanto non volatili, non tossiche e non infiammabili, e completamente biodegradabili.⁴

All'interno di questo contesto, il lavoro del nostro gruppo di ricerca presso il Dipartimento di Chimica è attualmente focalizzato sulla rivisitazione di alcune metodologie sintetiche classiche utilizzando miscele eutettiche come mezzi di reazione non convenzionali, al fine di sfruttarne le applicazioni in sintesi organica e beneficiare allo stesso tempo di condizioni sostenibili.⁵ In particolare, la nostra linea di ricerca è attualmente indirizzata a) allo studio di reazioni in DES che prevedono l'utilizzo di reagenti organometallici polari (organolitio e reattivi di Grignard) e b) allo studio della reazione di elettrociclicizzazione di Nazarov in miscele eutettiche per la sintesi di importanti precursori di prodotti naturali di interesse biologico e farmaceutico. Vengono inoltre svolte in questo ambito numerose attività riguardanti a) l'utilizzo di tensioattivi basati su sostanze naturali mirato a trasferire in solvente acquoso molte reazioni organiche, b) la progettazione e l'utilizzo di organocatalizzatori innovativi e c) lo sviluppo di processi di sintesi organica catalizzati da luce visibile finalizzata all'ottenimento di prodotti ad alto valore aggiunto in condizioni blande.



[1] *Int. J. LCA* **2004**, *9*, 114.

[2] (a) *Green Chem.* **2009**, *11*, 65; (b) *Green Chem.* **2010**, *12*, 1127.

[3] *Chem. Commun.* **2003**, 70.

[4] *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060.

[5] (a) *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 881; (b) *J. Mol. Liq.* **2014**, *198*, 259; (c) *RSC Adv.* **2014**, *4*, 40161.

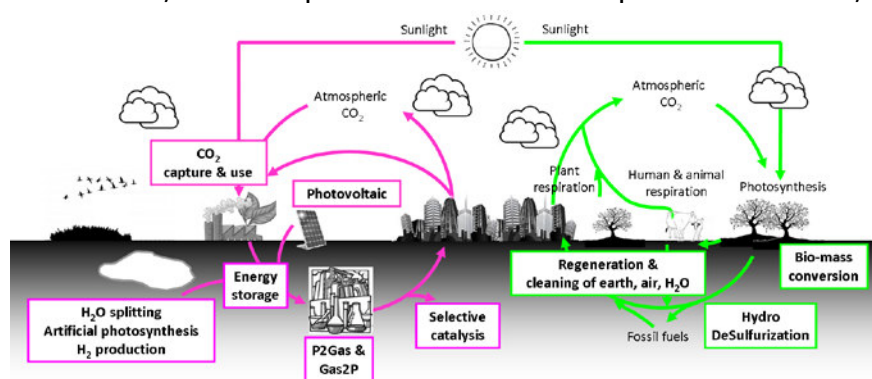
(marco.blangetti@unito.it; cristina.prandi@unito.it; annamaria.deagostino@unito.it; margherita.barbero@unito.it; stefano.dughera@unito.it; valter.maurino@unito.it; pierluigi.quagliotto@unito.it; guido.viscardi@unito.it)

NOTE QUINTO INTERVENTO

CATALISI PER PROCESSI SOSTENIBILI

S. Bordiga, G. Cerrato, R. Gobetto, E. Groppo, G. Martra, C. Nervi, G. Ricchiardi, D. Scarano

Il ciclo naturale del carbonio, rappresentato sulla destra in figura, è stato la chiave dello sviluppo della vita e delle attività dell'uomo sul nostro pianeta fino al '900. L'uso massiccio delle risorse fossili (gas naturale, petrolio e carbone) e la disponibilità dell'azoto per la sintesi dei fertilizzanti, ha rappresentato la svolta dello sviluppo antropogenico, ma ha anche comportato un recente disequilibrio del ciclo del carbonio. A sinistra è rappresentato un possibile scenario futuro, in cui il ciclo naturale del carbonio è "assistito" da un ciclo antropogenico, dove nuovi processi rendono possibile un rapido riutilizzo della CO₂. L'industria chimica del XXI secolo è pertanto fortemente impegnata nello sviluppo di nuove tecnologie che permetteranno lo sviluppo di processi sostenibili a partire da biomasse di derivazione variabile (dalla filiera lignocellulosica, da colture non commestibili, etc.) per ottenimento/sintesi di molecole semplici che facilmente potranno essere trasformate in combustibili, molecole per la chimica di base e per la chimica fine, monomeri per i materiali plastici.



Presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino, molti settori di ricerca sono dedicati a queste importanti tematiche. In particolare, lo sviluppo di processi elettrochimici, basati su complessi di metalli di transizione non preziosi (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc.) per la

sintesi di molecole semplici come l'acido formico ed il metanolo risulta essere molto attivo. Altri ambiti di attività riguardano lo sviluppo di: i) un processo "a cascata" che, a partire dalla CO₂ e l'H₂, si propone di ottenere direttamente e selettivamente il propilene; ii) catalizzatori a base Cr per la co-polimerizzazione della CO₂ con diversi epossidi per la produzione di policarbonati alifatici (materiali plastici biodegradabili); iii) catalizzatori eterogenei a base di materiali ossidici a base di metalli del IV gruppo B (in particolare Zr), promossi con ioni metallici (Au, Ni, etc.) ed ottenuti con metodiche "green", utili per la valorizzazione delle biomasse ligno-cellulosiche; iv) catalizzatori a base di particelle metalliche (es. Pd, Pt) supportate su ossidi o carboni per catalisi di idrogenazione selettiva; v) catalizzatori bifunzionali per la depolimerizzazione catalitica di poliolefine; vi) sistemi ibridi a base di carbonio di differente taglia o eterostrutture ibride a base di calcogenuri di metalli di transizione e ossidi (TiO₂, titanati, etc.) utili nell'ambito di processi sostenibili (catalisi, cattura, conversione/trasporto di energia solare); vii) sintesi *solvent free* di ammidi e di peptidi partendo da acidi carbossilici e ammine o ammino acidi non attivati, utilizzando catalizzatori eterogenei a base di materiali non strategici

Collaborazioni (HaldorTopsøeA/S, Oslo Univ., CPE-Lyon, ISMAC-CNR, Univ. "Federico II" – Napoli, Univ. Cà Foscari – Venezia, Universidad Autonoma di Barcellona; Università degli Studi di Messina)

(silvia.bordiga@unito.it; giuseppina.cerrato@unito.it; roberto.gobetto@unito.it; elena.groppo@unito.it; gianmario.martra@unito.it; carlo.nervi@unito.it; gabriele.ricchiardi@unito.it; domenica.scarano@unito.it)

NOTE SESTO INTERVENTO

BIOMASSE: BUILDING BLOCKS, MATERIALI, ENERGIA DALLA NATURA

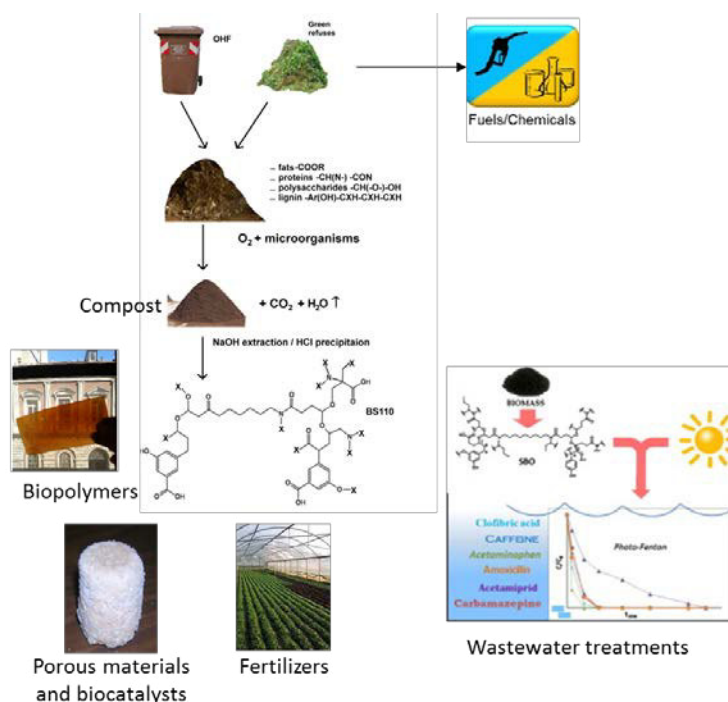
*M. Ginepro, G. Magnacca, S. Tabasso, M. Zanetti & "gruppo Mat4Treat @ Chimica"**

Le biomasse ottenute per compostaggio di rifiuti organici (potature e compostabili urbani) e gli sfalci agricoli sono fonte di sostanze preziose utili come bioammendanti per la crescita vegetale, ma anche come fasi attive di materiali con proprietà adsorbenti e/o fotocatalitiche, o nella sintesi di bioplastiche. Per l'estrazione di tali sostanze a base bio (BBS) è necessario un semplice procedimento di estrazione acido-base che permette di solubilizzare dall'intero compost la sostanza fulvica e umica che, oltre ad avere proprietà tensioattive, ha anche composizione simile alle sostanze umiche presenti naturalmente del terreno e derivanti dalla decomposizione delle sostanze organiche ad opera di batteri aerobi ed anaerobi.

