

anno II - N° 5 - SETTEMBRE/OTTOBRE 2018



La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



ISSN 2283-544X

**In questo numero si parla di:
metalli preziosi nella storia e nella tecnologia**



MAPEI. PARTNER MONDIALE DEI COSTRUTTORI.

Prodotti e **soluzioni** tecnologicamente all'avanguardia per la realizzazione di nuove opere edili, il restauro e la conservazione di significativi edifici del patrimonio artistico e culturale in tutto il mondo.

È TUTTO **OK**, CON **MAPEI**

Scopri di più su mapei.it

 **MAPEI**[®]
ADESIVI - SIGILLANTI - PRODOTTI CHIMICI PER L'EDILIZIA





I METALLI NOBILI, PREZIOSI E RARI

Precious Metals						
B	VIIB	VIIIIB			IB	IIB
	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Gli elementi di transizione come Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au sono chiamati nobili perché non reagiscono facilmente con altri elementi e sono utilizzati quasi totalmente allo stato puro o come leghe metalliche, in gran parte con altri metalli nobili, e solo in piccola quantità come complessi, cloruri ed ossidi. I metalli nobili sono tutti presenti nella lista dei 10 metalli più preziosi, ossia più costosi, e sono inclusi tra i 10 metalli più rari o estremamente scarsi, ossia quelli con la più bassa disponibilità sulla Terra. Essendo i metalli nobili risorse della natura limitate e di largo impiego, è prevedibile un loro esaurimento ed è quindi necessario diminuirne l'utilizzo, trovare alternative al loro impiego e/o realizzarne un riciclo totale.

Poiché possiedono proprietà simili al Pt, la gran parte dei metalli nobili sono anche chiamati metalli del gruppo del platino (PMGs), con esclusione di Ag e Au. Alcuni metalli nobili hanno alcune proprietà uniche fra tutti i metalli: Ir è il metallo più resistente alla corrosione, Os è il metallo più denso, Au è il metallo più duttile e malleabile, Ag è il migliore conduttore di calore e di elettricità; tutti i metalli del gruppo del Pt possiedono la maggiore temperatura di fusione.

I principali produttori dei diversi metalli nobili sono nell'ordine: per l'Au Cina, Australia, Usa, Russia e Sudafrica; per l'Ag Messico, Perù, Cina e Australia; per il Pt Sudafrica, Russia e Canada; per il Ru Russia, America del nord e del sud e Canada; per l'Ir Sudafrica, Russia e Canada; per l'Os Russia e America del nord e del sud; per il Pd Russia, Sudafrica, Canada, Usa e Zimbabwe; per il Rh Russia, Canada, Cina e Australia.

La scala dei prezzi di diversi metalli nobili è la seguente: Rh>Ir>Au>Pd>Pt>Os>Ru>Ag e la scala della produzioni mondiali in ordine di quantità è la seguente: Ag>Au>Pd>>Pt>Rh>Ru>Ir>Os.

Tutti i metalli nobili hanno applicazioni industriali diverse, che spaziano nei settori della chimica, elettrochimica, metallurgia, produzione di energia da fotovoltaico, elettronica, elettrica, aerospaziale, vetri, medicina, settore dentistico; solo alcuni hanno applicazioni nel campo della gioielleria e dell'investimento finanziario, nonostante siano tutti considerati preziosi.

Per avere un'idea dell'impatto dei metalli nobili nella società, di seguito sono riportate le percentuali delle loro diverse tipologie d'uso. Il Pt per il 40% è utilizzato nei convertitori catalitici, per il 35% nella gioielleria (Paesi asiatici) e per il 25% per usi industriali diversi. L'Au trova applicazione per il 67,5% nella gioielleria, per il 19,3% nell'investimento finanziario



e per il 13% nell'industria. L'Ag è impiegato per il 44% nell'industria, per il 32% nella gioielleria, per il 18% nella fotografia, per il 4% nelle monete e per il 2% in investimenti finanziari. Il Ru è adoperato per il 50% nell'elettronica, per il 40% nell'industria chimica e per il 10% nelle leghe. Il Pd è utilizzato per il 58% nei convertitori catalitici per autoveicoli, nella gioielleria per il 26%, nell'elettronica per il 17%, nel settore dentistico per il 15% e in altri settori per il 4%. L'Ir è usato per il 42% dalle industrie elettrochimiche, per il 30% da quelle elettriche, per il 18% dalle industrie chimiche e per il 10% in altri settori. Il Rh è impiegato per il 77% nelle marmitte catalitiche, per il 5-7% nell'industria chimica, per il 3-6% nei vetri e per la parte rimanente in altri settori industriali. L'Os ha di per sé poche applicazioni, data la sua elevata tossicità come ossido, ed è adoperato per quasi il 100% in leghe con altri metalli nobili per aumentarne la resistenza all'usura.

La catalisi è un esempio emblematico dell'unicità dei metalli nobili nella loro applicazione industriale e delle problematiche correlate. Il primo processo catalitico eterogeneo è stato l'ossidazione di SO_2 a SO_3 con Pt, che è stato poi sostituito da V_2O_5 , meno costoso e più stabile ed è stato anche l'unico chiamato "Processo a Contatto" essendo la parola catalizzatore a quei tempi non nota. Leghe Pt-Pd sono le uniche utilizzate per ossidare NH_3 a NO per produrre acido nitrico. Il primo utilizzo del Pt è stato del premio Nobel Wilhelm Ostwald. Nelle marmitte catalitiche dei motori a benzina sono impiegati solo catalizzatori a base di Pt-Rh per abbattere CO, NO e idrocarburi, e, nei motori diesel, catalizzatori a base di Pt o Pd per abbattere CO perché, dato il basso tempo di contatto nelle macchine, devono essere utilizzati i catalizzatori più attivi. Nell'ossidazione di etilene ad epossido vengono adoperati catalizzatori a base di Ag supportato su allumina, grazie alla loro selettività. Nella produzione di aromatici a partire da paraffine coprodotte nello steam-cracking della nafta pesante è utilizzato il processo "Platforming" (Refor-

ming con Pt) a base di Pt supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, che è stato il primo catalizzatore polifunzionale sviluppato (deidrogenante ed acido) e l'unico che ha dato il suo nome ad un processo.

I catalizzatori di idrogenazione e di deidrogenazione più attivi sono costituiti da metalli del gruppo del Pt, ma vengono usati altri catalizzatori meno attivi, però meno costosi. Nella sintesi di NH_3 il catalizzatore maggiormente attivo che opera a più bassa temperatura e pressione è il Ru, tuttavia è usato in maggiori quantità il Fe, pur se meno attivo, per il suo costo decisamente inferiore. Leghe Pd-Au vengono adoperate nella sintesi di vinilacetato da etilene, ossigeno ed acido acetico.

I metalli nobili hanno diverse applicazioni anche in catalisi omogenea; per esempio nelle reazioni di metatesi, uno dei premi Nobel per la Chimica, Robert Grubbs ha utilizzato come catalizzatore complessi a base di Ru, ma gli altri due Nobel che hanno condiviso il premio con lui hanno usato altri metalli; complessi di Rh sono impiegati nella carbonilazione del metanolo per produrre acido acetico e nella ossosintesi di olefine per sintetizzare aldeidi (Geoffrey Wilkinson ha preso il premio Nobel per questo catalizzatore); il Pd trova applicazione nel processo Wacker sotto forma di $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ per ossidare l'etilene ad acetaldeide; la reazione di Suzuki ossia la reazione di accoppiamento in chimica organica è stata relizzata con catalizzatori a base di Pd da Akira Suzuki premio Nobel.

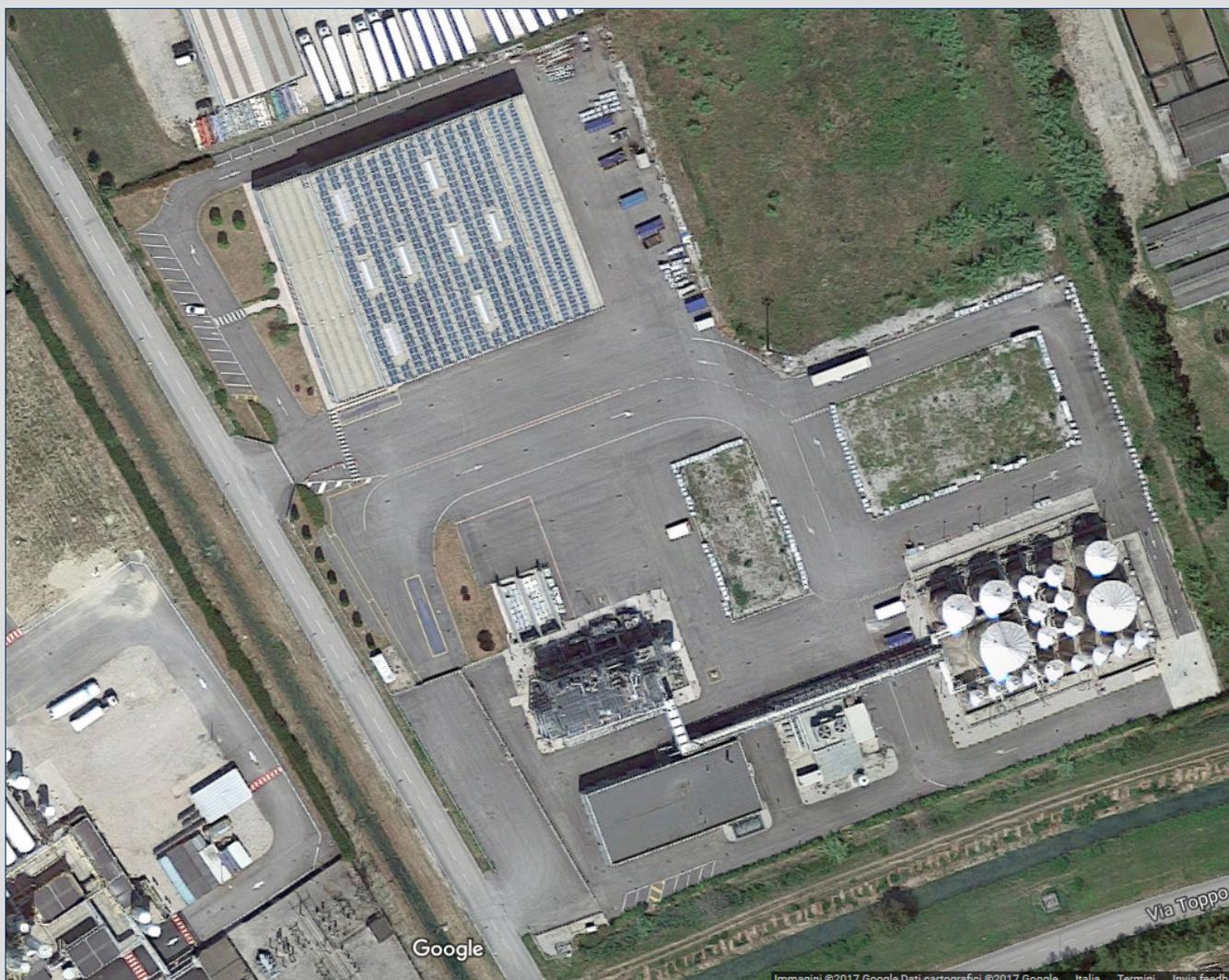
Nel campo biomedicale isotopi radioattivi dell'Ir vengono adoperati nella terapia anticancro e i composti del Pt sono utilizzati in chemioterapia. L'Ag colloidale ha proprietà antibatteriche ed antivirali. Le proprietà dell'Au colloidale lo rendono utilizzabile come antinfiammatorio e come farmaco che favorisce stabilità emotiva, concentrazione e contrasta lo stress. In futuro si prevede un ampio utilizzo delle nanoparticelle di Au, Ag, Pt soprattutto nel settore biomedicale.

