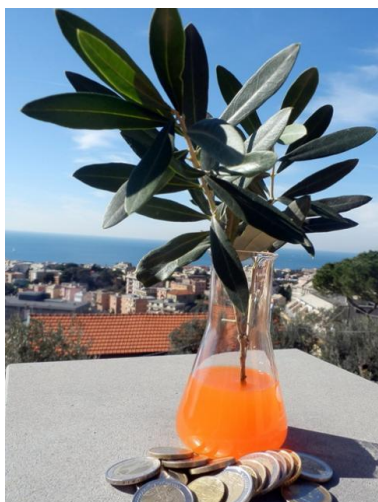




Bioeconomy Day

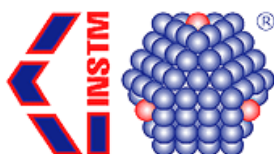


GIORNATA DELLA
BIOECONOMIA IN
LIGURIA

(BIOLIG 2020)

24 SETTEMBRE 2020

**ABSTRACT DEI CONTRIBUTI DEI
RICERCATORI DELL'UNIVERSITA' DI
GENOVA**



Valorizzazione di biomasse da destinare alla produzione di *chemicals*: tre esempi.

Antonio Comite,^a Gustavo Capannelli,^a

^a Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso, 31, 16146 GENOVA. E-mail: antonio.comite@unige.it

Di fronte alla crescente domanda energetica ed agli scenari per lo sfruttamento delle risorse fossili, la necessità di orientare le attività di produzione di energia verso lo sfruttamento di risorse rinnovabili è diventata sempre più impellente e giustificata anche da nuove prospettive economiche. In tale ottica negli ultimi anni si sta imponendo un approccio più organico rispetto al sistema di gestione delle risorse e dei rifiuti che ne scaturiscono, ovvero quello dell'Economia Circolare in cui i materiali vengono continuamente reintrodotti in un ciclo produttivo quando i prodotti raggiungono la fine del loro ciclo di vita.

Secondo tale approccio quindi ciò che oggi viene considerato uno scarto o un rifiuto in realtà è una risorsa per produrre non solo energia, ma soprattutto materie prime ed intermedie per la realizzazione di altri prodotti.

In questa presentazione verranno introdotte tre attività di ricerca e sviluppo in corso presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale su tre casi di studio di seguito riassunti brevemente.

- Valorizzazione delle biomasse ottenute dal trattamento delle acque reflue urbane. Le biomasse che si generano negli impianti di depurazione biologica sono una fonte composti a base di carbonio ed eteroatomi (azoto, fosforo, etc.). Le quantità generate in Italia ed Europa sono ingenti ed attualmente salvo la frazione che viene inviata alla digestione anaerobica per la produzione di biogas comportano dei costi. Per trattamento idrotermale delle biomasse è possibile rompere le strutture cellulari e rendere disponibili un ampio range di molecole per le separazioni e conversioni a composti chimici di interesse.
- Valorizzazione dei materiali lignocellulosici da destinare alla produzione di fine chemicals. Le biomasse lignocellulosiche hanno attratto l'interesse di numerosi ricercatori già da tempo. Le biomasse lignocellulosiche presenti nei rifiuti pur non essendo solo una frazione non principale del complesso dei rifiuti urbani costituiscono la tipologia di rifiuto lignocellulosico più critica e per cui occorre aumentare lo sforzo per valorizzarla. In questo ambito il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale è stato coinvolto con Ticass e Active Cells nel progetto H2020 Force per il pretrattamento delle biomasse lignocellulosiche finalizzato ad una conversione biotecnologica, ha un progetto POR FESR della Regione Liguria per un assegno di ricerca il frazionamento e conversione catalitica delle biomasse lignocellulosiche.
- Conversione di rifiuti lignocellulosici e di plastiche di rifiuto non riciclabili in additivi per combustibili e/o gas di sintesi. Le frazioni di rifiuto non direttamente riciclabili possono trattati con processi prossimi alle temperature di degradazione termica per maggiori rese nelle frazioni liquide e a temperature superiori per rese maggiori in gas di sintesi. Su tale tema sono in corso attività di ricerca nell'ambito di un progetto POR FESR della Regione Liguria con Italiana Coke e sono stati presentati diverse proposte progettuali sia in ambito nazionale che europeo.

La Combinazione di Bioplastiche e Grafite: Formulazioni *Green* di Rilevante Potenzialità

Orietta Monticelli,^a Alberto Fina,^b Laura Pastorino^c

^a Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso, 31, 16146 GENOVA. E-mail: orietta.monticelli@unige.it ^b Politecnico di Torino (sede di Alessandria), Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia, viale Teresa Michel, 5, 15121 ALESSANDRIA. ^c Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Informatica, Bioingegneria, Robotica e Ingegneria dei Sistemi, via Via All'Opera Pia, 13, 16145 GENOVA