In alternativa, le biomasse residuali agricole o forestali possono essere utilizzate tal quali come materia prima per la produzione di energia rinnovabile o additivi per carburanti o per la sintesi di intermedi ad alto valore aggiunto per l'industria chimica.

Per quanto riguarda l'aspetto legato alla produzione di energia, i processi termochimici comunemente usati sono la pirolisi e la gassificazione. Da tali processi derivano prodotti solidi (biochar), liquidi (biooil e tar) o gassosi (syngas). Inoltre, l'impiego di biomasse residuali può essere considerato una fonte redditizia per la produzione di pellet e cippato per uso industriale e non solo, a seconda del contenuto di ceneri e di zolfo.

Nella discussione verranno presentate le diverse applicazioni delle biomasse sia in campo agroalimentare sia nel campo della scienza dei materiali, in quest'ultimo caso ponendo particolare attenzione a quegli utilizzi che riguardano la bonifica di acque reflue. Inoltre, verranno descritti i processi di conversione delle biomasse in prodotti ed intermedi per l'industria.



* <http://www.mat4treat.unito.it/>

(marco.ginepro@unito.it, giuliana.magnacca@unito.it; silvia.tabasso@unito.it;))

NOTE SETTIMO INTERVENTO

IL DOTTORATO IN INNOVATION FOR THE CIRCULAR ECONOMY @ CHIMICA

M. Baricco, C. Barolo, A. Bianco Prevot, P. Calza, G. Ricchiardi, M. Zanetti

Poco più di un anno fa, a valle di un intenso percorso di preparazione, il Rettore dell'Università degli Studi di Torino, Professor Gianmaria Ajani, presentava alla stampa un nuovo percorso per l'alta formazione: il Dottorato di Ricerca Industriale in Innovation for the Circular Economy (ICE), attivato, per il XXXIII Ciclo, in convenzione con la Città di Torino ed Intesa San Paolo.



INNOVATION
FOR THE
CIRCULAR
ECONOMY

www.inno-ce.unito.it

Tale percorso si caratterizza come altamente innovativo e pionieristico nel panorama italiano. Infatti, è caratterizzato contemporaneamente da INTERDISCIPLINARIETA' (i settori disciplinari coinvolti spaziano dalle Scienze Economiche, alla Chimica, alla Sociologia, all'Informatica, alle Scienze Agrarie, eccetera), INTERNAZIONALITA' (è inserito in network internazionali di formazione) ed INTERSETTORIALITA' (coinvolge imprese attente ai problemi di Ricerca e Sviluppo).

Il Dipartimento di Chimica, pienamente consapevole dell'importanza di una transizione verso un'Economia Circolare, ha deciso di investire sulla formazione, non solo partecipando attivamente (con ben 4 membri su 16) al Collegio dei Docenti del Dottorato ICE, ma anche finanziando (congiuntamente con il professor Francesco Quatraro del Dipartimento di Economia e Statistica "Cognetti de Martiis") la partecipazione di uno studente al XXXIII Ciclo del Dottorato di Ricerca. La tematica proposta riguarda lo studio critico dell'applicazione della Lyfe Cycle Analysis, quale strumento per la valutazione dell'Impatto Ambientale.

Il primo anno coinvolge al momento 9 dottorandi (tra cui anche 4 Dipendenti di Intesa San Paolo ed un Early Stage Researcher dell'ITN Aquality) e testimonia la capacità dell'Ateneo di presidiare le sfide dell'innovazione accompagnando le imprese e gli enti in un contesto europeo ed internazionale. Nuovi dottorandi inizieranno il percorso in ottobre e fra questi vi saranno anche dei dipendenti di ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile).

(claudia.barolo@unito.it; marco.zanetti@unito.it; marcello.baricco@unito.it,
alessandra.biancovevot@unito.it, paola.calza@unito.it, gabriele.ricchiardi@unito.it)

SESSIONE POSTER

STUDIO DI CATALIZZATORI PER L'ABBATTIMENTO DEGLI NO_x DA FONTI MOBILI

G. Berlier, S. Bordiga, S. Morandi

NO_x è un termine generico per indicare gli ossidi di azoto NO e NO₂. Tali sostanze sono prodotte durante la combustione in aria ad alta temperatura, sia da fonti fisse (processi industriali ed impianti di riscaldamento) sia da fonti mobili (mezzi di trasporto), e rappresentano un grave rischio per la salute. Per quanto riguarda il settore automotive, a differenza di quel che succede nei sistemi di trattamento dei gas esausti per i motori a benzina, l'abbattimento di NO_x da motori diesel rappresenta un problema tecnologico. Ciò è dovuto alla natura ossidante della miscela utilizzata (miscela 'magra' e.g. alto rapporto aria/combustibile) che non permette la riduzione diretta degli NO_x a N₂ e H₂O. Risultati significativi sono stati recentemente ottenuti mediante due differenti metodologie, basate su nanomateriali: la riduzione selettiva catalitica con ammoniaca (NH₃-SCR) e l'accumulo e riduzione degli NO_x (NSR).

Per quel che riguarda il processo NH₃-SCR sono studiate zeoliti scambiate con ioni rame, con particolare attenzione alla struttura a pori piccoli chabazite (Cu-CHA, Figura 1) che mostra eccellente attività e stabilità alla disattivazione. L'attività di ricerca si basa prevalentemente sullo studio della natura (stato di ossidazione, struttura locale, distribuzione all'interno del reticolo) e reattività degli ioni rame utilizzando tecniche spettroscopiche in condizioni operando (UV-Vis, infrarosso, assorbimento di raggi X con luce di sincrotrone), con il supporto del calcolo teorico (DFT) e di dati sull'attività catalitica, al fine di definire relazioni struttura-proprietà ed evidenziare i parametri necessari all'ottimizzazione del catalizzatore.

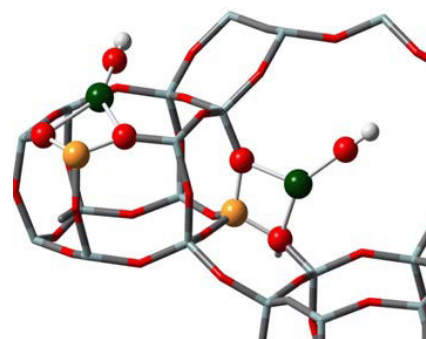


Figura 1. Cavità di zeolite CHA con ioni Cu(OH)⁺ come controioni.

I catalizzatori NSR sono generalmente costituiti da platino e da un metallo alcalino o alcalino-terroso (presente come ossido) supportati su una γ -allumina ad elevata area superficiale. L'attività del catalizzatore si esplica in due stadi (Figura 2): (i) durante il normale funzionamento del motore (fase magra), il catalizzatore accumula gli NO_x come nitrati sulla superficie dell'ossido del metallo alcalino o alcalino terroso; (ii) per ripristinare la capacità di accumulo, si passa ad una breve fase ricca per mezzo dell'immissione di un pulso di carburante che riduce gli NO_x accumulati ad N₂ grazie all'intervento catalitico del platino. Per mettere in luce i cammini di reazione e le proprietà del sistema, sono stati condotti studi combinati per caratterizzare sia la fase gas con misure in microreattore, sia la natura delle specie adsorbite mediante spettroscopia IR in situ ed in condizioni operando.

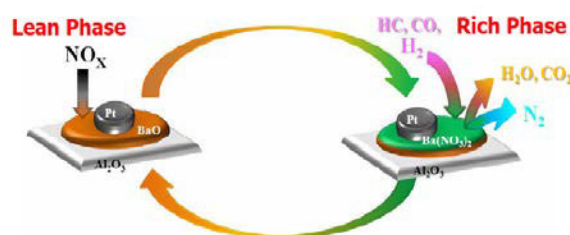


Figure 2. Ciclo di funzionamento di un catalizzatore NSR.