Nel settore della gioielleria, l'Italia è una delle prime nazioni sia come Paese produttore, trasformando quasi 500 tonnellate d'oro all'anno in oggetti finiti (dei quali il 70% viene poi esportato), sia come consumatore.

Attualmente (e soprattutto in futuro) una delle tematiche di ricerca più importanti è quella del recupero dei metalli nobili derivanti da scarti di lavorazione industriale o dal riciclaggio di materiali obsoleti, in particolare il recupero da autovetture, telefonini, prodotti elettronici, medicali e dentistici.

TRIBUNALE DI TREVISO

Avviso di vendita competitiva



N. REG. FALL. N. 108/2015

Il giorno 15-11-2018 alle ore 11:30 presso Studio Notarile Baravelli-Bianconi-Talice in Treviso, Via S.Pellico n.1, si procederà alla vendita tramite procedura competitiva in UNICO LOTTO del complesso immobiliare industriale appreso al fallimento suddetto, sito in San Giorgio di Nogaro (UD), Via Torricelli n. 1 costituito da:

- a) piena proprietà di un capannone industriale e di fabbricati tecnici per c.a.4000 mq e di terreni industriali pertinenziali per c.a.35.000 mq;
- b) contratto di locazione finanziaria (leasing) dell'impianto fotovoltaico e subentro nelle due convenzioni sottoscritte con GSE S.P.A. e nell'atto di pegno su crediti.

- c) impianto per la produzione di glicerina e dei serbatoi per lo stoccaggio del prodotto;
- d) magazzino prodotti chimici nella consistenza e stato attuali.

Per la descrizione dei beni e modalità di partecipazione si rinvia alla documentazione depositata in Tribunale e pubblicata su Portale vendite pubbliche e nei siti www.fallimentitreviso.com, www.tribunale.treviso.it, www.asteannunci.it, www.asteavvisi.it, www.rivistaastegiudiziarie.it, www.canaleaste.it, www.asteonline.it, www.ivgtreviso.it.

Il prezzo base d'asta è di € 650.000 e i rilanci minimi in caso di gara pari ad € 30.000,00.

Curatore Dr.Vendramin, tel. 0422490083 ed e-mail studio@massimovendramin.191.it.



10



22

EDITORIALE

- 3** I METALLI NOBILI, PREZIOSI E RARI
Ferruccio Trifirò

ATTUALITÀ

- 8** SALVARE IL PIANETA: ENERGIE RINNOVABILI,
ECONOMIA CIRCOLARE, SOBRIETÀ
Vincenzo Balzani

CHIMICA & METALLI NOBILI

- 10** SEPARAZIONE CHIMICA E TITOLO DELL'ORO
NELL'EUROPA PREMODERNA
Annibale Mottana

- 16** LA DIALETTICA DELL'IGNORANZA:
IL RUOLO OCCULTO DEI METALLI
NOBILI NELLO SVILUPPO DI
IMPORTANTI PROCESSI INDUSTRIALI
Sergio Carrà

- 22** "UN AGO IN UN PAGLIAIO".
FRITZ HABER E L'ESTRAZIONE
DELL'ORO DALL'ACQUA DI MARE
Maria Vittoria Barbarulo, Franco Calascibetta

- 28** SCIENZA E BUSINESS NELLA STORIA
DEI METALLI NOBILI:
I SEGRETI DEL DOTTOR WOLLASTON
SUL PLATINO E AFFINI
Marco Taddia

- 34** NANOCUSTER MOLECOLARI DEI
METALLI NOBILI: COLLOIDI CON
PRECISIONE ATOMICA
Stefano Zacchini, Beatrice Berti

- 39** IL RECUPERO DEI METALLI PREZIOSI DAGLI
SCARTI DELLE LAVORAZIONI ORAFE
Iacopo Ciabatti

- 44** CATALIZZATORI SUPPORTATI A BASE DI
METALLI NOBILI PER TRASFORMAZIONI
ORGANICHE SELETTIVE
Claudio Evangelisti

- 49** KG, NON TRACCE: RECUPERARE METALLI
PREZIOSI E ALTRO DALLE ACQUE REFLUE
DELLE RAFFINERIE
Chiara Franzini Cappelletti

- 54** LA NANOPARTICELLA D'ORO, UN NOBILE
ALLEATO PER LO SVILUPPO
DELLA NANOMEDICINA
Laura Polito

CHIMICA & MATERIALI

- 60** RECUPERO DI METALLI
DA BATTERIE Li-IONE
Federico Recchia

- 64** RECUPERO DELLE TERRE
RARE DALLE LAMPADE
Nicolò Maria Ippolito

PAGINE DI STORIA

- 68** DUE CONFERENZE PATRIOTTICHE
DI ICILIO GUARESCHI
Marco Taddia

DALLA LETTERATURA

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

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

- 72** REACH: DOVE SIAMO?
Claudio Della Volpe



http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

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

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Federico Bella, Silvia Bordiga,
Martino Di Serio, Daniele Donati, Matteo Guidotti, Oreste Piccolo,
Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

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



HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - info@hamletcommunication.com - Skype: hamlet262

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

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

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017
ISSN 2283-544X





SALVARE IL PIANETA: ENERGIE RINNOVABILI, ECONOMIA CIRCOLARE, SOBRIETÀ

A tre anni dalla pubblicazione dell'enciclica Laudato si', a due anni dall'entrata in vigore dell'Accordo di Parigi (4 novembre 2016) e alla vigilia del vertice COP 24 che si terrà a Katowice in dicembre, la transizione energetica fa forti progressi nonostante le turbolenze politiche ed economiche e gli ostacoli posti dalle compagnie petrolifere e dai giganteschi interessi economici che sono in gioco.



Il pianeta Terra ha dimensioni limitate. Pertanto, le risorse di cui disponiamo sono limitate ed è limitato anche lo spazio in cui collocare i rifiuti. È una realtà che, a volte, economisti e politici sembrano non conoscere.

Dopo aver goduto a lungo dell'energia dei combustibili fossili, oggi sappiamo che il "rifiuto" CO₂ generato dalla loro combustione causa il riscaldamento del pianeta ed è il principale responsabile del cambiamento climatico. L'Accordo di Parigi del dicembre 2015, che prevede di contenere entro un massimo di 2 °C l'aumento di temperatura del pianeta, richiede sostanzialmente di portare a termine la già avviata transizione dai combustibili fossili alle energie rinnovabili entro il 2050.

Dopo esserci tanto esaltati per il "progresso", ci stiamo anche accorgendo che il nostro modello di sviluppo, il consumismo, è ecologicamente insostenibile. Lo è anche dal punto di vista sociale perché promuove la competizione, induce a non curarsi degli altri, causa la perdita dell'idea di bene comune, allarga sempre più la forbice della disuguaglianza. E sappiamo bene che disuguaglianza vuol dire disagio, malessere, migrazioni, rivoluzioni e guerre.

Nel 2017, su scala mondiale, abbiamo immesso nell'atmosfera 32 miliardi di tonnellate di CO₂ che abbiamo generato bruciando, ogni secondo, 1140 barili di petrolio, 105.000 metri cubi di gas e 250 tonnellate di carbone. Per avere almeno il 50% di probabilità che l'aumento della temperatura del pianeta non superi i 2 °C, devono rimanere inutilizzate (*stranded*) il 30% delle riserve di petrolio, il 50% di quelle di gas e l'80% di quelle di carbone. Ciononostante, le compagnie petrolifere continuano a ricercare altro petrolio e gas; sperano, infatti, che l'accordo di Parigi non sarà rispettato e con la loro grande potenza economica e politica operano proprio per questo. Sostengono che le energie rinnovabili sono immature e che quindi il loro sviluppo dovrà essere accompagnato dall'uso, come "energia ponte", del più "innocente" dei combustibili fossili, il metano. In realtà il metano non è affatto innocente e questo loro approccio ha il solo scopo di ritardare

Riassunto dell'articolo che sarà pubblicato in due parti su *La Chimica* e *l'Industria Newsletter* n. 7 e n. 8.



dare la transizione. Papa Francesco, invece, proprio in un recente discorso ai dirigenti delle compagnie petrolifere ha detto che *“vi sono motivazioni etiche profonde per incamminarci urgentemente verso una transizione energetica globale”* e ha ricordato che *“sono i poveri a soffrire maggiormente delle devastazioni del riscaldamento globale”* e che *“la transizione verso l’energia accessibile e pulita è una responsabilità che abbiamo verso milioni di nostri fratelli e sorelle nel mondo, verso i Paesi poveri e verso le generazioni che verranno”*.

Le energie rinnovabili sono in forte espansione. In particolare l’eolico e il fotovoltaico, che nel 2017 hanno raggiunto rispettivamente 539 GW (+9,6% rispetto al 2016) e il 402 GW (+24% rispetto al 2016). Da turbine eoliche di 15 m di diametro e 50 kW di potenza, si è passati a turbine di 140 m e 8,8 MW, che in una sola rotazione forniscono l’energia necessaria a una abitazione per un giorno. Il fotovoltaico, vero miracolo dell’ingegno umano, converte l’energia solare con un’efficienza almeno cento volte superiore alla fotosintesi naturale e consente l’accesso all’elettricità, anche nei posti più isolati, a centinaia di milioni di persone che ne sono prive. L’economia basata sull’elettricità prodotta dalle fonti rinnovabili ha un’efficienza energetica molto maggiore dell’economia basata sul calore generato dai combustibili fossili. Già oggi in molti Paesi il prezzo per l’elettricità da eolico e fotovoltaico, compresa la spesa per l’accumulo, è minore di quello dell’elettricità generata dai combustibili fossili, anche senza conteggiare i danni evitati alla salute pubblica e all’ambiente. Con lo sviluppo delle batterie è anche iniziata quella che i tecnici chiamano la *“clean disruption”* nel settore dei trasporti.

Studi scientifici molto dettagliati dimostrano che si possono sostituire completamente i combustibili fossili con le energie rinnovabili entro il 2050. La transizione fermerà il cambiamento climatico, eviterà la morte prematura di molte persone, aumenterà il numero di posti di lavoro e porterà benefici economici. Ci saranno vantaggi anche dal punto di vista sociale perché le nazioni più povere, quelle più colpite dai cambiamenti climatici, sono le più ricche di energie rinnovabili.

Per vivere in un mondo ecologicamente sostenibile, la transizione energetica deve essere accompagnata da un’altra transizione: quella dall’economia lineare dell’usa e getta all’economia circolare, basata su un impiego più limitato, più consapevole e più efficiente delle risorse, su una minore produzione di rifiuti e sul loro recupero per creare nuove risorse. Tutto questo però non è ancora sufficiente perché, se vogliamo vivere in pace sull’astronave Terra, è necessario ridurre le disuguaglianze, sia su scala nazionale che globale. A questo scopo dobbiamo compiere, integrata alle due precedenti, una transizione culturale dal consumismo alla sobrietà.

Stiamo affrontando una grande sfida che riguarda il modo di vivere e di affrontare il futuro, interessa tutti i livelli organizzativi della società e può creare un mondo più giusto, più equo e più pacifico. Per vincerla, dobbiamo, anzitutto, informare le persone, in particolare i giovani, sulla situazione di crisi in cui ci troviamo. Poi dobbiamo chiedere a tutti, di agire in modo consapevole e responsabile.

Alla scienza dobbiamo chiedere innovazione per costruire prodotti durevoli, riparabili e riciclabili, per ridurre i rifiuti e gli sprechi e per rimediare i danni causati dai combustibili fossili. All’economia dobbiamo chiedere di ridare dignità al lavoro per appianare le disuguaglianze; alla finanza, di mettere il rispetto dell’uomo e dell’ambiente al centro di ogni operazione; a chi gestisce grandi quantità di denaro, di compiere una scelta etica: disinvestire dai combustibili fossili e di investire nelle energie rinnovabili.