Come riportato dall'*European Bioplastics*, con il termine bioplastica si intende un tipo di plastica che deriva, perlomeno in parte, da biomasse oppure è biodegradabile o, ancora, che possiede entrambe le caratteristiche. Chiaramente, le bioplastiche più promettenti sono proprio quelle che, come l'acido polilattico (PLA), sono prodotte da fonti rinnovabili, quali ad esempio culture, legno o rifiuti e sono, nel contempo, biodegradabili/compostabili. In generale, tali materiali possono giocare un ruolo fondamentale nella transizione da un'economia di tipo lineare ad una bioeconomia circolare. Ciononostante, un'analisi dettagliata deve considerare alcune problematiche legate soprattutto alle proprietà delle bioplastiche che, molto spesso, risultano inferiori rispetto a quelle delle plastiche tradizionali. Una strategia che può essere applicata, anche a livello industriale, per modificare le caratteristiche delle bioplastiche e ampliarne così i campi di utilizzo, consiste nell'additivazione di *filler/nanofiller* di natura "bio" come, per esempio, grafite/grafene. Nello sviluppo di tali formulazioni occorre tenere conto di diversi fattori quali l'applicazione di metodi di preparazione i) economici, ii) poco impattanti dal punto di vista ambientale, iii) facilmente scalabili, iv) capaci di promuovere la dispersione del *filler* all'interno della matrice polimerica v) senza modificare le proprietà intrinseche del materiale, soprattutto in termini di degradabilità. In questa presentazione, verranno illustrati alcuni esempi di sviluppo di formulazioni a base di PLA e grafite, ricerche che hanno considerato le problematiche sopra menzionate e che hanno avuto l'intento non solo di migliorare le caratteristiche del polimero ma anche quello di dischiuderne nuove funzionalità. In un primo lavoro, è stato dimostrato come l'applicazione di iniziatori sintetizzati *ad-hoc*, costituiti da una corta catena di PLA e portanti terminazioni di tipo pirenico, siano capaci di promuovere la dispersione della grafite nel materiale polimerico.¹ Tali molecole, utilizzate nella polimerizzazione per apertura di anello (ROP) della lattide, direttamente in estrusore attraverso un processo di estrusione reattiva (REX), garantiscono una interazione specifica con la superficie della grafite. Inoltre, applicando un iniziatore enantiomero rispetto alla matrice, è possibile ottenere un sistema stereocomplesso, cioè un polimero caratterizzato da una più elevata temperatura di fusione e velocità di cristallizzazione, rispetto ad un semplice PLA. E' rilevante sottolineare che, disperdendo opportunamente la grafite, il materiale ottenuto risulta caratterizzato da una buona conduzione termica ed elettrica.¹ Altri sistemi commercialmente disponibili, che si sono rilevati capaci di migliorare la dispersione della grafite all'interno di matrici polimeriche, sono molecole di tipo porfirinico.² L'applicazione di tali materiali, di natura "green", ha permesso di sviluppare film di PLA conduttori, caratterizzati da rilascio controllato di farmaci a seguito di stimolo elettrico.² Inoltre, sempre nello sviluppo di film a base di PLA, sono stati applicati i liquidi ionici che oltre promuovere la dispersione della grafite, risultano molecole a basso impatto e permettono quindi di mantenere il sistema di preparazione sostenibile.³

Un altro aspetto recentemente considerato è la modifica superficiale di sistemi polimerici quali film,⁴ particelle,⁵ nanofibre, al fine di migliorarne le caratteristiche, come permeabilità ai gas, resistenza alla degradazione, conduzione e crescita cellulare senza, tuttavia, compromettere le proprietà del *bulk*. Un esempio è rappresentato da un recente studio sull'applicazione della tecnica Layer-by-Layer a film di PLA.⁴ In particolare, il metodo ha permesso di depositare un *layer*, dello spessore modulabile da pochi nanometri ad alcuni micron e costituito da multistrati alternati di policationi e grafene ossido, caratterizzati da una rilevante adesione sulla superficie e capaci di migliorare le prestazioni del film polimerico in termini di riduzione alla permeabilità ai gas e elettrostaticità.

- 1) Fina, A.; Colonna, S.; Maddalena, L.; Tortello, M.; Monticelli, O., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2018**, *6*, 14340-14347.
- 2) Gardella, L.; Colonna, S.; Fina, A.; Monticelli, O., *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2016**, *8*, 24909-24917.
- 3) Gardella, L.; Furfaro, D.; Galimberti, M.; Monticelli, O., *Green Chemistry*, **2015**, *17*, 4082-4088.
- 4) Li, K.; Fina, A.; Marrè, D.; Carosio, F.; Monticelli, O., *Applied Surface Science*, **2020**, *522*, 146471.
- 5) Arnaldi, P.; Carosio, F.; Di Lisa, D.; Muzzi, L.; Monticelli, O.; Pastorino, L., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2020**, *196*, 111295.

Utilizzo di miscele ad alto contenuto di biocombustibile da oli alimentari esausti: aspetti tecnici ed ambientali

Giorgio Zamboni,^a Massimo Capobianco,^a

^a *Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Energetica, Gestionale e dei Trasporti (DIME), Università di Genova, via Montallegro, 1, 16145 Genova. E-mail: giorgio.zamboni@unige.it*

Sulla base di alcuni aspetti di carattere generale quali gli obiettivi europei per il 2030 concernenti la riduzione delle emissioni di gas serra e l'aumento del contributo delle fonti rinnovabili alla produzione di energia, la minore popolarità dei motori diesel (a fronte di oggettive difficoltà nella loro completa sostituzione nel medio termine, soprattutto nel settore dei trasporti) e l'influenza del biodiesel sulle emissioni di NO_x e PM, è stata progettata un'indagine sperimentale sull'utilizzo di biocombustibili in un motore diesel per autotrazione, installato al banco prova gestito dal gruppo di ricerca sui motori a combustione interna operante presso il DIME.

Gli obiettivi dello studio erano essenzialmente focalizzati su alcuni quesiti:

- quali sono gli effetti dell'utilizzo di miscele gasolio-metil esteri da oli alimentari esausti sulla combustione e l'efficienza di un motore automobilistico rappresentativo dello stato dell'arte?
- qual è l'influenza del biocombustibile sulle emissioni di NO_x, aspetto estremamente controverso in questo tipo di applicazione, tenendo conto della disponibilità di un sistema di iniezione del combustibile di tipo common rail e di un circuito di ricircolo dei gas di scarico (EGR)?
- quali sono le interazioni tra le miscele testate ed il sistema di controllo elettronico del propulsore?
- quali informazioni si possono ottenere dalla valutazione di numerosi parametri di combustione, derivati dalla misura dei diagrammi indicati di pressione?