Questa attività costituisce una parte significativa del Dottorato di Ricerca di C. Negri

Collaborazioni: SCR: Haldor Topsøe A/S, Denmark, Umicore Denmark ApS

(gloria.berlier@unito.it; sara.morandi@unito.it; silvia.bordiga@unito.it)

RAME E FERRO COME DETERMINANTI DI TOSSICITA' DELLE POLVERI DERIVATE DA COMBUSTIONE

O. Abollino, S. Buoso, M.Malandrino, I. Fenoglio

È noto come l'esposizione a particolato atmosferico (PM), ed in particolare alla frazione più fine ("polveri sottili") sia correlata ad una esacerbazione di patologie polmonari e cardiovascolari quali asma e infarto. Recentemente, è stata evidenziata una correlazione con l'insorgenza di cancro polmonare. Il particolato atmosferico è tipicamente costituito da particelle carboniose derivate dai processi di combustione, a cui sono adsorbite specie diverse contenenti zolfo, azoto, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e metalli di transizione. La composizione è estremamente variabile e dipende sia dalla sorgente primaria che dalle trasformazioni secondarie che avvengono durante la permanenza delle particelle nell'atmosfera. Gli IPA e i metalli di transizione sono specie redox attive, in grado di generare radicali liberi e altre specie ossigenate reattive (ROS) a loro volta in grado di indurre infiammazione e morte cellulare. Si ritiene in particolare che i metalli esercitino un ruolo chiave nella tossicità del particolato atmosferico. Tuttavia non è ancora stata dimostrata una correlazione netta tra tipo di metallo e patogenicità del particolato.

Nei nostri laboratori stiamo lavorando per generare delle polveri modello, con proprietà definite, utilizzabili per coprire questa mancanza di conoscenza. Un set di nanoparticelle carboniose, di dimensione definita sono state sintetizzate e caricate con quantità note di ioni rame e ferro. La loro capacità di generare ROS è stata studiata tramite spettroscopia paramagnetica elettronica (EPR) e la quantità di metalli determinata tramite ICP-AE. Infine, la tossicità di queste particelle è stata determinata verso modelli di macrofagi e cellule epiteliali polmonari in confronto con analoghe quantità di ioni in soluzione.

I risultati indicano la presenza di rame induca generazione di ROS e al contempo tossicità verso le cellule polmonari. Questo metallo pertanto può essere considerato come un indice di pericolosità delle polveri derivate dai processi di combustione.

Questo studio è stato condotto in collaborazione con i Dott. Roel P.F. Schins e Catrin Albrecht, IUF – Leibniz Research Institute for Environmental Medicine, Dusseldorf, Germania.

Inoltre, questa ricerca fa parte delle attività svolte nell'ambito della Tesi di Laurea di I. Tacu, della Tesi di Dottorato di I. Kokalari, e dell'assegno di ricerca di cui fruisce A. Marucco.

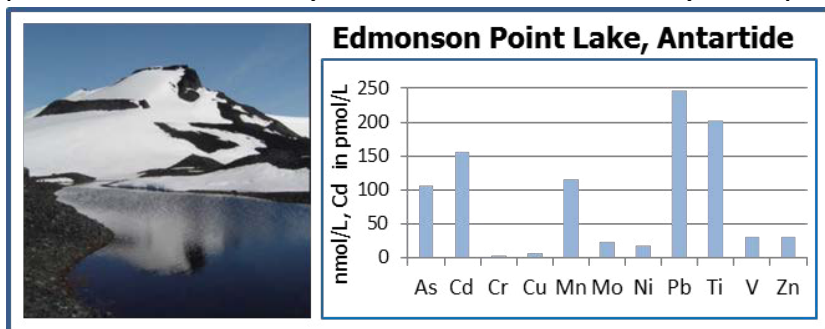


QUALITÀ DELL'ARIA E DELLE ACQUE IN ZONE URBANE E REMOTE

M. Malandrino, E. Prenesti, S. Berto, O. Abollino

La qualità dell'aria e delle acque del Pianeta è fortemente legata alla loro composizione chimica. Elevate concentrazioni di sostanze potenzialmente tossiche di origine naturale (eruzioni vulcaniche...) o antropica (attività industriali, agricole...) possono causare danni all'ambiente ed alla salute umana. Il gruppo MEDESP da anni conduce studi in campo ambientale, con particolare riferimento alla determinazione di metalli (es. piombo, cadmio, mercurio) ed arsenico nel particolato atmosferico e nelle acque naturali. Recentemente si è iniziato lo studio di residui di farmaci: la loro concentrazione nelle acque di scarico è solo parzialmente ridotta dagli impianti di trattamento, il che ne causa l'immissione nelle acque superficiali con gravi rischi per l'ambiente e per l'uomo. Il gruppo MEDESP ha preso in considerazione sia zone antropizzate del Piemonte, sia zone remote, in particolare Artide e Antartide; le regioni polari, essendo meno esposte all'influenza dell'uomo, permettono di studiare i processi naturali delle sostanze e di identificare i loro livelli di base. Inoltre, è importante effettuare un monitoraggio per rilevare contaminazioni presenti o future di origine locale o globale (trasporto di inquinanti dall'atmosfera).

Per quanto riguarda la qualità dell'aria, è stata studiata la frazione PM10 del particolato atmosferico prelevato in Piemonte (in collaborazione con l'ARPA) e a Ny Ålesund, in Artide. Queste particelle,



facilmente inalate, sono un veicolo di sostanze potenzialmente tossiche per l'organismo. Sono state identificate le principali sorgenti di metalli e, per l'Artide, le dinamiche dei processi di trasporto a breve e lungo raggio.

Per quanto riguarda il comparto acqua, il gruppo MEDESP si occupa da lungo tempo di studiare i cicli biogeochimici degli elementi in alcuni laghi situati sulle coste dell'Antartide. Lo studio di questi laghi è di grande interesse per la comunità scientifica internazionale, perché considerati indicatori del riscaldamento globale, in quanto la loro composizione risente fortemente dei cambiamenti climatici. Inoltre sono state effettuate analisi in campo di acque di fiume in Piemonte con metodi elettrochimici.

Per quanto riguarda i residui di farmaci, sono stati sviluppati sensori elettrochimici basati su elettrodi di carbone vetroso funzionalizzati, con specifiche capacità di riconoscimento delle molecole di interesse, quali il paracetamolo.

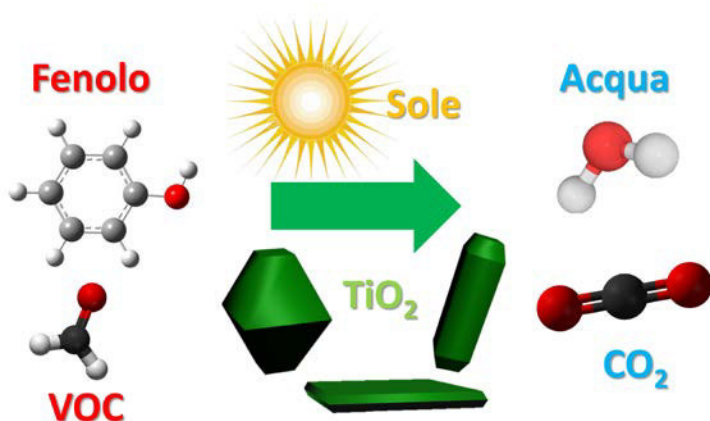
I risultati delle ricerche descritte, oltre a contribuire alle conoscenze scientifiche sull'ambiente, possono essere utili a enti locali per attività di controllo e regolamentazione e alle realtà produttive per la scelta di materie prime e processi di lavorazione.

(mery.malandrino@unito.it; enrico.prenesti@unito.it; silvia.berto@unito.it; ornella.abollino@unito.it)

PROCESSI MOLECOLARI ALLA SUPERFICIE DI FOTOCATALIZZATORI PER L'ABBATTIMENTO DI INQUINANTI DI ARIA E ACQUA

G. Martra, D. Scarano, G. Spoto

Nel corso dell'ultimo secolo la rapida espansione demografica e il parallelo imponente aumento delle emissioni inquinanti associate ai processi industriali e alla mobilità di massa stanno ponendo seri problemi per la salute umana e per l'equilibrio ambientale del pianeta Terra. Da qui scaturisce l'impellente necessità di sviluppare processi efficienti e sostenibili per la rimozione degli inquinanti dall'aria e dalle acque.



Il Dipartimento di Chimica è attivo nello studio di materiali che possano catturare la luce del Sole e sfruttarne l'energia per trasformare sostanze inquinanti pericolose in composti innocui, quali acqua e anidride carbonica, tramite processi fotocatalitici. Recenti indagini si sono concentrate in particolare sullo studio delle proprietà superficiali di nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2) con forma e dimensioni opportunamente ottimizzate per abbattere specifici

inquinanti, sviluppate nell'ambito del progetto FP7 EU SetNanoMetro (<http://www.metecnetwork.eu/setnanometro/>). Le principali reazioni studiate sono state la degradazione di fenolo (molecola modello per lo studio della fotossidazione di inquinanti delle acque) [1] e l'abbattimento degli NO_x (rilasciati in aria durante la combustione dai motori delle auto) e dei composti organici volatili (VOC). Un'ulteriore linea di ricerca è stata dedicata allo sviluppo di materiali ibridi contenenti TiO_2 e materiali colorati (MoS_2) per assorbire più efficacemente la porzione visibile dello spettro solare e aumentare l'efficienza dei sistemi fotocatalitici [2].