Ai politici dobbiamo chiedere di non preoccuparsi delle prossime elezioni, ma delle prossime generazioni; di agire non per il successo del loro partito, ma per il bene del loro Paese; di non lasciarsi sospingere dal vento dei sondaggi, ma di fare leggi basate su solidi principi etici. Come ha detto papa Francesco, *“il rinnovamento richiede leader con una profonda e acuta comprensione del fatto che la Terra costituisce un unico sistema e che l’umanità, ugualmente, è un unico insieme”*.

A ciascuno di noi, infine, dobbiamo chiedere non solo di utilizzare con cura i beni comuni, ma anche di mettere in campo le energie spirituali che ci permettono di vivere in armonia con gli altri: collaborazione, amicizia, solidarietà e sobrietà.



ANNIBALE MOTTANA
ACCADEMIA NAZIONALE DELLE SCIENZE DETTA DEI XL
ANNIBALEMOTTANA86@GMAIL.COM

SEPARAZIONE CHIMICA E TITOLO DELL'ORO NELL'EUROPA PREMODERNA

Con l'abolizione degli accordi di Bretton Woods (1971) finiva il conio di valuta in oro. Non finiva però la necessità di conoscerne il titolo in un manufatto e di separare l'oro dagli altri metalli. I metodi ora in uso sono un affinamento di quelli alchemici del Quattro-Cinquecento.

Il 2 maggio 1519 moriva Leonardo da Vinci, una delle persone più curiose della storia della scienza e della tecnologia, tra i cui interessi non poteva mancare l'alchimia. Ad essa egli era fortemente contrario, perché ne conosceva i pericoli derivanti dalla tossicità di certe sostanze manipolate senza la necessaria cautela. Inoltre egli era convinto che non toccasse all'uomo cercare di ricreare i "semplici" (cioè quelli che ora chiamiamo elementi chimici), che era invece il fine degli alchimisti, ma che potesse farlo solo la natura, secondo la volontà di Dio. Per Leonardo, all'uomo è consentito solo usare i composti naturali, mischiandoli, così da ottenere o almeno accelerare la formazione di altri "composti" di varia utilità. Non esitava egli stesso a farlo. Egli scrive, infatti [1]: «... e di questo mi saran testimoni li vecchi archimisti li quali mai, o a caso o con volontaria speranza, si abbattèro a creare la minima cosa che crear si possa da essa natura, e questa tal generazione merita infinita laude, mediante la utilità delle cose da loro trovate a utilità degli uomini...».

La diffidenza di Leonardo verso gli alchimisti suoi contemporanei era dovuta anche al suo timore di finire avvelenato da sostanze come mercurio, piombo e arsenico che erano comuni nelle corti dell'epoca, dove spesso operavano i falsari. Tuttavia, la separazione dell'oro dagli altri metalli era troppo importante per non richiamare la sua attenzione, tanto più che si sentiva responsabile in quanto artista fiorentino, ossia orafo cresciuto alla scuola di Andrea del Verrocchio,

nella città garante della migliore moneta dell'epoca. Nel 1252, infatti, con la coniazione in oro del genovino a Genova [2] e del fiorino a Firenze [3], si era chiusa in Europa l'era del monometallismo monetario basato sull'argento, imposto da Carlo Magno. Nel 1284 anche Venezia conì il suo ducato (chiamato poi zecchino) [4]. Le tre monete erano state pensate con lungimiranza: il peso era, per tutte, graduato sulla lira d'argento carolingia (da una libbra si potevano coniare 96 monete dal peso di 3,5368 g) e tutte avevano lo stesso titolo, corrispondente all'oro puro: 1000‰ (nominale, in realtà era ca. 996-998‰). L'oro da conio era o polvere fluviale, come quella che Genova importava dalla Guinea, o un'altra polvere, pure alluvionale all'origine ma selezionata dal vento del deserto, come quella che Firenze importava dalla costa algerina. Venezia, invece, si riforniva nei suoi fondaci del Vicino Oriente e comprava oro in masse piuttosto impure: si trattava, spesso, di ritagli di dinar arabi o di monete bizantine e persiane il cui titolo era 917‰ o ancor meno, che dovevano essere rifiuti e raffinati. È quindi con il ducato che prese avvio la necessità di conoscere l'esatto titolo della moneta aurea trattata negli scambi. Il ducato voleva imitare il fiorino, ma fin dall'inizio gli fu inferiore nel peso (3,44 g contro 3,54 g) e anche nel titolo, essendo usata per il conio una mistura di varie provenienze, tutte commerciali, tra cui, oltre al Vicino Oriente, figurava la Transilvania. L'oro transilvano è estratto dalle miniere e non subisce il raffinamento indotto dal logoramento nelle sab-



bie di un fiume; inoltre, è inquinato da altri elementi, all'epoca ancora ignoti, come il tellurio. L'unica tecnologia nota di separazione dell'oro dall'argento era quella praticata dai Romani: una cementazione a caldo in presenza di mattone pestato, carbone e sale. Essa è riassunta da Teofilo all'inizio dell'XI secolo AD, in un trattato [5] che è considerato il manuale di oreficeria medievale per eccellenza. Allora non si usava l'amalgamazione, troppo pericolosa in una società di persone libere, e per titolare ci si basava piuttosto su proprietà fisiche esteriori come il colore dello striscio sulla pietra di paragone [6].

I metodi chimici erano poco praticati e mai ufficialmente. Erano il campo d'azione degli alchimisti, con fini e risultati che o li facevano disprezzare come falsari e negromanti, oppure ne facevano dei veri precursori. Gli alchimisti seri, infatti, scoprirono nuovi composti e impostarono reazioni che portano a risultati apprezzabili, oltre che inventare strumenti, alcuni dei quali sono tuttora in uso. I loro nomi sono spesso sconosciuti, per la loro usanza di nascondersi sotto i nomi di esperti già affermati. Di sicuro è esistito Geber (Ġābir ibn Hayyān, un persiano vissuto tra 721 e 815 AD) che inventò varie tecniche di distillazione, sublimazione e combustione usate in medicina, oltre che vari prodotti chimici. Ignoto, invece, è lo pseudo-Geber vissuto tra XIII e XIV secolo che scriveva in latino e attribuì all'alchimista persiano una scoperta fatta da lui stesso [7]: come fabbricare l'acido nitrico ("acqua forte") distillandolo da un miscuglio di "sal petrae" (2 parti), vetriolo blu (1 parte) e allume (1/4 di parte).

Questo acido, rosso se contiene più dell'86% di HNO_3 , scioglie tutti i metalli fuorché l'oro: è quindi indicato per separarlo dagli altri metalli di un misto e per determinare il titolo. Tuttavia, il suo uso in campo monetale sembra sia cominciato solo alla metà del XV secolo ed è attestato [8] a partire dal 1475: un certo Mastro Antonio, saggiaiore della zecca veneziana, l'avrebbe allora usato mescolato con un altro acido ("acqua forte da partire") per saggiare il titolo dello zecchino. Uno dei motivi per cui l'uso dell'acido nitrico fu ritardato dipende dagli errori che si facevano nella sua preparazione: tipico era che si mischiassero vetriolo blu (solfato di rame pentaidrato) e vetriolo verde (solfato di ferro ferroso eptaidrato), che sono già

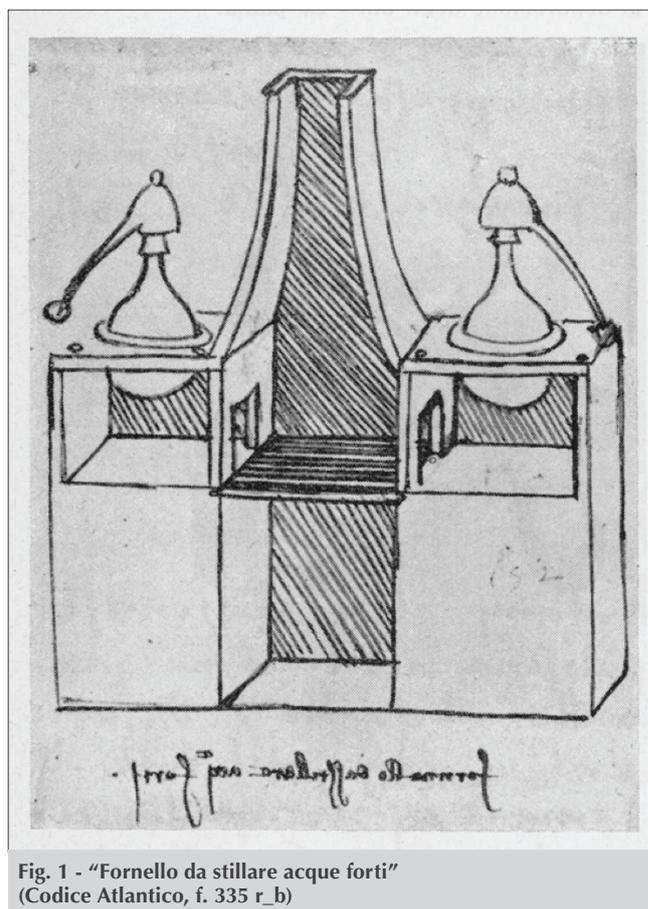


Fig. 1 - "Fornello da stillare acque forti" (Codice Atlantico, f. 335 r_b)

difficili da distinguere in masse granulari come presenti in natura e lo sono ancora di più quando sono macinati per essere distillati. Dal miscuglio impuro si otteneva, comunque, un acido forte e chiaro che però, contenendo acido solforico, scioglieva anche una frazione d'oro, oltre che tutto l'argento. Presto però si imparò anche ad aggiungere all'acqua forte una parte su quattro di un altro distillato (ottenuto dal salgemma: era acido cloridrico), rendendola "acuta" e perciò capace di sciogliere tutto ("acqua regia"). Dal liquido ottenuto si facevano precipitare i metalli uno alla volta cominciando proprio dall'oro, con l'aggiunta di un acido grasso.

Leonardo apprezzava l'alchimia buona, tanto da esaltare l'oro quale vero figlio del sole, e perciò descrive una prova pratica di separazione, eseguita da lui stesso in crogiolo ("coregiolo") usando "acque" distillate in storte di ceramica di un modello che aveva già disegnato nel 1480 ca. (Fig. 1) [9]:

“...e metti ‘n un coregiolo, coprendolo con una [...]do su le giunture, e fa un foro di sopra con uno spilletto, e dà fuoco lento di [carbone] per un’ora; di poi dallo forte, che si fonda, e gitta in verga, e batti sottilmente in acqua da partire, e vedrai l’oro in fondo e l’ariento in acqua, e la dodicesima parte, che vi mettesti, diventa oro fine; di poi separa l’acqua dall’oro e la detta acqua di[stilla] a lento fuoco, e rimaratti in boccia il resto del tuo ariente (seguono due righe depennate da una linea) el quale metti ‘n un coregiolo, e gitta in verga. E se ne volessi fare dell’altro, toglì quella prima acqua, la quale cavasti d[ell’oro] e dell’ariento e agiugni la terza parte di detta acqua, cioè di quella che non ne adopra[sti], ora torrai l’ariento, che t’avanzò da l’oro, e arrogivi tanto ariente, quanto fu l’o[ro] che tu] cavasti, e battilo sottile, come di sopra, e fa come di sopra”.