L'estesa campagna di prove è stata quindi condotta su un motore diesel sovralimentato di cilindrata ridotta, per confrontare diverse miscele tra gasoli convenzionali e un combustibile rinnovabile ottenuto dalla trans-esterificazione di oli alimentari esausti. Sono stati considerati due diversi gasoli commerciali, testati in tre diverse condizioni operative, con e senza EGR, per definire il database di riferimento. Successivamente, le misure sono state effettuate nelle stesse condizioni utilizzando miscele contenenti percentuali crescenti di biocombustibile (20, 40, 55 o 60%). Il confronto è stato effettuato considerando il consumo di combustibile ed il rendimento globale del motore, le emissioni di ossidi di azoto e di particolato carbonioso, i parametri operativi del motore. Inoltre, la disponibilità dei diagrammi indicati di pressione rilevati in tutte le condizioni selezionate alimentando il motore con le miscele considerate, ha permesso di estendere l'analisi al processo di combustione, calcolando diverse grandezze (la durata ed il centro della combustione, la quantità di calore rilasciata nella fase premiscelata, un indicatore della rumorosità della combustione, ecc.).

L'intervento presenterà i principali risultati ottenuti, con l'identificazione di una miscela ottima (contenuto di biocombustibile pari al 40%) per l'incremento del rendimento del motore e la riduzione delle emissioni di NO_x, i benefici relativi alle emissioni di PM ed il miglioramento del processo di combustione. Infine, è stato anche possibile evidenziare la necessità di modificare le strategie di controllo del motore, come conseguenza dell'interazione tra il sistema di gestione del propulsore e le miscele utilizzate.

Riciclo e rigenerazione di batterie a ioni di litio per l'automotive

Paolo Piccardo,^{a,b} Roberto Spotorno,^a Giorgia Rebagliati,^a Marco Ricci^a

^a *Università di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso, 31, 16146 GENOVA. E-mail: paolo.piccardo@unige.it*

^b *CNR, ICMATE, via De Marini, 1, 16100 GENOVA*

L'evolvere del mercato della mobilità elettrica è visto da più parti come una scelta quasi obbligata per contrastare l'emissione di gas serra e per incrementare la qualità dell'aria delle aree urbane. I veicoli elettrici stanno avendo un crescente sviluppo e questo implica un incremento nel numero di batterie da produrre con tutte le difficoltà inerenti al reperimento delle materie prime ed alla velocità di manifattura. A margine e in stretto contatto con queste ben note criticità si ha la produzione di un numero già grande ma destinato a crescere di batterie non più funzionali (per le più svariate ragioni) che entrano nel mercato del riciclo generando la necessità di smaltire in modo efficace e sicuro un prodotto che mantiene al suo interno tutti gli elementi chiave per la produzione di nuove batterie. Attualmente la scelta più comune a livello industriale si avvale della pirometallurgia e/o della idrometallurgia tipicamente in uso per l'estrazione di metalli da minerali e scarti con, per l'Europa, un centro specializzato sito in Germania a cui tutti gli altri stati fanno riferimento. Vie alternative sono in fase di esplorazione e, in particolare, si basano sull'ipotesi di limitare il numero di passaggi, ridurre il consumo energetico per la riconversione dei materiali, recuperare il maggior numero di componenti di una batteria mantenendo in tutto questo un basso impatto ambientale. La ricerca esposta in questa memoria riporta i primi incoraggianti risultati portati dall'uso di soluzioni con acidi organici naturali che permettano la separazione dei componenti metallici (acciaio, rame, alluminio), da quelli polimerici (separatori in PP o PE), dagli elettrodi (anodo in grafite e catodo in ossidi complessi a base Ni e Co). Lo scopo finale è introdurre nel circuito nel riciclo i materiali metallici che non abbiano subito alterazione e caratterizzati da un elevato grado di purezza (in particolar modo Cu e Al che agendo come collettori di elettroni devono avere la massima conducibilità e, quindi, purezza), e il separatore polimerico usualmente prodotto in materiali termoplastici semplici da riciclare e, ancora una volta, caratterizzati da un'elevata purezza legata alla loro delicata funzione. Gli elettrodi (generalmente grafite e ossidi misti di Co e Ni) sono ripuliti e sottoposti a processi di rigenerazione che ne permettano, almeno per i catodi, la reintroduzione nel processo di manifattura delle batterie.

Riutilizzo delle acque di raffineria grazie all'osmosi inversa

Paola Costamagna,^a Silvia Rosellini,^{a,b} Alice Lavarone,^a

Giovanni Scarsi,^b Ezio Saturno,^c Valter Mantelli^b

^a Università di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso 31, 16146 GENOVA.

E-mail: paola.costamagna@unige.it

^b Iplom S.p.A., Via Navone 3b, 16012 BUSALLA (GE)

^c EXXRO S.r.l., Lungobisagno Istria 14, 16141 GENOVA

La pressione politica e sociale sulla gestione delle fonti d'acqua primarie sta crescendo in molte parti del mondo, a causa di fattori sia locali che globali. Per questo motivo, nel corso degli anni, sono state fissate limitazioni sia per quanto riguarda il prelievo di acque primarie, sia per la qualità degli scarichi delle acque reflue, con l'obiettivo di ridurre l'impatto ambientale. Ciò vale anche per le raffinerie, dove la gestione delle acque costituisce una caratteristica essenziale dell'impianto complessivo. Il Concawe (Conservation of Clean Air and Water in Europe), che comprende la maggior parte delle compagnie petrolifere operanti in Europa, svolge ricerche sugli aspetti ambientali rilevanti per l'industria petrolifera. Il Concawe afferma che "l'acqua è una risorsa unica, e la sua gestione solleva problemi. È anche una risorsa vitale per le operazioni di raffineria, con un volume di acqua utilizzata paragonabile al volume di petrolio grezzo raffinato.". Nel 2017 l'UE ha avuto una capacità di raffinazione di 645 milioni di t/a, pari a circa il 14% della capacità globale di circa 4,6 miliardi di t/a. Dunque, la quantità di acqua utilizzata è stata comparabile.