[1] L. Mino, A.M. Rossi, G. Spoto, A. Zecchina, G. Martra, *Appl. Catal. B: Environmental*, 196 (2016) 135

[2] S. Cravanzola, M. Sarro, F. Cesano, P. Calza, D. Scarano, *Nanomaterials*, 8 (2018) 207

TECNICHE AVANZATE DI TRATTAMENTO ACQUE

D. Fabbri, M. Bruzzoniti, P. Calza, V. Maurino, M. Minella, F. Sordello, D. Vione, C. Minero

Secondo le recenti stime fornite dalle Nazioni Unite, si prevede che nel 2050 la popolazione mondiale raggiungerà la soglia dei 9.6 miliardi di abitanti. Se il consumo pro capite di acqua si manterrà ai livelli attuali ($2 \text{ m}^3/\text{g}$), il totale dei consumi stimati sarà di $7000 \text{ Km}^3/\text{anno}$, a fronte di un flusso di acque dolci superficiali geograficamente e temporalmente disponibili di $12000 \text{ km}^3/\text{anno}$. L'appropriazione antropica dei flussi idrologici supererà il 50%, con conseguente ulteriore incremento della produzione di acqua reflue e della pressione antropica sugli ecosistemi acquatici. In questi anni



il controllo della qualità dell'acqua disponibile, la gestione integrata delle risorse idriche e le scelte tecnologiche per il trattamento delle acque reflue rappresentano, di conseguenza, alcune tra le sfide più importanti da affrontare per uno sviluppo sostenibile. In questo quadro generale la chimica svolge un duplice ruolo: in primo luogo fornisce competenze e strumentazioni sempre più sensibili e precise per il monitoraggio ambientale delle specie di origine antropica (inquinanti maggioritari, in traccia o ultra-traccia), in secondo luogo, sviluppa tecnologie, processi e materiali

innovativi in grado di promuovere la rimozione di inquinanti da matrici acquose (acque superficiali e reflue). L'attività di ricerca del Gruppo CEA (Chimica per l'Energia e l'Ambiente) e del Dipartimento di Chimica in questo ambito è stata premiata mediante il finanziamento di progetti a livello nazionale ed internazionale.

AQUALITY. E' un progetto H2020-MSCA-ITN-2017 che ha arruolato 15 ricercatori (ESR) provenienti da tutto il mondo, per condurre studi multidisciplinari al fine di sviluppare tecnologie ibride innovative per la rimozione di contaminanti organici emergenti (CECs), potenzialmente pericolosi sull'ambiente o sull'uomo.

PROJECT Ô. E' un progetto H2020-IND-CE-2016-17 che svilupperà approcci e tecnologie per l'uso integrato e simbiotico dell'acqua in un'area specifica, unendo le esigenze di diversi utenti e produttori di acque reflue, coinvolgendo enti normativi, fornitori di servizi, società civile, industria e agricoltura.

ABATEPHARM. E' un progetto finanziato dalla Compagnia di San Paolo allo scopo di studiare metodi avanzati per l'abbattimento degli antibiotici a specifico uso ospedaliero. Queste sostanze sono refrattarie alla degradazione microbica e, se rilasciate nell'ambiente, possono favorire le condizioni per lo sviluppo di ceppi batterici antibiotico-resistenti.

HAATO. E' un progetto finanziato da SMAT allo scopo di sviluppare un metodo d'analisi dei sottoprodotti dei processi di potabilizzazione, che saranno inclusi dalla Direttiva europea tra i nuovi inquinanti da monitorare. Il metodo è attualmente impiegato in una campagna di monitoraggio nelle acque captate, trattate e distribuite da SMAT.

(deborafabbri@unito.it; mariaconchetta.bruzzoniti@unito.it; paolacalza@unito.it;
valtermaurino@unito.it; marco.minella@unito.it; fabrizio.sordello@unito.it
davide.vione@unito.it; claudio.minero@unito.it)

NUOVI STRUMENTI E PROCEDURE ANALITICHE PER LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO LEGATO ALL'ESPOSIZIONE ALL'AMIANTO IN CONTESTI NATURALI

M. Tomatis, M.C. Valsania, F. Turci

La gestione della presenza di amianto naturale (naturally occurring asbestos, NOA) durante la costruzione di grandi infrastrutture rappresenta un problema ancora parzialmente inesplorato seppur molto comune nell'area alpina nord-occidentale e nell'Appennino settentrionale. La mobilitazione di ingenti quantità di terre e rocce da scavo richiede una valutazione del rischio geologico approfondita al fine di assicurare le misure di sicurezza a protezione dell'ambiente e dei lavoratori opportune. Inoltre, lo stoccaggio e lo smaltimento di rocce e suoli inquinati da amianto prevedono elevati costi che devono essere stimati con precisione nella fase progettuale. Un'appropriate valutazione del rischio legato alla presenza di amianto richiede un modello geologico rappresentativo della possibile presenza di NOA, per il quale è necessario definire una strategia di campionamento rappresentativa e un corretto approccio analitico. In corso d'opera, sono invece necessarie procedure che permettano la quantificazione dell'amianto in tempo reale. Purtroppo la complessità della matrice naturale e una scarsa chiarezza nella definizione stessa di NOA rendono ad oggi i regolamenti EHS relativi alla presenza di amianto inefficaci o difficilmente applicabili in contesti naturali.

Per superare tali difficoltà, questo lavoro descrive gli elementi fondamentali necessari per ottenere un'analisi accurata del rischio legato alla presenza di NOA. La quantificazione dell'amianto in campioni massivi di rocca richiede che svariati criteri siano definiti in modo certo, tra questi si è proposta una definizione univoca di fibra, una particolare attenzione è stata dedicata alla caratterizzazione sistematica dell'aspetto delle fibre di amianto utilizzando la microscopia elettronica, valutando caso per caso le fibre di difficile interpretazione, come i fasci di fibre non separate o le nanofibre con diametro sub-micrometrico. Si è evidenziata la necessità di migliorare la determinazione quantitativa dei NOA con approcci statisticamente più robusti, come l'analisi microscopica automatica in grado di migliorare accuratezza e riproducibilità. Questo approccio ha permesso di proporre un nuovo metodo per l'analisi dei NOA [1].

Le conclusioni di questo studio, svolto in collaborazione con C. Avataneo (Gi-RES SrL – Geological Risk Analysis), F. Piana (CNR-IGG, UO Torino), R. Compagnoni (Centro "G. Scansetti" e DST – UniTO), contengono le linee guida per l'analisi quantitativa di materiali naturali contenenti amianto, offrendo per la prima volta una soluzione integrata per la valutazione del rischio geologico legato ai NOA. Le linee guida proposte permetteranno una più efficace valutazione del rischio ed un conseguente aumento della protezione dell'ambiente e dei lavoratori in contesti naturali interessati dalla presenza di amianto.

[1] Cossio, R., Albonico, C., Zanella, A., Fraterrigo-Garofalo, S., Avataneo, C., Compagnoni, R. & Turci, F. Innovative unattended SEM-EDS analysis for asbestos fiber quantification, *Talanta*, accepted for publication.

(m.tomatis@unito.it; mariacarmen.valsania@unito.it; francesco.turci@unito.it)

LUCE VISIBILE UN REAGENTE GRATUITO E ILLIMITATO NELLA PRODUZIONE DI “CHEMICALS” AD ALTO VALORE AGGIUNTO

A. Deagostino, E. Diana, G. Ghigo, V. Maurino

“E se giungerà in un lontano avvenire il momento in cui il carbone fossile sarà esaurito, non per questo la civiltà avrà fine: ché la vita e la civiltà dureranno finché splende il sole! E se alla civiltà del carbone, nera e nervosa dell'epoca nostra dovesse far seguito una civiltà più tranquilla basata sull'uso della energia solare non sarebbe male per il progresso e la felicità umana”. Con queste parole, il grande chimico Giacomo Ciamician concludeva nel 1912 la sua conferenza dal titolo “The Photochemistry of the Future”. Il ruolo della luce solare come fonte gratuita ed illimitata di energia costituisce ancora oggi una sfida per i chimici. In sintesi chimica, la luce promuove dei cammini che sono spesso complementari a quelli effettuati in condizioni termiche, essa può generare specie altamente reattive con un alto grado di controllo e infine può essere applicata a strategie sintetiche già esistenti evitando l'uso di reagenti tossici e/o pericolosi in condizioni molto blande. Normalmente tutto ciò viene realizzato attraverso fotosensibilizzatori (figura 1) [1], molecole in grado di interagire

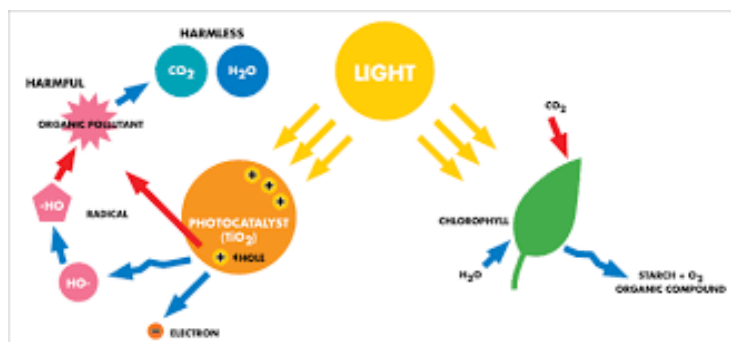


Figura 1

con la luce generando specie ad alta energia in grado di catalizzare le reazioni chimiche. Il nostro progetto nasce dalla collaborazione di più gruppi all'interno del dipartimento e ha come scopo l'uso della luce visibile per scopi sintetici unendo le competenze in sintesi organica e inorganica a quelle di fotocatalisi presenti nel dipartimento. Ciò ha portato recentemente alla pubblicazione di una nuova strategia per la sintesi di sulfoni allilici, intermedi molto utili, soprattutto nell'industria farmaceutica (figura 2) [2].