Ho voluto riportare il testo leonardesco riprodotto e trascritto da Giovanni Piumati [9] (con tra parentesi quadre alcune integrazioni di Ladislao Reti [10]), non tanto perché qui Leonardo descrive come si eseguisse un assaggio alla sua epoca, ma perché questa pagina del Codice Atlantico è datata ca. 1505-08, ossia è di poco più tarda dell’uso dell’acido nitrico nella zecca di Venezia [8]. Nella stessa pagina Leonardo fornisce due ricette per produrre l’acido:

*Acqua forte: libbre 1 di vetriolo
una di salnitro*

e una d’allume di rocca

*Acqua forte: libbre una di salnitro
una d’allume di rocca*

La prima è quella stessa ideata dallo pseudo-Geber, ma è meno precisa perché non è specificato il tipo di vetriolo. La seconda è un miscuglio che esclude il vetriolo del tutto e che si basa sulla distillazione del salnitro (nitrato di potassio) in presenza di allume di rocca (solfato di alluminio e potassio esaidrato). L’acido che ne risulta sarà forse stato un po’ meno puro, ma è più aggressivo. Alla fine, dopo varie frasi di non particolare interesse, Leonardo propone una terza ricetta:

*Acqua forte: sal armoniaco
coppo rosso per [e]qual parte
salpetra*

e così conclude: «Questa dissolve il sole.» La frase conclusiva indica che egli sapeva che con la terza ricetta, che aveva ricevuto da qualche informatore sicuramente non toscano, come indica la sostituzione del termine salnitro con “salpetra” e l’uso di “coppo

rosso”: nome romano per il minerale estratto alla Tolfa, che è alunite (solfato basico di alluminio e potassio) mista con jarosite (solfato basico di ferro ferrico e potassio e/o sodio), si otteneva un acido molto forte, capace di sciogliere anche l’oro (il sole, nella terminologia degli alchimisti). In effetti, un miscuglio in parti uguali di sale armoniaco (cloruro di ammonio) con coppo rosso e salnitro, distillato, produce un liquido rosso molto aggressivo in cui coesistono i tre acidi nitrico, prevalente, cloridrico e solforico. Era, di fatto, un’acqua regia fortemente reattiva e ossidante che, per quanto impura, era in grado di mandare in soluzione tutti i metalli.

L’enorme afflusso di oro e argento dall’America (spesso in leghe strane come il tumbaga) fece sì che, per tutto il Cinquecento, determinare il titolo dell’oro fu uno dei saggi più richiesti, mentre tra le pratiche metallurgiche si ebbe una forte ripresa dell’amalgamazione, nonostante la sua velenosità. In Messico e Perù, dove abbondava l’argento, si era sviluppato il metodo “del patio”, così chiamato perché il grezzo che conteneva l’argento, dopo essere stato finemente sminuzzato e misto a sale (2-3 libbre per quintale di grezzo), acqua e segatura, era raccolto in mucchi su un cortile lastricato (“patio”). Dopo aver mischiato e lavato il tutto, i mucchi erano spruzzati di mercurio (9-12 libbre per un mucchio di 18-30 quintali), esposti al sole per giorni sempre lavandolo, rivoltandolo e calpestandolo per mischiarlo bene: il sale bagnato rilasciava acido cloridrico che scioglieva tutti gli altri metalli facendoli assorbire dalla segatura. Per finire, si scaldava tutto al forno per evaporare il mercurio così da lasciare una spugna di solo metallo con qualche impurezza facilmente rimovibile. Il metodo era dannoso alla salute, ma gli spagnoli non se ne curavano: gli addetti erano “indios”! Un inconveniente era che, assieme all’argento, il mercurio legava l’oro, per cui era necessaria una fusione, una separazione e, infine, la determinazione del titolo, che si facevano con l’acido.

I minatori tedeschi, che alla fine del Quattrocento avevano scoperto il ricco distretto piombo-argentifero boemo-sassone, preferirono una raffinazione che usava un metodo più sicuro per la salute: l’inquartazione, che altro non è se non un perfezionamento della cementazione del Medioevo. Il minerale grezzo macinato fine era introdotto in un crogiolo in strati alterni



con un fondente costituito da 4 parti di mattone pesto, una di vetriolo e una di allume (o, in sua sostituzione di salgemma). Poi il crogiolo era scaldato per 16-18 ore a una temperatura inferiore a quella di fusione: i radicali acidi cloridrico e solforico rilasciati dalla dissociazione del fondente attaccano tutti i metalli presenti meno l'oro e l'argento. I metalli inutili, ossidati, impregnano il mattone pesto, che impedisce anche che la massa si fonda. Rimane un globulo di oro e argento. Si aggiunge argento fino in misura pari a un quarto del peso del globulo, si fonde in un crogiolo di ceramica porosa e con una coppellazione si separa tutto l'argento presente. L'oro che rimane sul fondo si pesa per determinare il titolo rispetto all'argento totale, tenendo conto di quel quarto che si era aggiunto al globulo.

L'anonimo *Probierebüchlein* [11], del 1524, ripropone un metodo medievale di fondere in crogiolo strati alterni del metallo impuro macinato e di un miscuglio di zolfo, antimonite e salgemma, con l'aggiunta di un "algol" di cui non si conosce bene la natura. In pratica, sfrutta la nota "antipatia" dell'oro per l'anione solfato che a caldo scioglie tutto il resto. Al termine, il crogiolo freddo avrà sul fondo l'oro, coperto da uno strato chiaro di argento e poi da uno di scoria (soprattutto litargirio). L'acido era noto, ma era utilizzato solo dagli orafi, per recuperare l'oro con cui era stato prima dorato un oggetto d'argento.

Una serie di metodi basati sugli acidi è invece descritta da Vannoccio Biringuccio [12], che dedica due interi libri al saggio dei metalli grezzi al fine di recuperarne tutto l'oro associato all'argento. Farlo con metodi al fuoco, come egli ha descritto prima per altri metalli come il rame, "*sarebbe gran fatica*"; migliore è la pratica d'usare "*acque acute, effettuose, et gagliarde*" che sciolgono tutto e lasciano l'oro "*come arena in fondo*" e ne permettono il recupero per decantazione. La "*acqua acuta*" o "*acqua forte comune*" si prepara distillando in un "*lambicco*" semipieno un miscuglio di una parte di salnitro e tre parti di allume della Tolfa, riempiendo lo spazio residuo di mattoni pesti oppure, meglio, di feccia di un'acqua forte già esausta. Egli propone l'uso di strumenti di vetro, per cui il riscaldamento deve essere lento e continuare fino a che dal becco dell'alambicco non esca più altro se non un vapore giallo. Il raffreddamento va fatto in fretta applicando stracci bagnati. L'intera procedura è quantitativa



Fig. 2 - Procedure di separazione dei grezzi minerali per separare oro da argento (Biringuccio 1550 f. 70 r)

perché ha una fase di pesata e può avere uno sviluppo semi-industriale (Fig. 2). Biringuccio, inoltre, afferma di conoscere un secondo e migliore metodo per separare l'oro dall'argento [12]: è la solita cementazione in crogiolo usando antimonite e zolfo, oppure borace, con ripetuti passaggi di macinazione e inquartamento fino a ottenere oro "*a l'ultima sua finezza*".

Giorgio Agricola [13] ripete, in una forma più elegante, le procedure di Biringuccio, ma le sviluppa fino a scala industriale. Il modo migliore di separare l'oro dall'argento è, per lui, la "*aqua valens*", ossia acido nitrico diluito ottenuto distillando vetriolo, allume e salnitro in varie proporzioni: tutto il metallo poi è disciolto in un crogiolo per cementazione e l'oro che rimane sul fondo si pesa per determinare la resa (Fig. 3). Agricola non dimentica il saggio allo striscio sulla pietra di paragone [6], anzi allega alla sua descrizione l'immagine di una serie di aghi da titolazione calibrata in ventiquattresimi.

Giovan Battista Della Porta, che riassume le conoscenze del suo tempo e descrive in dettaglio i diversi processi di distillazione [14], descrive due metodi, entrambi a caldo: uno per fusione del metallo in antimonite e successiva precipitazione dell'oro, che è fatto aderire a un grasso animale, e un altro sciogliendo la massa in acido solforico ottenuto distillando aceto e zolfo e facendo poi precipitare l'oro in feccia d'uva. In conclusione: nell'Europa del Rinascimento erano noti vari metodi di separazione dell'oro dall'argento e da altri metalli minori, con prevalenza dei due metodi metallurgici tradizionali di cementazione e inquartazione, non dannosi alla salute come l'amalgamazione, che si usava solo in colonia. Si conoscevano anche metodi chimici basati su acidi ancora impuri ed

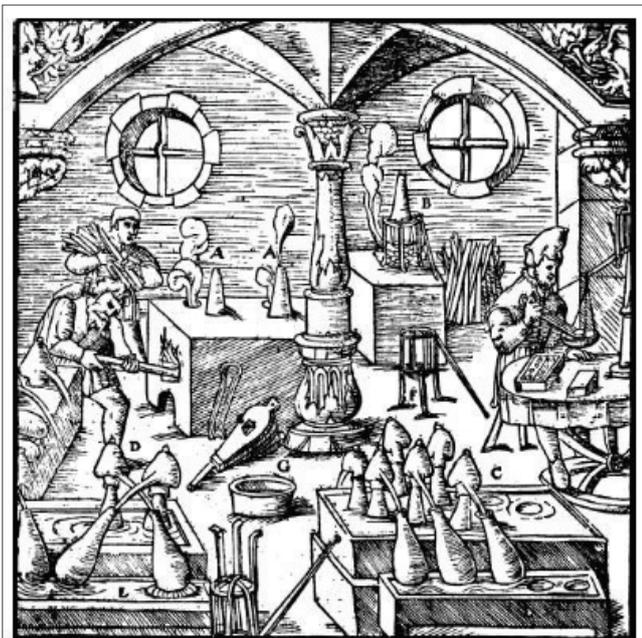


Fig. 3 - Sequenza delle operazioni per separare oro da argento (Agricola 1556 p. 360)

essi stavano già assumendo un ruolo notevole. Questi metodi discendevano da pratiche alchemiche e prevedevano lo scioglimento preliminare del metallo impuro in un bagno di acidi. Il fine ultimo era ottenere oro e argento puri per farne monete affidabili.

Ciò che il mondo attuale ha abbandonato è proprio l'oro monetale: la sua diffusione era già stata limitata nel 1933, ma è stata dismessa del tutto nel 1971, quando gli Stati Uniti, lasciato il "gold standard", furono i loro dollari e costrinsero i Paesi che aderirono all'accordo di Bretton Woods a depositare a Fort Knox tutto il loro oro monetato, dove lo conservano solo come barre e lingotti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Leonardo da Vinci, Scritti scelti (a cura di A. M. Brizio), UTET, Torino, 1966² [1953], pp. 495-497.
- [2] G. Pesce, G. Felloni, Le monete genovesi. Storia, arte ed economia delle monete di Genova dal 1139 al 1814, Cassa di Risparmio di Genova e Imperia, Genova, 1975.
- [3] M. Bernocchi, Le monete della repubblica fiorentina, Olschki, Firenze, 1976.
- [4] A. Zorzi, Il denaro di Venezia - Mercati e monete della Serenissima, Biblios, Cittadella, 2012.

- [5] Teofilo monaco, Le varie arti - De diversis artibus. Manuale di tecnica artistica medievale (a cura di A. Caffaro), Palladio, Salerno, 2000, pp. 348-351.
- [6] W.A. Oddy, *Endeavour*, 1986, **10**, 164.
- [7] Alchimia. I testi della tradizione occidentale (con un saggio introduttivo di M. Pereira), Mondadori, Milano, 2006, pp. 470-498.
- [8] G. Carbonelli, Sulle fonti storiche della chimica e dell'alchimia in Italia, Istituto Nazionale Medico Farmacologico, Roma, 1925, p. 152.
- [9] Il Codice Atlantico di Leonardo da Vinci nella Biblioteca Ambrosiana di Milano, trascrizione diplomatica e critica di G. Piumati, Hoepli, Milano, 1894, f. 244_v_b.
- [10] L. Reti, *Isis*, 1965, **56**, 307.
- [11] Bergwerk-und Probierebüchlein. A translation from German, by A.G. Sisco and C.S. Smith, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1949.
- [12] V. Biringuccio, De la Pirotechnia. Libri X, Navò, Venezia, 1540, ff. 63v-73v.
- [13] G. Agricola, De re metallica libri XII, Froben, Basileae, 1556, pp. 354-392.
- [14] G.B. Della Porta, Magiae naturalis libri XX, Salvianum, Neapoli, 1589, p. 115.