Nel presente contributo, si analizza la possibilità di riciclare le acque reflue della raffineria, dopo opportuno trattamento, all'impianto di raffreddamento della raffineria stessa. I livelli dei contaminanti nelle acque reflue trattate, oscillano tipicamente intorno o leggermente al di sopra dei valori soglia per il ricircolo all'impianto di raffreddamento, il che motiva la necessità di un'unità di purificazione aggiuntiva. A tale scopo, è stato condotto uno studio sperimentale mediante impianto pilota di osmosi inversa (EXXRO, Genova), installato nella raffineria Iplom (Busalla, GE), sulla linea delle acque reflue, prima dello scarico in acque superficiali. L'impianto pilota è formato da quattro moduli di osmosi inversa, con configurazione a piastre piane.

I dati sperimentali misurati sull'acqua permeata all'uscita dell'impianto pilota, mostrano un'eccellente livello di purificazione: conducibilità inferiore a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, durezza totale (TH) inferiore a 8 ppm, COD minore di 25 ppm, Fe minore di 0.04 ppm e TAN minore di 1 ppm.¹⁾ Tutti i dati sono ben al di sotto delle soglie per il riutilizzo nell'impianto di raffreddamento della raffineria. Inoltre, la concentrazione di idrocarburi è di poche ppm, sia nelle acque reflue trattate all'ingresso dell'impianto pilota di osmosi inversa, sia nel permeato. Se ne deduce che, da un lato, l'osmosi inversa non rimuove in modo efficiente gli idrocarburi nelle condizioni operative considerate nel presente studio. D'altra parte, ciò non rappresenta un problema, dal momento che le concentrazioni di idrocarburi rispettano i limiti per il riutilizzo nell'impianto di raffreddamento.

L'impianto pilota di osmosi inversa tratta una portata di acqua di 1 m³/h. Al fine di ottenere un flusso d'acqua permeata di 0.8 m³/h, la pressione media applicata è di circa 18-25 bar, a seconda della tipologia di membrana impiegata e della temperatura. I risultati sono molto stabili e non si riscontra intasamento o degradazione della membrana osmotica durante il periodo di sperimentazione (3 - 6 giorni rispettivamente, a seconda della tipologia di membrana impiegata).

I risultati ottenuti confermano la possibilità di riutilizzo delle acque di raffineria, previo trattamento in osmosi inversa, con una riduzione del prelievo di acque primarie stimato del 25% circa.

1) Costamagna, P.; Rosellini, S.; Lavarone, A.; Scarsi, G.; Saturno, E.; Mantelli, V.; *Journal of Hazardous Materials*, to be submitted.

Funghi per recuperare metalli preziosi riciclando rifiuti elettronici

Simone Di Piazza,^a Grazia Cecchi,^a Anna Maria Cardinale,^b Cristina Carbone,^a Mauro Mariotti,^a
Marco Giovine,^a Mirca Zotti,^a

^a Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Scienze della Terra Ambiente e Vita, Corso Europa, 26, 16132
GENOVA. E-mail: simone.dipiazza@unige.it

^b Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso, 31, 16146
GENOVA.

Ogni cittadino dell'Unione Europea produce circa tra i 17 kg e 24 kg di rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) all'anno. I manufatti ad alto contenuto tecnologico sono costituiti da elevate concentrazioni di terre rare (REE) e metalli preziosi, le cui fonti di approvvigionamento risultano essere molto scarse a livello globale. Benché molti di questi elementi possano essere trovati in gran parte del mondo, inclusi i grandi depositi in Brasile, Australia, Sudafrica e Cina, attualmente oltre il 95% di tutta la produzione di terre rare è in Cina. Nel giugno 2012 la Cina ha dichiarato che i giacimenti di minerali contenenti REE si stanno esaurendo e che la produzione verrà ridotta nel tempo. Parallelamente risulta in continuo aumento la produzione di RAEE che costituisce quindi un crescente problema ambientale, vista la difficoltà di smaltimento; poterli riciclare, soprattutto attraverso metodiche sostenibili, sarebbe estremamente vantaggioso sotto molteplici aspetti, ambientali ed economici. Si stima che riutilizzare i rifiuti come materie prime per nuovi processi produttivi (economia circolare) possa creare, entro il 2030, 860.000 nuovi posti di lavoro e portare ad una riduzione delle emissioni di gas serra di 415Mt.¹

Nel 2016 l'Università di Genova ha messo a punto un brevetto internazionale (n. patenti 16182075.8 - 1370) con lo scopo di recuperare terre rare e metalli preziosi da RAEE mediante l'utilizzo di selezionati ceppi fungini. La metodica è finalizzata al recupero di metalli preziosi ed elementi delle terre rare da materiali di scarto, attraverso l'uso di funghi in grado di bioaccumulare questi elementi, rendendo possibile una successiva separazione selettiva e quantitativa degli stessi.² Il protocollo risulta essere, inoltre, particolarmente vantaggioso in quanto opera a temperatura ambiente senza richiedere un impianto particolarmente complesso. Un ulteriore vantaggio di questa metodica consiste nella sua ampia applicabilità non solo relativa a substrati solidi come rifiuti elettronici polverizzati e/o triturati, ma anche a substrati liquidi e/o fangosi contenenti i metalli di interesse.

Attualmente, grazie ad un progetto realizzato in collaborazione con la Fondazione AMGA, le ricerche stanno proseguendo non solo per individuare nuovi efficienti ceppi fungini capaci di recuperare metalli preziosi e terre rare da RAEE, ma soprattutto per modellizzare l'industrializzazione del bioprotocollo di recupero saggiato.