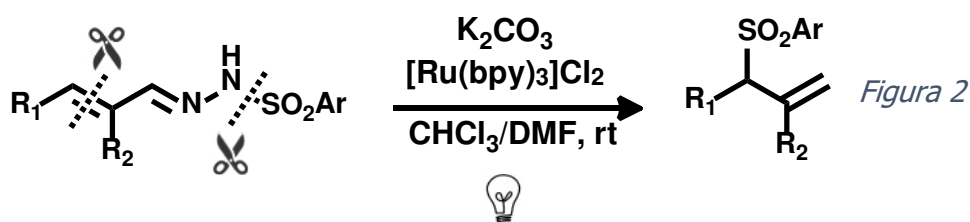


Figura 2

[1] Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J., Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nat. Chem.* **2010**, 2 (7), 527-532.

[2] Parisotto, S.; Garreffa, G.; Canepa, C.; Diana, E.; Pellegrino, F.; Priola, E.; Prandi, C.; Maurino, V.; Deagostino, A., Visible-Light-Driven Photocatalytic Transformation of α,β -Unsaturated-N-Tosylhydrazones: A Novel Route to Allylic Sulfones. *ChemPhotoChem* **2017**, 1 (2), 56-59.

(annamaria.deagostino@unito.it; eliano.diana@unito.it; giovanni.ghigo@unito.it; valter.maurino@unito.it)

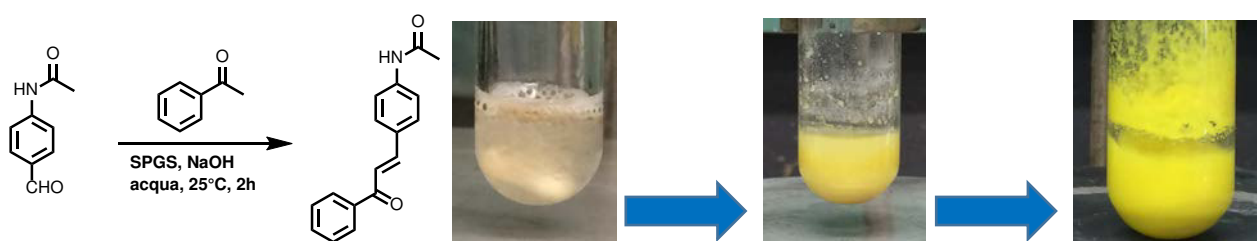
ACQUA: SOLVENTE PER REAZIONI E APPLICAZIONI TECNOLOGICHE

P. Quagliotto, N. Barbero, C. Barolo, R. Buscaino, G. Viscardi

La Chimica Verde si basa su 12 principi che tendono verso un unico obiettivo: la riduzione di consumi di sostanze chimiche, di energia, della pericolosità e dei rifiuti [1]. La maggior parte dei processi chimici e delle applicazioni non è in grado di soddisfare appieno tutti i 12 principi, tuttavia si tratta di una situazione "ideale" cui tendere per migliorare i processi di laboratorio ed industriali e renderli ecosostenibili.

Tra le varie opportunità da cogliere in questo senso, risulta particolarmente attraente sostituire i solventi organici con l'acqua in presenza di tensioattivo. I solventi organici sono noti come sostanze spesso tossiche, maleodoranti, infiammabili, talvolta esplosive. Oltre agli aspetti concernenti la sicurezza, dal momento che il solvente costituisce gran parte della massa posta a reagire, l'energia spesa per il riscaldamento della soluzione si traduce in gran parte in riscaldamento del solvente.

Recentemente, l'utilizzo di tensioattivi basati su sostanze naturali ha consentito di trasferire in solvente acquoso molte reazioni organiche [2]. La sostituzione dei solventi organici con l'acqua sta trasformando la sintesi organica in un'attività decisamente più green ed ecosostenibile, con sostanziale riduzione dei rischi e della quantità di reflui. La quantità di sostanza che è spesso possibile disciogliere in una soluzione di questi tensioattivi è molto elevata, circa 1 mmole per millilitro. Ciò permette di far reagire quantità notevoli di sostanze disciolte in una limitata quantità di solvente. Spesso, oltre ai già citati vantaggi, una volta separato il prodotto, è possibile riutilizzare la soluzione esausta per effettuare un'ulteriore reazione, per diverse volte. Molte reazioni sono state modificate per poter essere condotte in acqua, spesso con eccellenti risultati [2, 3]. Negli ultimi anni sono state messe a punto reazioni molto complesse, utili per preparare composti ad elevato valore tecnologico.



Esempio di condensazione aldolica: 0 min

30 min

2h (fine reazione)

L'acqua può essere inoltre utilizzata come solvente per il mediatore redox richiesto in sistemi fotovoltaici innovativi ed ecosostenibili, come le celle solari sensibilizzate a colorante (DSC).

Queste attività sono anche parte del programma dell'assegno di ricerca fruito da S. Galliano.

[1] Anastas PT, Warner J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998.

[2] B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* (2017), *82*, 2806-2816.

[3] P. Quagliotto, N. Barbero, C. Barolo, R. Buscaino, P. Carfora, S. Prosperini, G. Viscardi *Dyes and Pigments* (2017), *137*, 468-479.

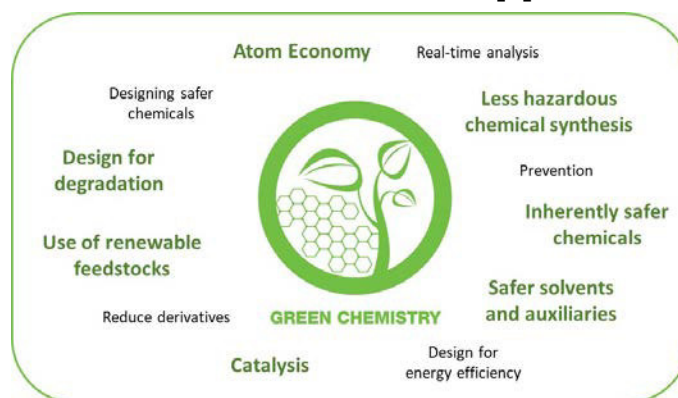
(pierluigi.quagliotto@unito.it; nadia.barbero@unito.it, claudia.barolo@unito.it, guido.viscardi@unito.it)

METODOLOGIE NON CONVENZIONALI PER APPLICAZIONI SINTETICHE SOSTENIBILI

M. Barbero, M. Blangetti, S. Dughera, C. Prandi

Tra i 12 principi della green chemistry, che definiscono i criteri per lo sviluppo di processi sostenibili, i temi del superamento dei solventi organici tradizionali e dell'uso di catalizzatori, meglio ancora se riutilizzabili, sono di grande importanza. Recentemente una nuova classe di solventi, i DES (deep eutectic solvents), è emersa come alternativa ai composti organici volatili (VOC) in svariati campi di applicazione [1]. Questa nuova classe di solventi ha trovato applicazione in chimica organica come mezzi di reazione, con vantaggi dal punto di vista della sostenibilità e della reattività [2].

I reattivi di Grignard e organolitio sono reagenti straordinariamente versatili in sintesi organica, tuttavia richiedono l'uso di solventi organici aprotici, condizioni rigorosamente anidre e basse temperature per via della loro sensibilità all'aria e all'umidità [3]. All'interno di questo contesto, il lavoro del nostro gruppo di ricerca è attualmente focalizzato sull'uso di reagenti organometallici del blocco s utilizzando DES come mezzo di reazione protico, all'aria e a temperatura ambiente. In particolare, viene studiata la sintesi di chetoni a partire da ammidi di diverso tipo.