Gold Chemical Parting and Fineness Assay in Pre-Modern Europe

From 1252 to 1971 gold was the reference metal for money coining and value. Thus, a number of assay methods have developed to test its fineness. Most of them derive from alchemical practices conceived during the middle Ages and Renaissance. We review several of them, starting from Theophylus (12th century), through Leonardo da Vinci, up to the full Renaissance methods suggested by the anonymous author of Probierebüchlein, Biringuccio, Agricola and Della Porta (16th century). It is noteworthy that, although declaring his scorn for alchemy, Leonardo favoured the nitric acid test and described three recipes on how to produce it that differ from the earliest one by the pseudo-Geber (14th century).

IL TUO BUSINESS NON CONOSCE CONFINI.



JEEP COMPASS. BORN TO BE WILD.

Jeep® è un marchio registrato di FCA US LLC.

Gamma Compass: Consumo di carburante ciclo misto (l/100 km): 6.9 - 4.4; emissioni CO₂ (g/km): 160 - 117 con valori omologati determinati in base al ciclo NEDC di cui al Regolamento (UE) 692/2008. I valori sono indicati a fini comparativi e potrebbero non riflettere i valori effettivi.

Jeep[®]
THERE'S ONLY ONE



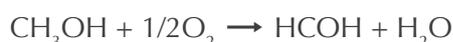
LA DIALETTICA DELL'IGNORANZA: IL RUOLO OCCULTO DEI METALLI NOBILI NELLO SVILUPPO DI IMPORTANTI PROCESSI INDUSTRIALI

Le proprietà catalitiche dei metalli nobili sono note da tempo, ma solo dalla seconda metà del secolo scorso il loro impiego ha acquistato un ruolo significativo nello sviluppo delle produzioni industriali di grande scala. Essi riguardano i processi di cracking e reforming, intesi a migliorare le prestazioni dei carburanti, la sintesi di intermedi ossigenati dagli idrocarburi insaturi ottenuti dal petrolio e la tutela dell'ambiente mediante l'impiego delle marmitte catalitiche. Tutto ciò fruendo di informazioni sperimentali, in attesa che l'applicazione di metodi di calcolo, sempre più potenti, alle teorie molecolari, permettano di fare previsioni affidabili sull'impiego dei metalli nobili e loro leghe in nuovi processi catalitici.

Nobili e virtuosi

L'oro (Au) e l'argento (Ag), ovvero i metalli con i quali si formano lingotti e monete, si considerano preziosi anche perché sono presenti in piccola concentrazione sulla crosta terrestre. Sono detti nobili, per la loro peculiare proprietà di resistere alla corrosione e all'ossidazione in presenza di aria umida. Oltre ad essi, sono considerati metalli nobili anche il rutenio (Ru), il rodio (Rh), il palladio (Pd), l'osmio (Os), l'iridio (Ir) e il platino (Pt). Appartengono al blocco degli elementi di transizione del sistema periodico le cui caratteristiche chimiche dipendono dall'occupazione degli orbitali di tipo *d* da parte degli elettroni esterni degli atomi [1, 2]. Anche se la loro nobiltà viene associata alla saturazione di tali orbitali, il loro comportamento chimico risulta complesso e quindi di particolare interesse. Pertanto il pregio dei metalli nobili non è dovuto solo al fatto che assecondano la vanità di chi indossa oggetti formati da argento, oro e platino, ma anche dal ruolo che hanno acquistato nello sviluppo dell'industria chimica che

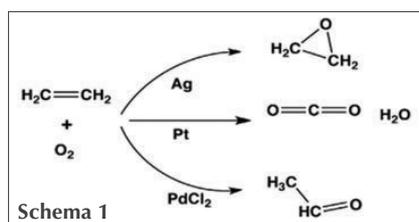
li utilizza quali catalizzatori [3]. Ad esempio l'argento, svolge tale funzione nella produzione di un importante intermedio per l'industria, quali la formaldeide, ottenuta per ossidazione del metanolo:



Le reazioni dell'etilene con l'ossigeno, sono a loro volta catalizzate da metalli nobili, in modo diverso come appare nello Schema 1.

La prima reazione dal basso, viene condotta in soluzione acquosa in presenza di PdCl₂ ed è importante perché permette di funzionalizzare l'etilene attraverso la formazione di aldeide acetica, che costituisce un importante intermedio in diverse sintesi organiche.

Operando in condizioni eterogenee, in presenza di platino viene invece catalizzata la reazione di combustione dell'etilene, mentre in presenza di argento ha luogo la formazione dell'ossido di etilene. L'argento è l'unico catalizzatore solido in grado di





trasformare con buone rese l'etilene, un sottoprodotto del petrolio, nel suo ossido, che pertanto diventa un intermedio fondamentale per la preparazione di polimeri la cui produzione mondiale supera milioni di tonnellate all'anno. Viene infatti impiegato nella preparazione di tessuti, nella fabbricazione di materiali solidi di vario uso, e per la produzione di un antigelo.

Se la reazione di ossidazione in presenza di argento viene condotta sul propilene, che differisce dall'etilene per la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo metilico, si ottiene anidride carbonica ed acqua, mettendo in rilievo l'importanza della selettività nelle applicazioni della catalisi.

In sostanza, anche se i metalli nobili vengono ritenuti inerti agli agenti ambientali, tuttavia, in misura diversa, hanno la capacità di influenzare attraverso la catalisi il corso di eventi chimici. Si manifesta nella tendenza di rompere i legami presenti in altre molecole, in particolare del tipo C-H, C-C, C-O ed N-O, agevolando successive trasformazioni chimiche che potenzialmente possono portare a diversi prodotti.

Una tipica reazione catalizzata da metalli nobili è l'addizione dell'idrogeno agli idrocarburi contenenti un doppio legame carbonio-carbonio, presente negli alcheni e negli acidi grassi insaturi. Vengono utilizzati quali catalizzatori il palladio e il platino, che attivano l'idrogeno formando degli idruri superficiali aventi l'energia del legame metallo-idrogeno relativamente debole. Pertanto l'idrogeno può essere trasferito alle molecole insature adsorbite, attraverso la rottura del doppio legame, come si verifica per l'etilene che si trasforma in etano. La reazione è reversibile perché all'aumentare della temperatura si raggiunge uno stato di equilibrio al di sopra del quale procede in senso inverso, dando luogo alla deidrogenazione dell'etano con formazione dell'insaturo etilene.

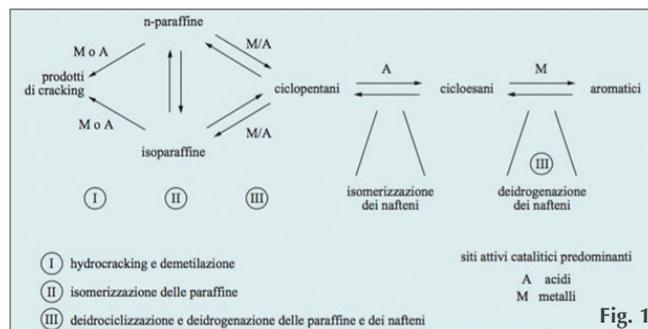
Significative applicazioni

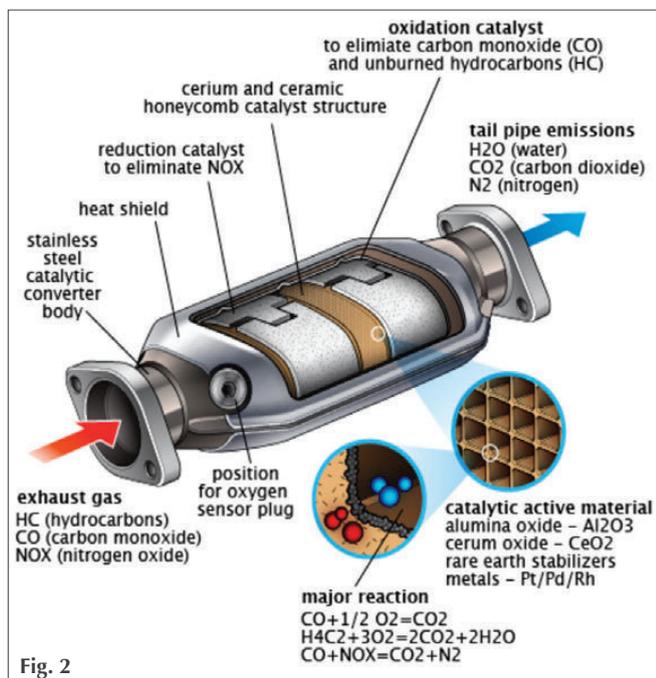
Nell'ampia panoramica delle reazioni catalizzate da metalli nobili, un particolare rilievo va conferito a quelle che intervengono nel trattamento delle miscele di idrocarburi presenti nei grezzi petroliferi, attraverso i processi di *reforming*, grazie ai quali è possibile migliorare in modo significativo le prestazioni dei carburanti. Il primo di tali processi, realizzato nel 1949 dalla società americana UOP (*Universal Oil Products*), è stato

emblematicamente chiamato *platforming* perché basato sull'impiego del platino quale catalizzatore. Come illustrato nella Fig. 1 [4], combinando il processo di *cracking*, condotto con catalizzatori acidi a base di zeoliti, con il *platforming* che nelle condizioni operative impiegate favorisce i processi di deidrogenazione, si ottengono miscele di idrocarburi ramificati con elevato potere antidetonante. Sono inoltre presenti composti aromatici, quali il benzene, il toluene e gli xileni, che vengono utilizzati per la produzione di polimeri. Successivi sviluppi hanno messo in evidenza i vantaggi nell'impiego del renio, unitamente al platino, promuovendo l'uso catalitico delle leghe dei metalli di transizione.

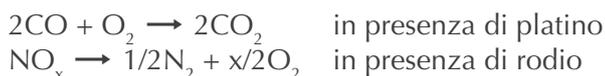
Gli impianti di *platforming* sono significativamente migliorati grazie all'impiego di una tecnologia a letto mobile, nella quale viene effettuata una rigenerazione continua del catalizzatore attraverso la rimozione per combustione dei depositi carboniosi. Pertanto lo sviluppo dell'ingegneria dei processi catalitici (*Catalytic reaction engineering*) sta offrendo ai progettisti gli strumenti per l'affidabile costruzione di reattori di dimensioni sempre più elevate. Ad esempio a Jamnagar (India) è stata recentemente avviata una raffineria in grado di trattare ogni giorno più di mezzo milione di barili di greggio petrolifero.

Un'ulteriore importante applicazione dei metalli nobili quali catalizzatori si riscontra nella cosiddetta marmitta catalitica. Come illustrato nella Fig. 2, costituisce un vero e proprio reattore chimico nel quale vengono fatti fluire i gas di scarico dei motori a combustione interna. Viene applicata a tutte le autovetture poiché la sua presenza tutela i centri urbani dall'inquinamento locale, che in loro assenza raggiungerebbe quote intollerabili, mettendo così in discussione lo sviluppo dell'industria automobilistica. Contiene nel suo interno platino, pal-





ladio e rodio che catalizzano alcune reazioni chimiche che eliminano le molecole tossiche o inquinanti, quali il monossido di carbonio (CO) e gli ossidi dell'azoto (NO_x). Inoltre viene completato il consumo degli idrocarburi non totalmente degradati durante la combustione, e vengono decomposti gli ossidi di azoto:



Tali processi di abbattimento degli inquinanti, applicati originariamente ai mezzi di trasporto, sono stati successivamente estesi agli impianti fissi di generazione dell'energia mediante la combustione. Pertanto la realizzazione delle marmitte catalitiche, punto di incontro dell'ingegneria energetica con quella chimica, ha fornito un esempio concreto di come si possa contribuire allo sviluppo pur tutelando l'ambiente.