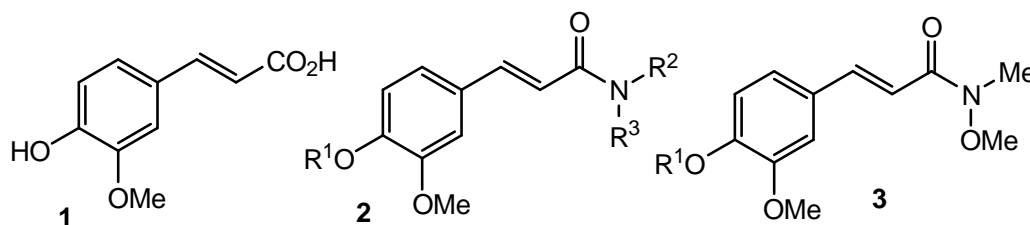
- 1) Beasley, J.; Georgeson, R.; *European Environmental Bureau*, **2014**, 3.
- 2) Di Piazza, S.; Cecchi, G.; Cardinale, A.M.; Carbone, C.; Mariotti, M.G.; Giovine, M.; Zotti, M.; *Waste Management*, **2017**, 60, 596-600.

Isomerizzazione Fotochimica di Derivati dell'Acido Ferulico

Chiara Lambruschini,^a*Luca Banfi,^a Lisa Moni,^a Alessia Mori,^a Federica Risso,^a Renata Riva^a^a Università di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso, 31 - 16148 GENOVA,
E-mail: chiara.lambruschini@unige.it

L'acido ferulico **1** è un importante "building block" "bio-based" contenuto nella lignina ed in diverse specie vegetali. La presenza di un gruppo fenolico lo rende un potenziale antiossidante e suoi derivati hanno dimostrato di avere interessanti attività biologiche, sia in campo farmaceutico¹ che cosmetico.²

L'isomerizzazione fotochimica, promossa da luce UV, dell'acido ferulico o di suoi esteri da configurazione *E* a *Z* è nota da tempo, ma questa isomerizzazione avviene solo in parte. Recentemente abbiamo scoperto casualmente che, al contrario, ammidi terziarie **2** dell'acido ferulico danno luogo a completa isomerizzazione da *E* a *Z*. Abbiamo dunque intrapreso uno studio sistematico per comprendere le ragioni di questa differenza e stabilire i requisiti strutturali che deve avere il derivato per isomerizzare quantitativamente a *Z*. Abbiamo pertanto esaminato esteri, ammidi di varia natura, chetoni. Anche l'ammido di Weinreb **3** si può convertire a *Z* in elevata percentuale, anche se non quantitativamente. Il suo trattamento con derivati organometallici³ consente di ottenere chetoni *Z* non direttamente sintetizzabili per isomerizzazione fotochimica.



Questi studi aprono la porta a possibili impieghi dell'acido ferulico come materiale di partenza per la sintesi di nuovi derivati, nell'ambito della sintesi di "fine chemicals" da risorse rinnovabili.

- (1) a) Benchekroun, M.; Romero, A.; Egea, J.; Leon, R.; Michalska, P.; Buendia, I.; Jimeno, M. L.; Jun, D.; Janockova, J.; Sepsova, V.; Soukup, O.; Bautista-Aguilera, O. M.; Refouvelet, B.; Ouari, O.; Marco-Contelles, J.; Ismaili, L. *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 9967; b) Galante, D.; Banfi, L.; Baruzzo, G.; Basso, A.; D'Arrigo, C.; Lunaccio, D.; Moni, L.; Riva, R.; Lambruschini, C. *Molecules* **2019**, *24*; c) Tomaselli, S.; La Vitola, P.; Pagano, K.; Brandi, E.; Santamaria, G.; Galante, D.; D'Arrigo, C.; Moni, L.; Lambruschini, C.; Banfi, L.; Lucchetti, J.; Fracasso, C.; Molinari, H.; Forloni, G.; Balducci, C.; Ragona, L. *Acs Chemical Neuroscience* **2019**, *10*, 4462.
- (2) Horbury, M. D.; Baker, L. A.; Rodrigues, N. D. N.; Quan, W. D.; Stavros, V. G. *Chemical Physics Letters* **2017**, *673*, 62.
- (3) Roman, B. I.; Monbaliu, J. C.; De Coen, L. M.; Verhasselt, S.; Schuddinck, B.; Van Hoeylandt, E.; Stevens, C. V. *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014*, 2594.

Economia circolare e valorizzazione degli scarti: una possibile opportunità per le aziende liguri?

Francesco Avallone ^a, Costanza Di Fabio ^a, Elisa Roncagliolo ^a, Angela Bisio ^b, Shekerta Aliu ^c

^a Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Economia (DIEC), Via Vivaldi 5, 16126 Genova

^b Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Farmacia (DIFAR), Viale Cembrano 4, 16148 Genova

^c Corresponding author: Shekerta Aliu, e-mail: shekerta.aliu@gmail.com

L'impegno verso la diffusione di logiche ispirate all'economia circolare è parte integrante dell'attuale strategia comunitaria e ricopre oggi una posizione di rilievo nell'agenda dell'Unione Europea (European Commission, 2020). Coerentemente, l'approfondimento dei presupposti teorici fondanti la circolarità, così come le esperienze di economia circolare già in essere nei differenti contesti produttivi, risultano anche al centro del dibattito accademico più recente a livello nazionale ed internazionale (Ellen MacArthur Foundation, 2012; Ghisellini et al., 2016; Lewandowski et al. 2016; Lieder et al. 2016; Geissdoerfer et al. 2017; Murray et al. 2017; Korhonen et al., 2018; Goldman et al. 2019; Jabbour, 2019).