La reazione di Nazarov è una reazione di elettrociclizzazione che è stata ed è tuttora comunemente utilizzata per la costruzione di strutture molecolari complesse. La reazione avviene in condizioni di catalisi acida di Brønsted o di Lewis [4]. Appare quindi interessante la possibilità di effettuare questa reazione impiegando come solvente un DES di cui una delle componenti sia un acido. In questo modo, il solvente svolge non solo la funzione di mezzo di reazione sostenibile, ma interviene attivamente agendo da catalizzatore. A questo proposito, è importante sottolineare che lo sviluppo di processi catalitici efficienti e sostenibili è uno dei principali obiettivi strategici della *green chemistry*. Nell'ambito della progettazione e dell'utilizzo di catalizzatori innovativi, abbiamo proposto l'impiego della *o*-benzendisolfonimmide, un forte acido di Brønsted in grado di catalizzare vantaggiosamente numerose reazioni organiche, sia in condizioni di catalisi omogenea che di catalisi eterogenea, se opportunamente ancorato ad un supporto siliceo. È un solido stabile e conservabile a lungo, non tossico, non corrosivo e non volatile e grazie alla sua completa solubilità in acqua viene recuperato totalmente al termine delle reazioni; viene riutilizzato con successo sino a 10 cicli catalitici consecutivi. Particolarmente interessanti sono alcuni suoi derivati chirali che permettono di conseguire un'ottima diastereo ed enantioselettività in reazioni MCR (multicomponent reactions) [5].

Queste ricerche sono anche oggetto del Dottorato di S. Nejrotti e del lavoro di ricerca di S. Ghinato.

[1] *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108.

[2] *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 612.

[3] *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*, Patai Series, Wiley, Chichester **2008**.

[4] *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1531.

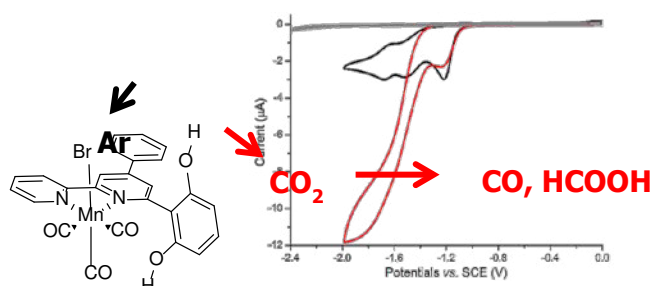
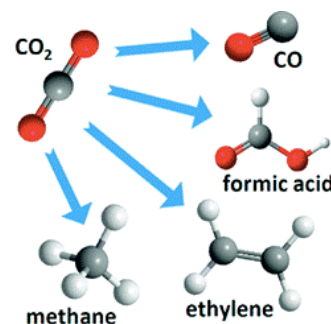
[5] *Green Chemistry* **2017**, *19*, 1529.

(margherita.barbero@unito.it, marco.blangetti@unito.it, stefano.dughera@unito.it, cristina.prandi@unito.it)

RIDUZIONE ELETTROCATALITICA DELLA CO₂ MEDIATA DA COMPLESSI DI METALLI DI TRANSIZIONE

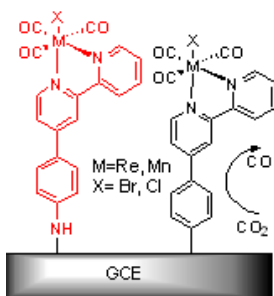
C. Nervi, R. Gobetto

Sin dalla prima rivoluzione industriale la concentrazione atmosferica della CO₂ è cresciuta da 200 ppm fino a superare i 410 ppm, con effetti e conseguenze rilevanti sul riscaldamento globale e sull'ambiente. Possibili soluzioni a questo problema possono essere fornite dalla cattura e dell'immagazzinamento della CO₂ che però comporta soltanto uno spostamento della CO₂ dall'atmosfera in un altro ambiente. Una soluzione a lungo termine è certamente costituita dall'utilizzo e conversione della CO₂ a molecole che possano essere usate come combustibili (HCOOH, CH₃OH, CH₄) o che siano direttamente coinvolte nei processi di sintesi dei combustibili (CO), in modo da instaurare un ciclo energetico basato sul carbonio alimentato da energia solare. La CO₂ è una molecola termodinamicamente molto stabile, e la sua difficile conversione può avvenire tramite processi fotocatalitici, elettrocatalitici e di idrogenazione. L'approccio elettrocatalitico può essere di tipo omogeneo o eterogeneo. L'approccio **omogeneo** ha come vantaggio la possibilità di progettazione molecolare del catalizzatore, in cui sia la scelta del legante che del metallo possono avere ruoli fondamentali. Un esempio di catalizzatore redox attivo e selettivo nella conversione da CO₂ a CO e HCOOH è il Mn^I(pdbpy)(CO)₃Br, di cui è riportata la caratterizzazione voltammetrica in cui si evince la presenza di catalisi in presenza di CO₂ [1].



L'approccio **eterogeneo** ha il vantaggio di ancorare tramite legami chimici forti il catalizzatore (molecolare) alla superficie dell'elettrodo, che diventa quindi essa stessa il catalizzatore. Si hanno quindi doppi vantaggi della progettazione molecolare tipica della catalisi omogenea e delle caratteristiche tipiche della catalisi eterogenea. Questo approccio ibrido elettrocatalitico eterogeneo

presenta una serie di potenziali vantaggi, quali la necessità di impiegare piccole quantità di catalizzatore, l'eliminazione dei problemi di solubilità, una maggiore stabilità, ecc..., che porta all'incremento dei TON. Inoltre in un sistema eterogeneo, il trasferimento elettronico è più efficiente [2], in quanto si elimina la necessità del trasporto eterogeneo degli elettroni dalla superficie dell'elettrodo al catalizzatore presente in soluzione.



Queste ricerche sono anche oggetto del Dottorato di L. Rotundo e della borsa di studio di R. Rocca

[1] C. Nervi, R. Gobetto et al., *Chemistry-Eur.J.*, **2017**, 23, 4782-4793

[2] C.Sun, L. Rotundo, C. Garino, C. Nervi, R. Gobetto et al., *ChemPysChem*, **2017**, 18, 3219-32

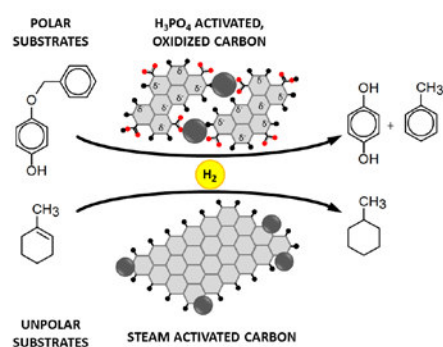
(carlo.nervi@unito.it; roberto.gobetto@unito.it)

CATALISI ETEROGENEA & “ATOM ECONOMY”

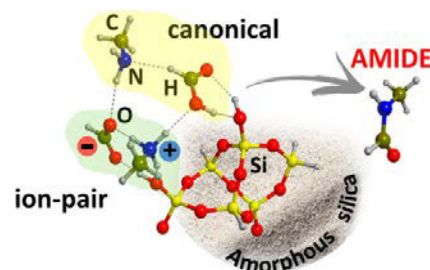
E. Groppo, G. Martra, G. Ricchiardi, P. Ugliengo

Una componente importante della sostenibilità dei processi chimici industriali è l'utilizzo della minor quantità possibile di reagenti e solventi per l'ottenimento dei prodotti desiderati. A questo riguardo, i catalizzatori eterogenei costituiscono un utile strumento di lavoro per perseguire elevate selettività, la drastica riduzione del numero di passaggi, il reimpiego di molecole da materiali sintetici altrimenti non più fruibili. Al raggiungimento di questi obiettivi contribuiscono anche le attività di ricerca dei gruppi *Surfin* (approccio sperimentale) e *TEO* (approccio modellistico) del Dipartimento di Chimica di UniTO (<http://www.chimica.unito.it/do/gruppi.pl/Tree>), dedicati alla comprensione delle relazioni tra proprietà di superficie di nanocatalizzatori eterogenei ed i meccanismi degli eventi molecolari che si svolgono sulla superficie stessa, uno dei tasselli fondamentali per l'ottimizzazione di un processo catalitico. Tra altri, gli ambiti applicativi di interesse negli ultimi anni sono:

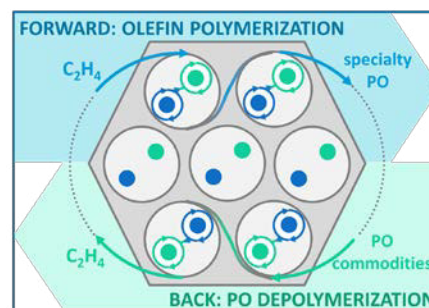
a) l'idrogenazione selettiva di substrati organici con diversa polarità, tramite la messa a punto di nuovi catalizzatori costituiti da nanoparticelle di Pt o Pd supportate su ossidi o carbone



b) la sintesi “solvent free” di ammidi e peptidi per reazione diretta tra acidi carbossilici e ammine, o tra aminoacidi, non attivati, che vedono come fasi cataliticamente attivi nanomateriali ossidici non strategici, come silice e titania



c) la depolimerizzazione di poliolefine, per ottenere monomeri reimpiegabili, attraverso lo sviluppo di catalizzatori bi-funzionali (acido-metallo) dove due tipologie di siti cooperano all'interno di una struttura porosa.