Verum ipsum factum

L'ingresso formale della catalisi nella chimica ha avuto luogo nel 1835 per opera di Berzelius. Attualmente ricopre una posizione di rilievo nel panorama scientifico-tecnologico, grazie all'impiego di tecniche sofisticate ed accurate di indagine sulle caratteristiche superficiali dei materiali coinvolti. Grazie a ciò, lo sviluppo dei suoi aspetti ingegneristici ha raggiunto un notevole

livello di maturità, anche in virtù della padronanza dei processi di trasporto di calore e materia che intervengono nei sistemi eterogenei in cui hanno luogo diverse reazioni chimiche interconnesse. Allo stato attuale è possibile fare calcoli accurati per il trasferimento dei risultati ottenuti in laboratorio alle scale richieste per realizzare le sempre più elevate produzioni industriali. Per merito di questi successi è stato stimato che la catalisi eterogenea sia presente in più del 20% della produzione industriale mondiale.

Tuttavia, anche se in tale quadro vengono utilizzati con successo diversi catalizzatori per svariate applicazioni, la variegata tipologia dei fenomeni catalitici presenta tuttora aspetti elusivi. La fisica dello stato solido, che ha avuto notevole successo nello sviluppo delle tecnologie elettroniche, è basata sul presupposto che i numerosi orbitali atomici degli atomi presenti nei solidi diano luogo a bande continue di valori dell'energia. Per i metalli di transizione l'enfasi è stata ovviamente posta sulla banda derivante dalla sovrapposizione degli orbitali *d*, o *d-band*, con un approccio approssimato, ma utile per i problemi riguardanti, in particolare, l'impiego di leghe quali catalizzatori. Le energie di legame dei reagenti agli atomi superficiali e quelle di attivazione delle reazioni superficiali, che definiscono il percorso dei processi catalitici, dipendono dall'interazione degli elettroni delle molecole coinvolte con quelli della zona centrale della banda *d*.

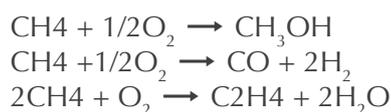
Purtroppo le reazioni chimiche che hanno luogo su una superficie, risultano più complicate di quanto si verifici in fase gassosa, venendo meno la regola della conservazione degli elettroni, perché i metalli mettono a disposizione la loro ampia riserva di elettroni presente nelle bande. Per esempio la difficoltà di ottenere ossido di propilene nell'ossidazione su argento del propilene, a differenza di quanto si verifica per l'etilene, non risulta giustificabile sulla base di meccanismi che coinvolgono la natura dei legami fra le molecole adsorbite e la superficie catalitica, ma più semplicemente si deve attribuire al fatto che i legami C-H del gruppo metilico vengono facilmente attaccati dagli atomi di ossigeno chemiadsorbiti sulla superficie.

Il panorama interpretativo della catalisi condotta con metalli nobili, e in generale con metalli di transizione e loro leghe, è stato pertanto ampliato fruendo delle analogie con la chimica metallorganica, soprattutto per quanto concerne il comportamento degli interme-



di chemiadsorbiti, conferendo pertanto maggior rilievo alle interazioni locali rispetto agli effetti collettivi. Le loro strutture possono essere determinate mediante metodi spettroscopici. In particolare, applicando le tecniche di spettroscopia vibrazionale e di spettroscopia fotoelettronica è possibile identificare gli intermedi delle reazioni presenti sulle superfici e seguirne l'evoluzione durante le reazioni catalitiche poiché in alcuni casi possono essere identificati mediante la *Scanning Tunneling Spectroscopy*, o STS.

"*Verum ipsum factum*" scriveva Gian Battista Vico, e queste parole, trasferite alla catalisi, sembrano suggerire che malgrado l'impiego di sofisticate tecniche di analisi superficiale, le ricerche non si sono ancora emancipate dal contributo dell'inventiva, aperta alle sorprese, dei ricercatori, impegnati in un approccio del tipo "*trial and error*". Lasciando così aperto il problema di quali conoscenze siano richieste per poter prevedere la natura e le caratteristiche di un catalizzatore che sia in grado di promuovere una reazione assente dall'inventario delle trasformazioni catalitiche note. A titolo illustrativo si possono menzionare alcune reazioni riguardanti possibili trasformazioni del metano, che, se potessero essere condotte grazie all'impiego di un opportuno catalizzatore, influirebbero significativamente sullo sviluppo delle industrie chimica ed energetica.



Purtroppo sono ancora in attesa di adeguati catalizzatori che soddisfino a tale richiesta.

La catalisi in "silico"?

L'espansione del calcolo elettronico ha avuto negli ultimi anni ricadute straordinarie negli sviluppi della scienza e della tecnologia. Altre si stanno aprendo con le prospettive di impiegare i calcolatori quantistici, i cui risultati possono essere confrontati con una mole sempre più ricca di dati sperimentali. Ci si deve allora interrogare su quanto e come le applicazioni della catalisi trarranno vantaggio da questa prospettiva.

In questo quadro sono stati conseguiti progressi significativi nella valutazione dell'energia dei sistemi molecolari, attraverso l'impiego di una funzione $\rho(r)$ che esprime la densità dei loro elettroni in ogni posizione dello

spazio, definita da un vettore \mathbf{r} . In questo approccio, battezzato del funzionale densità (DFT), l'energia di un sistema molecolare è data dalla somma di una serie di contributi che riflettono i diversi tipi di interazioni in gioco [5], tutte espresse in funzione della densità degli elettroni, come visualizzato in Fig. 3.

Il primo termine al secondo membro fornisce l'energia cinetica, il secondo l'energia potenziale di interazione coulombiana, espressa dal potenziale $v(r)$, con i nuclei ed il terzo le interazioni, sempre di tipo coulombiano, fra gli elettroni. L'ultimo termine, che viene definito non classico, contiene l'energia di scambio fra ciascuna coppia di elettroni dovuta alla loro identità, e quella di correlazione, introdotta per correggere l'inconveniente che il moto di ciascun elettrone, descritto mediante la densità, viene influenzato da quello degli altri attraverso un campo medio che non impedisce ad una coppia di elettroni di occupare la stessa posizione nello spazio. Pur essendo il termine NC piccolo rispetto agli altri, diviene però il più importante nei calcoli concernenti le trasformazioni in cui hanno luogo rotture e formazione di legami. Le energie di scambio e di correlazione vengono valutate mediante ragionevoli approssimazioni, fruendo anche di informazioni sperimentali. L'applicazione del metodo variazionale, inteso a minimizzare l'energia del sistema, permette infine di determinare nel contempo il suo valore e la funzione $\rho(r)$ per lo stato fondamentale.

L'approccio fornisce valori accurati delle energie coinvolte nei processi molecolari, inclusi quelli che avvengono sulla superficie di un solido, fornendo, almeno potenzialmente, gli strumenti richiesti per valutare la velocità dei diversi stadi coinvolti in un processo catalitico. Ne consegue la prospettiva di ottenere un legame fra le proprietà del catalizzatore e le energie di adsorbimento ed attivazione dei vari processi elementari in gioco.

L'impossibilità di tener conto di tutti gli atomi del solido impone la scelta di un'opportuna strategia di approccio, la più semplice delle quali si focalizza sull'analisi di gruppi di atomi, ipotizzando che quelli a loro esterni

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + NC[\rho(\mathbf{r})]$$

kinetic
interaction with nuclei
Interaction between electrons
Exchange + correlation

↓

Fig. 3

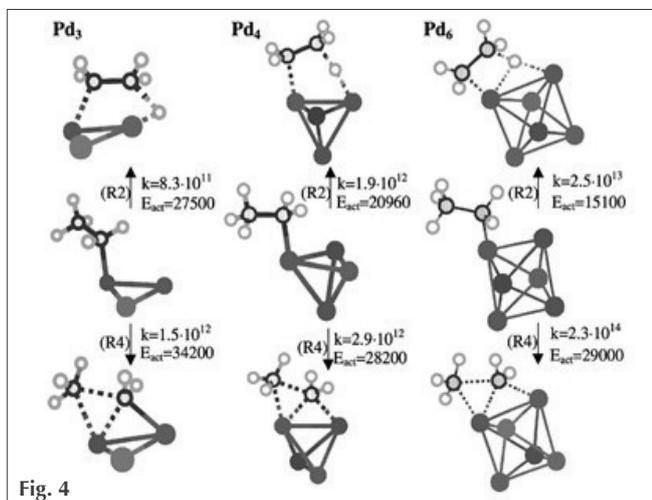


Fig. 4

esercitino un'azione trascurabile. A titolo di esempio, fra quelli presenti in letteratura, menzioniamo i risultati di calcoli sulle reazioni parallele di deidrogenazione R(2) ed idrogenolisi dell'etano R(4) su diversi clusters di palladio [6]. I risultati dei calcoli, condotti con il metodo DFT, riportati nella Fig. 4, rivelano la sensibilità dei parametri, quali l'energia di attivazione e la costante di velocità di reazione, dalla geometria dei cluster di palladio.

La conoscenza delle possibili reazioni superficiali offre un importante strumento teorico per esplorare il comportamento di un solido in relazione alle sue capacità quale catalizzatore.

Un altro esempio [7] riguarda l'influenza dell'aggiunta di argento ad un catalizzatore di palladio impiegato per l'idrogenazione dell'acetilene ad etilene dove, grazie all'impiego del metodo DFT, è stato costruito il cammino energetico delle reazioni superficiali nel passaggio dai reagenti (acetilene più idrogeno) al prodotto costituito da etilene, tenendo conto della presenza di interme-

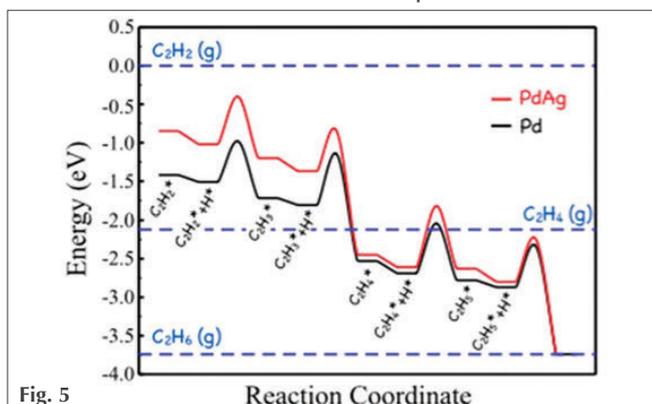


Fig. 5

di superficiali. L'aggiunta di argento (curva rossa) esalta la selettività, ma deprime l'attività, poiché diminuisce l'energia di adsorbimento (Fig. 5).

In conclusione le caratteristiche dei problemi che si devono affrontare appaiono ben definite, i lavori sono in corso e le prospettive avvincenti. Anche se purtroppo ancora incerte per la loro complessità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.J. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press, 2014.
- [2] S. Cotton, *Chemistry of of Precious Metals*, Chapman Hall, 1997.
- [3] C.G. Freyschlag, R.J. Madix, *Precious metal magic: catalytic wizardry*, DOI [10.1016/S1369-7021\(11\)70085-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70085-2) Get rights and content.
- [4] M. Stine, *Reforming Catalitico*, Enciclopedia degli Idrocarburi, ENI, Treccani, Vol. II, pag. 163, 2006.
- [5] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [6] V. Bertani, C. Cavallotti, M. Masi, S. Carrà, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **204-205**, 771.
- [7] J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *PNAS*, 2011, **18**, 937, DOI [10.1073/pnas.1006652108](https://doi.org/10.1073/pnas.1006652108).