È in questo contesto che si inserisce il progetto Clip Circuito, finanziato nell'ambito del programma europeo interregionale INTERREG ALCOTRA. Focalizzandosi sulle aziende del settore dell'*agrifood* nell'area del confine italo-francese il progetto si propone di: (i) conoscere l'attuale implementazione di pratiche di economia circolare, (ii) individuare le potenzialità ancora inesprese derivanti dall'adozione dell'approccio circolare, e, non da ultimo, (iii) valutare le possibili ricadute dell'adozione dei principi di circolarità sulla redditività e sulla competitività delle aziende. Con riferimento a quest'ultimo aspetto, infatti, l'analisi della letteratura evidenzia la mancanza di studi empirici finalizzati all'effettiva quantificazione dell'impatto economico-finanziario dell'adozione dei principi di economia circolare.

Al fine di colmare questo gap il presente studio impiega la metodologia del *case study* (Yin, 2017), particolarmente adatta per un approfondimento degli aspetti quali-quantitativi del fenomeno indagato in un contesto caratterizzato da aziende medio-piccole e da una scarsa disponibilità di informazioni pubbliche, nonché le interviste semi-strutturate quale strumento di indagine (Stoner, 2004; Rubin, 2005).

Lo strumento delle interviste ha permesso di ottenere dettagliate informazioni quantitative e qualitative sugli input utilizzati e sugli scarti di produzione, profili questi altrimenti difficilmente identificabili, nonché di valutare la percezione degli imprenditori intervistati in merito alle potenzialità offerte da un approccio produttivo ispirato ai principi di circolarità. In tal modo, focalizzando l'attenzione su specifici casi aziendali, lo studio ha cercato di quantificare il beneficio medio derivante dall'approccio circolare, in termini sia di riduzione percentuale dei costi operativi sia di miglioramento della profittabilità.

In linea con il focus transfrontaliero del progetto, il campione oggetto d'indagine si compone di 33 aziende aventi sede nelle province di Imperia o di Savona, caratterizzate da codice NACE Rev. 2 01 - Produzioni vegetali e animali, caccia e servizi connessi, attive in particolare nei settori (i) delle piante aromatiche e fiori eduli, (ii) dell'aglio (Vessalico) e (iii) dell'olivicoltura.

I primi risultati della ricerca dimostrano un diffuso interesse delle aziende per le pratiche di economia circolare. Molte di esse dichiarano di utilizzare tale approccio soprattutto per conseguire una riduzione dei costi di approvvigionamento e un miglioramento dell'efficienza. Le difficoltà di implementazione delle pratiche di economia circolare, invece, appaiono associate prevalentemente a cause di natura burocratica.

L'analisi ha consentito inoltre di cogliere la potenziale utilità dell'approccio circolare per fronteggiare problematiche connesse a fattori esogeni quali la saturazione del mercato, i danni provocati da fenomeni atmosferici e gli impatti negativi generati dalla recente contingenza sanitaria (COVID-19). L'identificazione di alcuni casi aziendali particolarmente interessanti (*best practices*), che hanno dimostrato un effettivo miglioramento dei risultati aziendali, appare di particolare utilità per definire opportuni *benchmark*, utili anche per indirizzare le scelte dei *policy maker*.

Nel complesso, dall'indagine emerge l'esigenza di implementare logiche di rete 'win-win' al fine di incentivare la collaborazione tra le aziende in un'ottica circolare e favorire il superamento sia delle barriere logistiche di un territorio frammentato sia delle barriere culturali e collaborative.

Riferimenti bibliografici

1. Elia V., Gnoni M.G., Tornese F., Measuring circular economy strategies through index methods: A critical analysis,

Journal of Cleaner Production, **2017**, vol.142

2. European Commission, Towards a Circular Economy: a Zero Waste Programme for Europe, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, European Commission, Brussels, **2014**
3. European Commission, Closing the Loop – an EU Action Plan for the Circular Economy, 614 Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, European Commission, Brussels, **2015**
4. European Commission, Towards a sustainable Europe by 2030 (reflection paper), Brussels, **2019**
5. European Commission, Leading the way to a global circular economy: state of play and outlook, Brussels, **2020**
6. Ellen Macarthur Foundation, Towards the Circular Economy, **2012**
7. Geissdoerfer M., Savaget P., Bocken N.M.P., Hultink E.J., The Circular Economy: A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, **2017**, vol. 143
8. Ghisellini P., Cialani C., Ulgiati S., A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems, *Journal of Cleaner Production*, **2016**, vol. 114
9. Guldman E., Bocken N.M., Brezet H., A Design Thinking Framework for Circular Business Model Innovation, *Journal of Business Models*, **2019**, vol. 7, n. 1
10. Jabbour A., Going in circles: new business models for efficiency and value, *Journal of Business Strategy*, **2019**, vol. 40, n. 4
11. Korhonen J., Honkasalo A., Seppala Y., Circular Economy: The Concept and its Limitations, *Ecological Economics*, **2018**, vol. 143
12. Lewandowski M., Designing the Business Models for Circular Economy – Towards the Conceptual Framework, *Sustainability*, **2016**, vol. 43, n. 8
13. Lieder M., Rashid A., Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry, *Journal of Cleaner Production*, **2016**, vol. 115
14. Murray A., Skene K., Haynes K., The Circular Economy: An Interdisciplinary Exploration of the Concept and Application in a Global Context, *Journal of Business Ethics*, **2017**, vol. 140
15. Rubin H.J. and Rubin I.S. Qualitative interviewing (2nd ed.): The art of hearing data, Sage Publications, Thousand Oaks, **2005**
16. Stoner, G. and Holland, J. Using case studies in finance research. In: Humphrey, C., Lee, B. (eds.) The Real Life Guide to Accounting Research: A Behind-the-Scenes View of Using Qualitative Research Methods, Section One, pp. 37–56. Elsevier, Oxford, **2004**
17. Unal E., Urbinati A., Chiaroni D., Managerial practices for designing circular economy business models – The case of an Italian SME in the office supply industry, *Journal of Manufacturing Technology Management*, **2019**, vol. 30
18. Yin R.K., Case Study Research and Applications: Design and Methods, SAGE Publications, **2017**