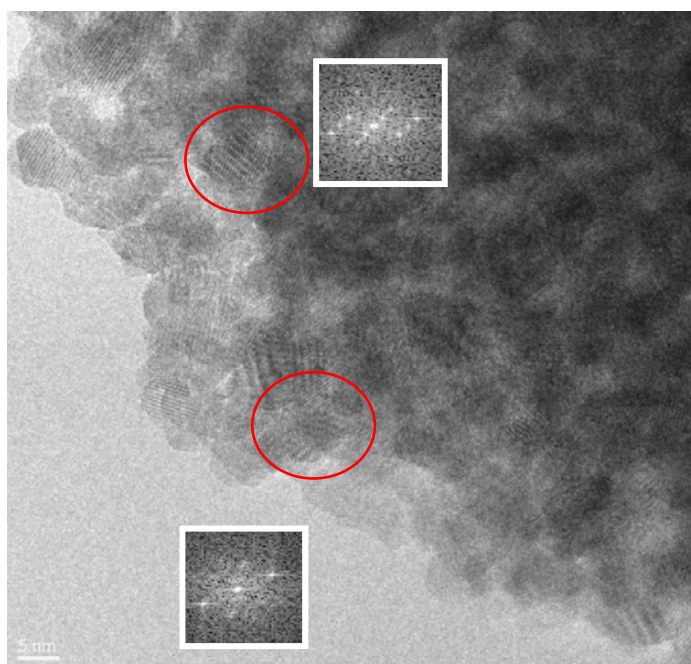
(elena.groppo@unito.it, gianmario.martra@unito.it, gabriele.ricchiardi@unito.it, piero.ugliengo@unito.it)

CATALIZZATORI SOLIDI ACIDI PER LA VALORIZZAZIONE DELLE BIOMASSE LIGNO-CELLULOSICHE

G. Cerrato, E. Bonometti, E. Diana, L. Operti

Il diossido di zirconio, o zirconia (ZrO_2), è stato ampiamente utilizzato per molte applicazioni tecnologiche, a causa delle sue interessanti proprietà fisiche e chimiche [1]. La sua sintesi assistita da microonde può aiutare a superare gli svantaggi delle comuni tecniche di sintesi riducendo i tempi di reazione, migliorando la resa e guidando la preparazione di una fase metastabile a basse temperature, quale la fase tetragonale, riducendo pertanto i costi e l'impatto ambientale.

Ecco pertanto la procedura, rapida e "green" per ottenere la zirconia con questa metodologia: sintesi sol-gel assistita da microonde, seguita da calcinazione, anch'essa assistita da microonde. Il prodotto ottenuto è ZrO_2 in fase tetragonale [2], come confermato da diverse tecniche sperimentali di caratterizzazione. La morfologia è stata studiata mediante HR-TEM, che ha evidenziato piccole particelle sferiche con una distribuzione omogenea della forma e della dimensione (vedere figura).



La zirconia ha guadagnato interesse sia come catalizzatore tal quale sia qualora sia promosso con solfati e/o ioni metallici (Au, Ni, etc.), grazie alla sua stabilità termica, alla contemporanea presenza di siti acidi e basici di diversa forza ed alla sua stabilità in atmosfere ossidanti e riducenti. La zirconia può agire come catalizzatore di idrogenazione, mentre la zirconia promossa con solfati mostra un'elevata attività catalitica nelle reazioni di isomerizzazione e esterificazione degli alcani. Inoltre, la ZrO_2 è un interessante catalizzatore per reazioni legate alle biomasse, in particolare nella trasformazione, in vari passaggi, della stessa in prodotti di chimica fine e nella produzione di biodiesel.

Il presente lavoro rappresenta il tema principale della Tesi di Dottorato della dott.ssa Alessia Giordana.

[1] Joo, J.; Yu, T.; Kim, Y. W.; Park, H. M.; Wu, F.; Zhang J. Z.; Hyeon, T. J. *Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6553–6557.

[2]. Kitchen, H. J.; Vallance, S. R.; Kennedy, J. L.; Tapia-Ruiz, N.; Carassiti, L.; Harrison, A.; Whittaker, A. G.; Drysdale, T. D.; Kingman S. W.; Gregory, D. H. *Chem. Rev.* 2014, 114, 1170–1206.

(giuseppina.cerrato@unito.it; elisabetta.bonometti@unito.it; eliano.diana@unito.it;
lorenza.operti@unito.it)

I RIFIUTI ORGANICI COME FONTE DI MATERIE PRIME PER UNA SCIENZA DEI MATERIALI VERDE E CIRCOLARE

A. Bianco Prevot, P. Calza, D. Fabbri, E. Laurenti, M. C. Paganini, S. Tabasso, G. Magnacca

In seguito alla pubblicazione del DM 266/2016 sulla pratica del compostaggio di comunità, il compost è diventato un biomateriale ottenibile a costo molto basso dalle aziende che raccolgono residui organici urbani e sfalci di potature dalle municipalità. Tali aziende svolgono il lavoro di far maturare i residui in modo che i microorganismi aerobici possano trasformarli in sostanze umiche, fulviche e polisaccaridi utili tal quali come ammendanti di terreni agricoli.

Dal punto di vista del chimico, però, il compost rappresenta una fonte preziosa di materie prime visto che gli acidi umici e fulvici hanno proprietà tensioattive, interagiscono con la luce del sole per produrre sostanze utili nei processi di ossidazione avanzata, possono essere utilizzati come materiali complessanti e adsorbenti vista la presenza di molti gruppi funzionali polari e possono essere trasformati in carboni per semplice pirolisi ampliando i processi di adsorbimento anche ai substrati meno polari. Inoltre, questi composti possono essere utilizzati per la produzione di nuovi polimeri eco-compatibili, in cui parte del polimero di sintesi è stato sostituito da biopolimeri ottenuti da biomasse residuali. Il solo compito da svolgere è estrarre tali sostanze dall'intera matrice, ma i processi da utilizzare in questa procedura sono semplici e facilmente attuabili, dato che si tratta di trattamenti in soluzioni basiche e acide. In tale modo si raccolgono quelle che chiameremo Sostanze a Base Bio (BBS) che negli anni sono state utilizzate per la produzione di materiali avanzati dal punto di vista tecnologico a fronte di un valore commerciale estremamente limitato e di un vantaggio ambientale incommensurabile, visto il valore che si pone in questo modo alla raccolta differenziata dei rifiuti ed al loro riciclaggio.

Nella presentazione saranno descritti i materiali preparati negli ultimi anni con particolare attenzione alle applicazioni in campo ambientale riguardanti l'eliminazione degli inquinanti dalle matrici acquose.

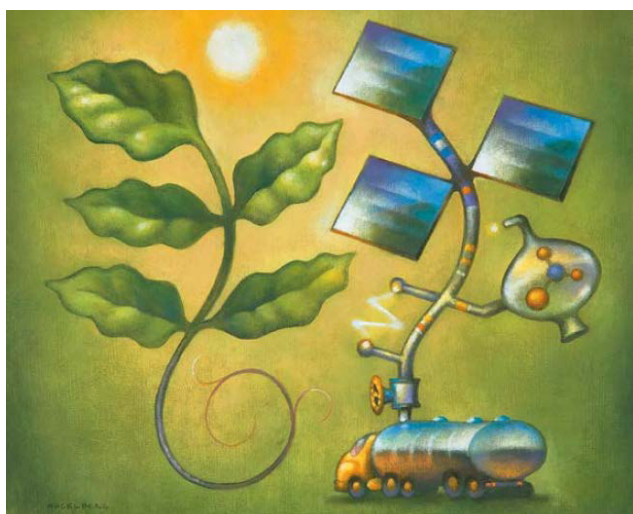


(alessandra.biancoprevot@unito.it; paola.calza@unito.it; debora.fabbri@unito.it;
enzo.laurenti@unito.it; mariacristina.paganini@unito.it; silvia.tabasso@unito.it;
giuliana.magnacca@unito.it)

FOTO-, ELETTRO-, E FOTOELETTROCATALISI PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO DALL'ACQUA

F. Sordello, P. Calza, D. Fabbri, V. Maurino, M. Minella, D. Vione, C. Minero

Al fine di ridurre e rendere sostenibile la domanda energetica, limitandone l'impatto ambientale e le emissioni di CO₂, è necessario sviluppare nuove tecnologie, e migliorare quelle esistenti. Senza un simile progresso tecnologico il costo di provvedimenti volti alla riduzione dell'inquinamento e delle emissioni di CO₂ richiederebbero lo stanziamento di risorse ingenti, che sarebbero così distolte da altre necessità, quali ad esempio la tutela della salute e del *welfare*, e, paradossalmente, anche dalla tutela dell'ambiente. Tuttavia le prospettive sono incoraggianti, perché sono molte le tecnologie concorrenti, sia per la produzione, sia per lo stoccaggio e il trasporto dell'energia.