The Dialectic of Ignorance: the Hidden Role of Noble Metals in the Development of Important Industrial Processes

The catalytic properties of noble metals have long been known, but only since the second half of the last century their use acquired a significant role in the development of large-scale industrial productions. They concern the cracking and reforming processes of oil, aimed to improve the performance of fuels, the synthesis of oxygenated intermediates from unsaturated hydrocarbons, and the protection of the environment through the use of catalytic converters. All this on the basis of experimental informations, waiting that the application of increasingly powerful calculation methods to molecular theories, allow to make reliable predictions on the use of the noble metals and their alloys for new catalytic processes.

Mostra Convegno Tecnologie per il Petrolchimico

mct

Petrolchimico

mct Petrolchimico viene ormai riconosciuto come l'evento di riferimento verticale per le tecnologie per l'industria petrolchimica. In una sola giornata si approfondiscono temi quali: strumentazione e controllo, sistemi di automazione, calore ed energia, laboratorio di analisi, trattamento acqua/aria/scarichi industriali, manutenzione degli impianti, controllo accessi, safety & security.

L'ingresso è gratuito per gli operatori preregistrati.

Il programma prevede:

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

29 novembre 2018

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

In concomitanza con

mct
Cyber Security

Sponsored by



SICK
Sensor Intelligence.



Organizzato da

EIOM

Partner ufficiale

PLC Forum
www.plcforum.it



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



10

edizioni di successo



+1.000

operatori previsti



+130

aziende rappresentate



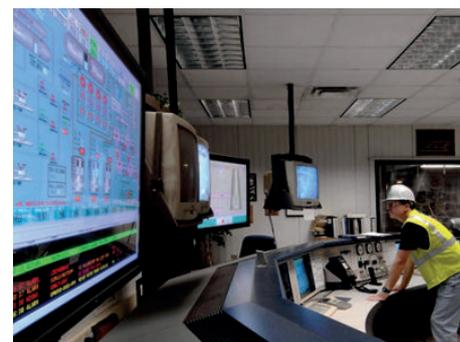
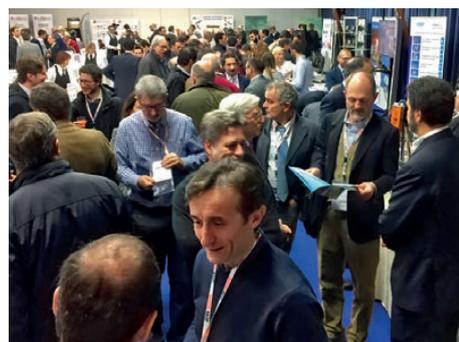
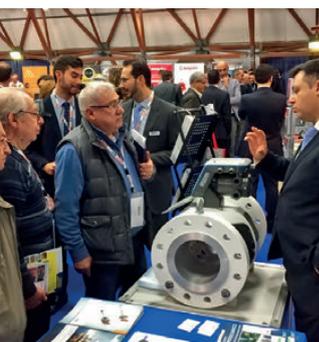
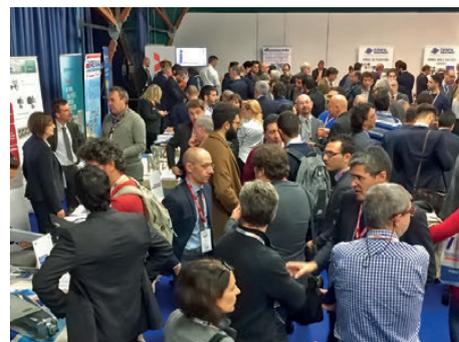
3

convegni plenari



+25

workshop



www.mctpetrolchimico.com

MARIA VITTORIA BARBARULO^AFRANCO CALASCIBETTA^B^ALICEO CLASSICO MONTALE, ROMA^BFACOLTÀ DI SCIENZE MFN, LA SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

FRANCO.CALASCIBETTA@UNIROMA1.IT

“UN AGO IN UN PAGLIAIO”. FRITZ HABER E L’ESTRAZIONE DELL’ORO DALL’ACQUA DI MARE

Fritz Haber alla fine della prima guerra mondiale si occupò del progetto di recuperare l’oro dall’acqua di mare, con lo scopo patriottico di contribuire così al pagamento delle enormi riparazioni di guerra richieste alla Germania. Dopo alcuni anni di ricerche egli abbandonò l’impresa in quanto si convinse che la quantità d’oro presente nei numerosi campioni esaminati era molto inferiore a quella necessaria per rendere redditizia l’estrazione.



Fritz Haber

Introduzione

La fine della prima guerra mondiale significò per Fritz Haber (1868-1934) l’inizio di un periodo di profonda amarezza e depressione. Egli, fedele all’idea che uno scienziato avrebbe dovuto servire l’umanità in pace e la propria patria in guerra, durante gli anni del conflitto si era speso senza

riserve per contribuire alla vittoria della Germania. J.E. Coates nella Haber Memorial Lecture, tenuta alla Chemical Society, affermò che gli anni della guerra erano stati per lo scienziato tedesco “il più grande periodo della sua vita” [1]. Era stato *Kriegsfreiwilliger* (volontario) nel corso dell’intera Grande Guerra e direttore di dipartimento nell’allora Ministero prussiano della Guerra, come testimoniato da R. Willstätter nel discorso celebrativo dei sessant’anni di Haber [2].

Ciò spiega quanto la sconfitta e le sue conseguenze furono per lui uno shock tremendo.

Contribuirono a tale stato d’animo sia le condizioni economiche e politiche del Paese sia la sua situazione personale come scienziato e come direttore del Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Il Trattato di Versailles del 1919 sancì il principio che la Germania ed i suoi alleati fossero responsabili di tutte le perdite ed i danni che avevano causato con la loro aggressione (Art. 231). Una prima successiva quantificazione delle spese di guerra a carico della Germania fu di circa 100 miliardi di marchi oro, corrispondenti all’epoca al valore di 50.000 tonnellate di oro puro. Era una richiesta insostenibile e nasceva principalmente dall’intransigenza della Francia e del suo Presidente del Consiglio George Clemenceau che, malgrado i dubbi degli altri alleati, impose condizioni che vennero definite “una pace cartaginese” dall’economista inglese J.M. Keynes [3]. L’entità di tali riparazioni di guerra fu negli anni successivi consistentemente ridimensionata, ma nell’immediato essa venne vista dai tedeschi come un’enorme umiliazione per la loro nazione.

La minaccia di tale debito si accompagnò, a partire dal 1920, ad un’inflazione galoppante che portò ad esempio in pochi mesi un dollaro statunitense ad essere scambiato con centinaia e poi migliaia ed infine milioni o addirittura miliardi di marchi.

Questo ovviamente ebbe effetto anche sull’Istituto diretto da Haber che si trovò in quel periodo in notevolissime difficoltà finanziarie. La vita scientifica dell’Istituto era inoltre pesantemente condizionata dalle ispezioni che in esso venivano effettuate dai rappresentanti delle nazioni alleate.



Anche a livello personale Haber da un lato ebbe la soddisfazione di vedersi assegnato nel 1919 il premio Nobel per la Chimica per il 1918, ma dall'altro dovette subire violente proteste per tale riconoscimento da parte di molti scienziati occidentali. Essi contestavano le sue responsabilità nel sovrintendere la produzione e l'utilizzo dei gas tossici da parte della Germania durante la guerra. Inoltre il Trattato di Versailles (Art. 228) prevedeva la possibilità di «portare davanti ai tribunali militari le persone accusate di aver commesso atti in violazione delle leggi e dei costumi di guerra». Per alcuni mesi nel 1919, Haber temette perciò che il suo nome potesse comparire nelle liste di ricercati che si stavano scrivendo e preferì rifugiarsi per un breve periodo in Svizzera per sfuggire ad un eventuale arresto [4].

Fu in questo contesto che a partire dal 1920 iniziarono le ricerche di Haber sulla fattibilità e convenienza dell'estrazione dell'oro dal mare, per cercare ancora una volta di portare il suo contributo di scienziato alla propria nazione.

Gli studi precedenti

Quasi tutti coloro che si sono occupati di questa vicenda, che impegnò Haber per alcuni anni, non mancano in genere di citare un passo del manuale di S. Arrhenius *Lehrbuch der kosmischen Physik* [5] in cui lo scienziato svedese nel 1902 aveva indicato per l'oro negli oceani una concentrazione di 6 mg per tonnellata di acqua marina. Certamente l'autorità di Arrhenius poté costituire per Haber un avallo notevole all'attendibilità di tale dato. D'altro canto lo scienziato svedese lo aveva probabilmente riportato basandosi su precedenti ricerche di vari autori pubblicate nella seconda metà del XIX secolo, di cui qui sotto daremo un paio di accenni. Queste erano frutto dei miglioramenti apportati in quei decenni nell'analisi chimica e nella messa a punto di specifiche procedure ritenute adatte ad isolare il metallo prezioso anche in minime quantità.

Il primo che si cimentò in questa ricerca dell'oro nell'acqua di mare fu nel 1872 l'inglese E. Sonstadt che utilizzò campioni provenienti da una baia dell'isola di Man. Dopo aver effettuato l'analisi con tre diverse procedure, affermò che la concentrazione di oro nel mare era non molto minore di 60 mg per tonnellata

di acqua, ma di fatto non riuscì a determinarla direttamente, contentandosi della colorazione di un deposito in un crogiolo confrontata con quella di un campione noto^a [6].

Nel 1895 uno scienziato australiano, A. Liversidge, tentò di determinare l'oro e l'argento presenti nel mare del Nuovo Galles del Sud. Per l'oro egli eseguì molte esperienze con diverse procedure, basate sulla precipitazione di un solido, idrossido ferrico oppure piombo metallico ridotto tramite una lamina di zinco. In ogni caso il solido nel formarsi inglobava in sé l'oro contenuto nell'acqua di mare [7]. Il processo terminava sempre nei vari casi con la coppellazione^b. Da queste esperienze l'autore credette di poter confermare i dati di Sonstadt, ricavando in alcune sue analisi una concentrazione di oro tra i 30 e i 60 milligrammi per tonnellata di acqua di mare.

Successive ricerche a cavallo tra il XIX e il XX secolo portarono a ritenere che le stime sulla presenza di oro nel mare proposte da Sonstadt o Liversidge dovevano probabilmente essere ridimensionate e che comunque la concentrazione del metallo prezioso poteva essere assai diversa da mare a mare. Ad esempio P. De Wilde, che pure mostrò di dare un qualche credito ai dati precedenti, non riuscì a riottenere quando utilizzò l'acqua adiacente le coste del Belgio [9]. Tuttavia l'idea che gli oceani della Terra contenessero globalmente una quantità di oro enorme e che potesse essere economicamente fattibile pensare di estrarre su grande scala il metallo cominciò a circolare. Lo stesso Arrhenius nel manuale già citato arrivò a stimare in 8.000 miliardi di tonnellate l'oro presente nel mare, 5 tonnellate per ogni uomo che all'epoca abitava il pianeta.

A conferma di ciò, in effetti in quegli anni vennero registrati in vari Paesi decine di brevetti in cui erano presentati metodi e progetti di impianti per l'estrazione dell'oro dal mare. Molti di essi furono citati dallo stesso Haber in un articolo del 1927 [10]. Anche in questo caso ci limitiamo a citare alcuni di questi brevetti a titolo di esempio. Essi possono essere letti in dettaglio cercandoli col loro numero sul web [11].