Valorizzazione delle biomasse ottenute dal trattamento delle acque

Reshma Babu,^a Antonio Comite,^b Gustavo Capannelli,^a

^a Università degli Studi di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso, 31, 16146 GENOVA. E-mail: Reshma.Babu@edu.unige.it

Il crescente consumo di energia a livello mondiale, l'esaurimento delle risorse di combustibili fossili e il riscaldamento globale stanno incentivando già da tempo l'impiego di fonti rinnovabili come le biomasse per soddisfare la domanda di energia [1, 2]. Con una visione di economia circolare, la valorizzazione della biomassa secondaria e dei rifiuti può essere un modo sostenibile per ottenere prodotti più utili come combustibili e sostanze chimiche. Tra le biomasse di maggiore interesse ci sono quelle ottenute dai fanghi prodotti negli impianti di trattamento delle acque reflue civili e industriali. In Europa la produzione totale di fanghi da trattamento delle acque reflue in termini di solidi secchi è di circa 13 Mt [3]. Con il progressivo aumento del numero di impianti di trattamento delle acque reflue e regole sempre più rigorose per lo scarico degli effluenti, il tasso di produzione dei fanghi dovrebbe aumentare [4]. Attualmente le tecnologie tradizionali sono focalizzate sulla degradazione e minimizzazione del volume dei fanghi. Tuttavia, la biomassa dei fanghi contiene una concentrazione significativa di carbonio organico che durante il pretrattamento potrebbe essere valorizzata in bioprodotti.

In questo lavoro vengono presentati la filosofia di approccio alla valorizzazione dei fanghi biologici provenienti da depuratori civili e i risultati di prove di pretrattamento idrotermale su campioni di fanghi in diverse condizioni operative. Lo scopo dei pretrattamenti attuati è stato quello di massimizzare la solubilizzazione del carbonio organico nella fase acquosa oltre che ridurre il volume di fango. Nella frazione liquida sono state studiate le concentrazioni di solidi totali e volatili, carbonio organico totale, richiesta chimica di ossigeno (COD), azoto, fosforo totale e carboidrati.

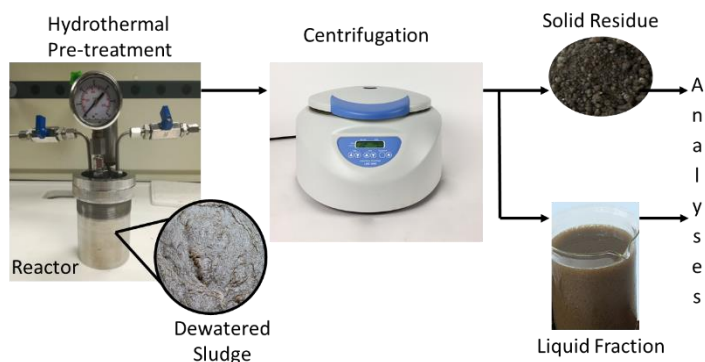


Figure 1: Scheme for hydrothermal pre-treatment of dewatered sludge

- 1) Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B., *Biotechnology Advances*, **2011**, 29, 675-685.
- 2) Cherubini F., *Energy Conversion and Management*, **2010**, 51, 1412-1421.
- 3) Kelessidis A., Stasinakis AS., *Waste Management*, **2012**, 32, 1186-1195.
- 4) Manara P, Zabaniotou A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**, 16, 2566-2582.

Synthetic minerals for wastewater remediation

Anna Maria Cardinale^{a*}, Cristina Carbone^b, Sirio Consani^b, Marco Fortunato^a, Nadia Parodi^a.

^a *Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova, Via Dodecaneso, 31, 16146 GENOVA – ITALY*

^b *Dipartimento per lo Studio del Territorio, dell'Ambiente e della Vita, Università di Genova, Corso Europa, 26, 16146 GENOVA - ITALY*

*Corresponding author: E-mail address: cardinal@chimica.unige.it;

The secondary minerals play a crucial role for the fate and dispersion of elements of environmental concern in the surrounding aquatic and soil systems, as these minerals can immobilise a great range of metals. Different minerals (of both natural and synthetic origin) have been tested for recovery usage. Two typical examples were found in the Libiola mine site, an abandoned Cu-Fe sulphide mine located in Liguria-Italy, where forms a greenish-blue colloidal precipitate constituted mainly by two different minerals: woodwardite - $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and allophane - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{1.3-2} \cdot 2.5-3\text{H}_2\text{O}$. The crystalline structure of these two minerals is made up respectively of brucite-type layers in which a trivalent cation partially substitutes a divalent cation, while the allophane is an hydrous aluminosilicates having a variable Al:Si ratio, the microstructure consists of spherules composed by a gibbsite sheet outer sphere (octahedral Al) and an imogolite-like (tetrahedral Si) inner sphere. This precipitate is also heavily enriched in lanthanides (REEs in the following), up to 600 mg kg⁻¹ of Y and 200 mg kg⁻¹ of Ce and Nd, making this waste material an interesting source for recovery of REEs.