In tal senso, l'idrogeno potrebbe rappresentare un vettore energetico importante in futuro, sebbene oggi sia prodotto prevalentemente impiegando combustibili fossili con tecnologie producenti CO₂. È tuttavia possibile evitare l'impiego di combustibili fossili, ottenendo l'idrogeno mediante *reforming* fotocatalitico di inquinanti (idrocarburi, fenoli, ma anche antibiotici, urea o ammoniaca) o biomasse. Gli stessi risultati possono essere ottenuti mediante elettrocatalisi: l'idrogeno è ottenuto per riduzione dell'acqua al catodo, mentre all'anodo avviene l'ossidazione di un inquinante o di una specie organica sacrificale.

È possibile produrre idrogeno, senza emissioni di CO₂, ossidando l'acqua, invece di un composto organico, ed è anche possibile usare la CO₂ come accettore finale di elettroni, per avere, rispettivamente, la scissione dell'acqua e la fotosintesi artificiale. Anche in questo caso la reazione può essere promossa solo dalla luce (*fotocatalisi*), solo da un potenziale esterno (*elettrocatalisi*), oppure dalla combinazione di entrambi (*fotoelettrocatalisi*). Qualunque sia l'approccio scelto, si profilano due importanti sfide scientifiche: lo sviluppo di catalizzatori e tecnologie per promuovere efficacemente l'ossidazione dell'acqua a ossigeno molecolare, e la riduzione della CO₂ per fissarla in un combustibile.

Il nostro gruppo è attivo:

1. nel *reforming* fotocatalitico di inquinanti per la produzione di idrogeno, studiando l'effetto della morfologia del catalizzatore e i meccanismi di reazione (*Appl Catal B* 2015, 163, 452);
2. nell'ossidazione elettrocatalitica di inquinanti (fenoli, antibiotici) con concomitante produzione di idrogeno, studiando diversi catalizzatori con l'obiettivo di applicarli in matrici complesse quali urina e acqua di mare;
3. nello sviluppo di catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua, dove un nuovo catalizzatore a base di ossidi di argento è stato accoppiato a un elettrodo di ematite per la produzione fotoelettrochimica di O₂ dall'acqua (*ACS Appl Mater Interfaces* 2017, 9, 23800).

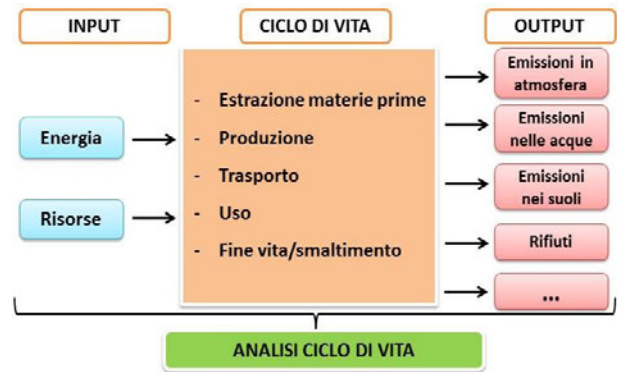
(fabrizio.sordello@unito.it; paola.calza@unito.it; debora.fabbri@unito.it; valter.maurino@unito.it; davide.vione@unito.it; claudio.minero@unito.it)

LIFE CYCLE ASSESSMENT:

UNO STRUMENTO PER LA VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI AMBIENTALI

P. Calza, A. Bianco Prevot, C. Barolo, M. Zanetti, G. Ricchiardi, P. Rizzi, M. Baricco

L'analisi del ciclo di vita (LCA) è uno strumento che permette di effettuare, attraverso una metodica rigorosa e standardizzata, una valutazione dell'impatto e delle prestazioni ambientali che un prodotto o un processo ha sull'ambiente. Tale valutazione si sta rivelando di sempre maggior interesse, in quanto permette di individuare e quantificare, in maniera oggettiva, quali siano gli impatti ambientali associati ad una specifica attività. Riuscire a determinare e pesare questi impatti consente di muovere un primo passo nel cammino verso lo sviluppo sostenibile.



Nell'ambito dello stoccaggio di energia, un confronto tecnico-economico tra sistemi di immagazzinamento di energia per applicazioni stazionarie (accumulo energia per un'abitazione), basati su celle a combustibile ad idrogeno (FC) e su batterie allo ione litio, è stato arricchito dallo studio di LCA. E' stato mostrato come, nonostante un maggior costo economico dovuto ad una tecnologia di nicchia, le celle a combustibile possano presentare carichi ambientali inferiori rispetto alle batterie al litio.

Un successivo lavoro ha visto il confronto di questi sistemi di accumulo di energia applicati ad un drone. L'analisi LCA ha messo in evidenza come, sia nel caso delle batterie che delle FC, gli impatti dovuti a tali tecnologie siano di entità inferiori rispetto a quelli generati dalle restanti componenti dei sistemi impiegati.

E' stato inoltre svolto uno studio per indagare le prestazioni ambientali di serbatoi per idrogeno. La valutazione è stata eseguita confrontando i serbatoi allo stato solido (oggetto di interesse negli anni più recenti) con dei "classici" serbatoi in fase gas (tipo III e IV). Dall'analisi è emerso come, considerando il processo di compressione, i serbatoi allo stato solido mostrino dei valori di emissione di gas serra e di consumo di energia primaria confrontabili con i serbatoi gassosi. Tuttavia, il consumo di risorse per i serbatoi allo stato solido è maggiore, ma tale evidenza potrebbe essere ridotta nel caso venisse preso in considerazione nella modellazione il fine vita dei materiali ed il loro riutilizzo/riciclo.

Un lavoro in corso di realizzazione si è posto l'intento di confrontare una serie di materiali utilizzabili per l'abbattimento di inquinanti nelle acque, attraverso una reazione foto-catalizzata. L'obiettivo finale è quello di determinare quale sia il materiale che comporti un processo degradativo di maggior efficienza. La valutazione dell'efficienza è ottenuta sia tenendo conto delle prestazioni di degradazione sia dell'impatto ambientale generato dall'intero processo, valutato tramite l'LCA.

Questa attività fa parte del programma del Dottorato di M. Costamagna, e coinvolge anche la Prof.ssa M. Manzoli del DSTF - UniTO

(paola.calza@unito.it, alessandra.biancoprevot@unito.it, claudia.barolo@unito.it,
marco.zanetti@unito.it, gabriele.ricchiardi@unito.it, paola.rizzi@unito.it, marcello.baricco@unito.it)



CHIMICA.EVENTI@UNITO.IT | 011 670 7592/8352
DIPARTIMENTO DI CHIMICA | VIA P. GIURIA, 7 - TORINO



CHIMICA
**PASSIONE
PERIODICA**

MAGGIO > DICEMBRE 2018

**AULA AVOGADRO
VIA P. GIURIA, 7
DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITA' DI TORINO**

**GLI EVENTI SONO GRATUITI
PER PARTECIPARE ISCRIVITI SU
WWW.CHIMICA-RICERCA.UNITO.IT
O SCANSIONA IL QR-CODE**

6 GIOVEDI' TEMATICI SULLA (NOSTRA) CHIMICA

3 MAG: SOCIETA'

**DIDATTICA, BENI CULTURALI, CHIMICA FORENSE
DAI LIBRI ALL'INDAGINE SUL CAMPO, IL CONTRIBUTO
DELLA CHIMICA ALLE SFIDE DELLA SOCIETA'**

7 GIU: BENESSERE

**SICUREZZA ALIMENTARE E SALUTE
TECNOLOGIE E STRUMENTI INNOVATIVI PER LA SALUTE
E LA SICUREZZA ALIMENTARE**

5 LUG: AMBIENTE

**CHIMICA VERDE, ECONOMIA CIRCOLARE
UN USO EFFICIENTE DELLE RISORSE PER MIGLIORARE
IL NOSTRO IMPATTO SUL PIANETA**

4 OTT: ENERGIA

**RINNOVABILE, PULITA, EFFICIENTE
NUOVI APPROCCI PER LA PRODUZIONE,
LA TRASFORMAZIONE E LO STOCCAGGIO DI ENERGIA**

8 NOV: BIG DATA

**MODELLI PREDITTIVI, SIMULAZIONE, ANALISI
L'USO DEI BIG DATA PER L'ANALISI CHIMICA
E LA SIMULAZIONE NUMERICA DI MOLECOLE E MATERIALI**

6 DIC: MATERIALI

**INDUSTRIA 4.0, SMART MATERIAL,
ADDITIVE MANUFACTURING
MATERIALI E TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LE SFIDE
PRODUTTIVE DELL'INDUSTRIA ITALIANA**