Just for this purpose, the study of the relationships between REEs and woodwardite is crucial to use these minerals as REEs getter for both georemediation and georecovery exploitation. We synthesised Y and Ce³⁺ doped woodwardite¹, showing that the trivalent rare-earth elements could be incorporated in the mineral crystal structure substituting Al or Cu in woodwardite, or could be incorporated as oxyanion inside the interlayer. Owing to their structure LDH and allophane are nowadays considered as promising materials in different application fields, showing good efficacy to remove, by adsorption, some cationic and anionic pollutants from industrial wastewater. Different LDHs and allophane, were synthesized via co-precipitation route, followed by hydrothermal treatment, obtaining nanoscopic crystallites with a partially disordered (turbostratic) structure². The adsorption capability has been tested on an industrial waste water resulting polluted by Fe(III), Cu(II) and Cr(VI). The water treatment with the two different compounds demonstrate that the chromate anion can be greatly adsorbed by the LDH depending on the constitutional anion, while allophane is more akin to iron cations. Only one tested LDH adsorbed copper. These results suggest to test the effectiveness of a combined use of different metal getters, followed by their transformation into a spinel-like structure through heating for a potential reuse.

1) Consani, S.; Balić-Žunić, T.; Cardinale, A.M.; Sgroi, W.; Giuli, G.; Carbone, C.; *Materials*, **2018**, 11(1), 130-146. doi:10.3390/ma11010130

2) Cardinale, A.M.; Carbone, C.; Consani, S.; Fortunato, M.; Parodi, N.; *Crystals* **2020**, 10(6), 443-452. <https://doi.org/10.3390/cryst10060443>

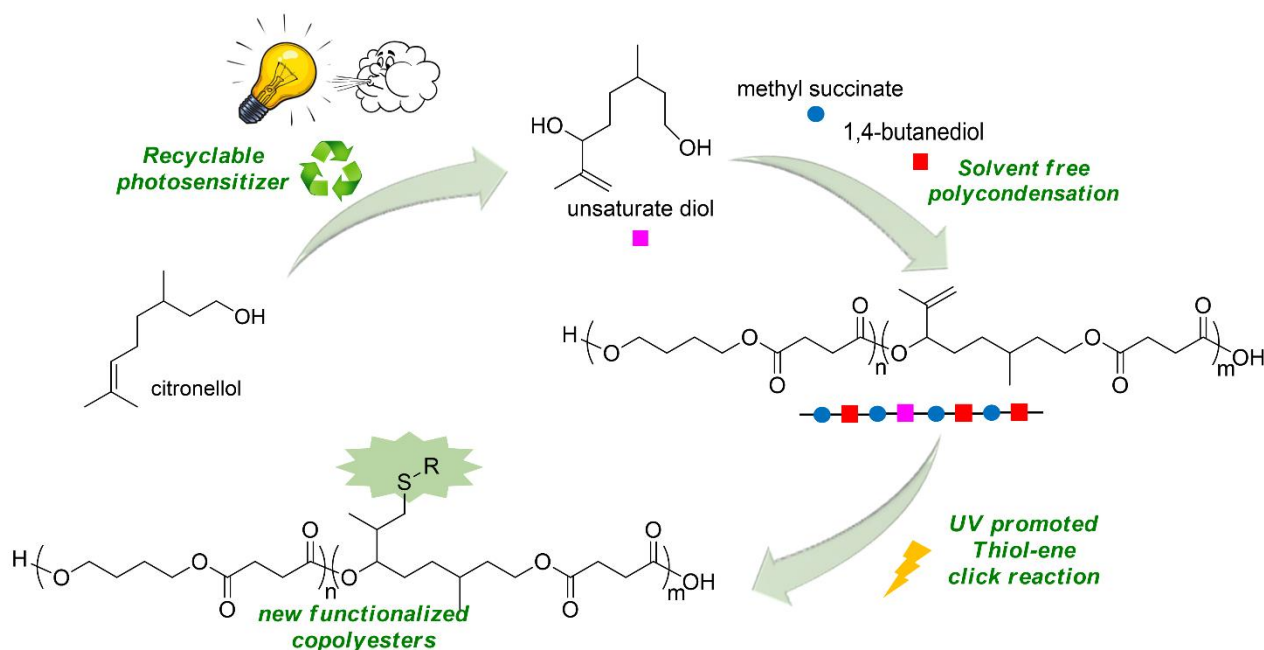
Regioselective photooxidation of citronellol: a way to monomers for functionalized bio-polyesters

Deianira Lanteri^a, Silvia Quattrosoldi^b, Michelina Soccio^b, Andrea Basso^a, Dario Cavallo^a, Andrea Munari^b, Renata Riva^a, Nadia Lotti^b, Lisa Moni^a

^a Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genova, Genova, Italy

^b Department of Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Bologna, 4 Bologna, Italy
E-mail: lisa.moni@unige.it

Dye-sensitized photooxygenation reaction of bio-based double bond-containing substrates is proposed as sustainable functionalization of terpenes and terpenoids to transform them into polyoxygenated compounds to be employed for the synthesis of new bio-based polyesters. As proof of concept, citronellol has been regioselectively converted into unsaturated diol using singlet oxygen (1O_2), a traceless reagent that can be generated from air, visible light and zeolite supported-photosensitizer (Thionine-NaY). With our synthetic approach, diol has been obtained in two-steps, with good regioselectivity, using green reagents such as light and air, and finally a solvent-free oxidation step. From this compound, a citronellol-based copolyester of poly(butylene succinate) (PBS) has been synthesized and fully characterized. The results obtained evidence that the proposed copolymerization of PBS with the citronellol-based building blocks allows to obtain a more flexible and functionalizable material, by exploiting a largely available natural molecule modified through a green synthetic path. Furthermore, we demonstrated the possibility to post-functionalize the new citronellol-based copolyester with different thiols applying the UV-mediated thiol-ene click reaction. Since the introduction of additional functional groups into bio-polyesters represents an important tool to increase their potential for biomedical applications and, at the same time, is still a challenge, our approach can be considered a new method to obtain easily functionalizable copolyesters.¹



1) Lanteri D., Quattrosoldi S., Soccio M., Basso A., Cavallo D., Munari A., Riva R., Lotti L., Moni L. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8, 85.