Uno dei primi metodi fu proposto nel 1893 da H.A. Unicke (Pat. US 560997). Secondo l'autore sarebbe bastato far fluire, tramite una pompa, acqua di mare

^aIl principale metodo utilizzato da Sonstadt per la determinazione quantitativa dell'oro era basato sull'antica reazione di formazione della "porpora di Cassio": un campione di oro è trattato con una soluzione concentrata di idrogeno ioduro; una o due gocce della soluzione risultante vengono aggiunte ad una soluzione concentrata di stagno(II) cloruro, con formazione immediata della porpora di Cassio. L'intensità della colorazione rossa della sospensione di oro colloidale è in relazione con la quantità di oro presente ed è pertanto un metodo per la determinazione di piccole quantità di oro.

^bCrediamo esuli dal contenuto del nostro articolo soffermarci su questo metodo, antico ma ancor oggi usato, per la purificazione dell'oro [8]. Sulla coppellazione torneremo più oltre nel presente articolo.

attraverso uno strato di carbone animale per poi recuperare l'oro adsorbito dal carbone tramite combustione oppure trattamento con cianuro di potassio.

Nel 1899 un inglese, J.P. Duke, brevettò un metodo (Pat. US 734683) per ottenere dal mare oro nello stato metallico, partendo dall'idea che esso si trovasse nell'acqua sotto forma di alogenuro. Metodi di riduzione elettrolitica, oppure con zinco o con sostanze organiche, quali l'acido gallico, erano da considerare troppo costosi. La soluzione proposta dall'inventore consisteva nel far passare l'acqua marina attraverso strati di carbonato di calcio, in pratica rocce calcaree preferibilmente già presenti nelle vicinanze del mare. Nel 1916 O. Nagel, un cittadino americano residente in Austria (Pat. US 1358096) presentò un brevetto che tornava all'ipotesi dell'adsorbimento dell'oro mediante un materiale adsorbente, introducendo come idea originale un prefiltraggio dell'acqua di mare con sabbia allo scopo di eliminare microorganismi e solidi in sospensione. Inoltre si proponevano, come assorbenti per l'oro ed altri metalli nobili, materiali vari quali scorie di altoforno granulate e rivestite con idrossido di ferro oppure pietra pomice ricoperta con idrossido di alluminio. Secondo l'autore essi erano in grado di assorbire l'oro sia che esso fosse presente come alogenuro, oppure come ione in soluzione o anche nello stato colloidale.

In un paio di casi, ancor prima della Grande Guerra, si cercò perfino di passare dalla teoria alla pratica e si pensò di realizzare impianti industriali, basati su brevetti tipo quelli citati o ad essi analoghi. In entrambi i casi i progetti abortirono però in breve tempo. Notevole come in uno di questi fosse stato coinvolto come consulente scientifico W. Ramsay, insignito proprio in quegli anni del premio Nobel [12].

Il Meergoldprojekt e il Dipartimento segreto M del Kaiser Wilhelm Institut

Tale scenario storico consente di comprendere bene da un lato perché negli anni Venti del Novecento in Germania si sia verificato il rinascimento dell'alchimia, rinvigo-

rendo l'idea della trasmutazione dei metalli, dall'altro perché abbia preso corpo la suggestiva ipotesi di recuperare l'oro del mare.

Haber, che aveva fino a quel momento ritenuto «l'oro un metallo poco versatile, utile per gioielli e otturazioni dentistiche» [13], cominciò a riflettere sul fatto che, se fosse stato ottenuto in quantità adeguata, avrebbe aiutato la Germania nella difficile congiuntura economica di cui abbiamo parlato nell'introduzione. Accantonò subito ogni ipotesi di trasmutazione ed avviò la progettazione di un metodo che ne consentisse il recupero, avendo sempre in mente, come riferimento operativo, quel valore di 6 mg di oro per tonnellata di acqua di mare, riconfermatogli dallo stesso Arrhenius a Stoccolma nel giugno-luglio del 1920, in occasione del discorso per la consegna del premio Nobel allo scienziato tedesco [14].

La letteratura scientifica dell'epoca, come abbiamo visto, era ricca e varia per il considerevole numero di lavori pubblicati, sebbene offrisse dati spesso contraddittori; tra gli studi precedenti erano apparsi a Haber degni di nota anche quelli effettuati tra il 1897 ed il 1901 da John R. Don, M. Pack e L. Wagoner [10], rispettivamente un geologo e buon conoscitore di metodi docimastici, un numismatico ed un esperto nell'uso di crogioli e coppelle. Lo scienziato tedesco era tut-

tavia ben consapevole che per determinare correttamente la quantità di oro nell'acqua di mare crogiolo e coppelle non sarebbero stati sufficienti, se non si fosse preliminarmente proceduto alla separazione del metallo dall'acqua e alla preparazione di una lega con piombo puro. Alla luce di questi dati, nel 1920 Haber intraprese una lunga serie di studi preparatori, cominciando con l'analisi di soluzioni saline realizzate *ad hoc*, contenenti 5 mg di oro cloruro per m³ di acqua [13]; tali soluzioni standard erano trattate con piombo solfuro nel processo di micro-coppellazione dell'oro (Fig. 1).

Con i metodi analitici all'epoca disponibili furono esaminati molti campioni di acque marine, riscon-

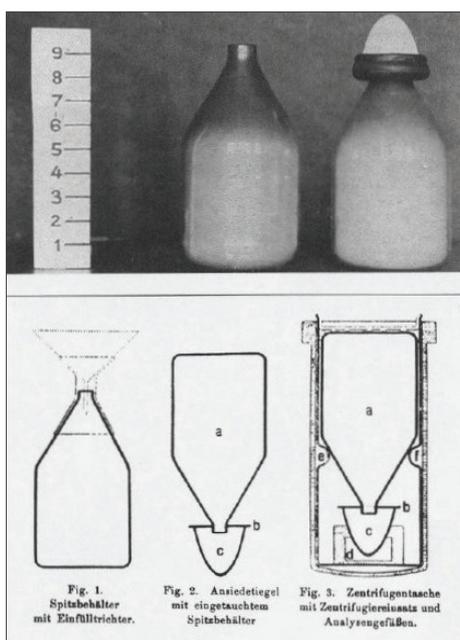


Fig. 1 - Strumenti utilizzati per la preparazione delle perle [17]



Fig. 2 - Il gruppo del Meergoldprojekt [13]

trando quantità di oro coerenti con i valori medi trovati in precedenza. In particolare, Haber riteneva significativo il fatto che nel Mare del Nord la concentrazione del metallo aumentasse man mano che i campioni venivano prelevati lontano dalla foce dei fiumi e tendesse proporzionalmente alla concentrazione salina dell'acqua di mare. Era perciò ragionevole che anche in alto mare l'oro fosse presente con una distribuzione omogenea ed in quantità sufficiente [15]. Le analisi dell'acqua del Reno (1925) indicavano la via della ricerca "verso il mare". Haber scrisse: «*Il Reno è un fiume d'oro e, del resto, lo stato del Baden un secolo fa ve ne aveva ricavato l'oro per le sue monete... Con un semplice calcolo si poteva prevedere che nel corso di un anno la quantità di oro trasportata dal fiume fosse circa 200 kg*» [16].

Con entusiasmo e grande generosità, senza mai preoccuparsi del fatto (non così improbabile) che le sue ricerche avrebbero potuto rivelarsi un fallimento, Haber avviò dunque il Meergoldprojekt del dipartimento segreto M del KWI (Fig. 2).

Il primo passo era prendere contatto con esperti di costruzioni navali e traffico marittimo, per valutare se fosse possibile, anche dal punto di vista economico, impiegare in alto mare una nave speciale in grado di filtrare con un pre-filtro grandi volumi di acqua, successivamente trattati con piccole quantità di polisolfuro alcalino e rame solfato e pompati attraverso un filtro a grana fine. Le informazioni dei cantieri Vulkan e dell'Hamburg Amerikanische Packetfahrt Actien Gesellschaft (HAPAG) o Hamburg-Amerika Linie rendevano plausibile la copertura dei costi con pochi mg di oro per tonnellata d'acqua filtrata [10].

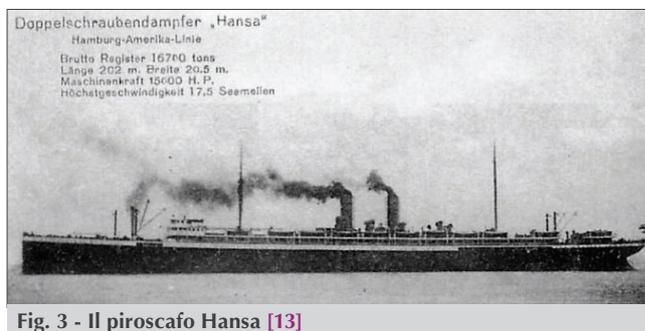


Fig. 3 - Il piroscafo Hansa [13]

Haber aveva calcolato i costi di sviluppo del progetto e, in particolare, quelli relativi ai viaggi di ricerca ed aveva individuato i possibili finanziatori dell'impresa nella Deutsche Gold - und Silber-Scheideanstalt - De-gussa e nella Metallgesellschaft, con la propria banca. Il 19 luglio 1923, perciò Haber, con alcuni dei suoi collaboratori si imbarcò sul piroscafo *Hansa* (Fig. 3).

La nave, utilizzata per il trasporto passeggeri sulla rotta Amburgo-New York, era stata modificata nei cantieri di Amburgo con l'allestimento del laboratorio per le analisi delle acque marine e i successivi trattamenti dei campioni che sarebbero stati raccolti nel corso del viaggio. Benché il gruppo cercasse di operare in modo discreto nell'immersione fuori bordo degli strumenti per il campionamento, le quattro brevi soste effettuate per tale scopo furono notate da alcuni passeggeri che credettero persino di aver visto la nave lasciar dietro di sé una scia blu cangiante, non appena ripresa la navigazione. La stampa statunitense dette grande risalto alle ricerche dello scienziato tedesco, con articoli che si lanciarono in ipotesi più o meno fantasiose sugli scopi degli esperimenti che si compivano a bordo della nave, legati al problema della corrosione dei metalli o



Fig. 4 - Il laboratorio per la determinazione dell'oro durante la navigazione [17]

Fonte	Anno	Ref.	Oro (ng/kg)
Arrhenius	1903	[5]	6.000
Haber mare	1922-28	[10]	4-8.000
Haber fiume Reno	1925	[16]	1-10
NAA	1957	[20]	15-400
MS-NAA fiume Isar	1986	[21]	1,6

Tab. 1 - Rese analitiche 1922-1986 (NAA: analisi per attivazione neutronica, MS: monostandard)

alla ricerca di un metodo per sfruttare l'oceano come batteria per la navigazione di battelli elettrici [17].

L'epilogo

Dopo il viaggio sull'*Hansa* Haber, pioniere del "turismo scientifico", organizzò anche spedizioni navali nel mare del Nord e nell'Atlantico meridionale e nel corso del progetto M furono analizzate diverse migliaia di campioni di acqua di mare (Fig. 4). Sfortunatamente, i dati della Tab. 1 mostrano in modo efficace che recuperare l'oro dall'acqua di mare era (ed è) un'illusione^c, anche a causa di imprevisti, quali contaminazioni accidentali, siti di campionamento anomali, diversa attendibilità dei campionamenti stessi; ciò si verificò nonostante la grande professionalità del grande scienziato tedesco e dei suoi collaboratori. Il progetto M venne conseguentemente abbandonato, come concluse lo stesso Haber: «Non c'è situazione più varia dell'acqua di mare. È possibile che una volta in un certo punto si trovi un tipo di sorgente di oro da cui si possa estrarre il metallo regolarmente... È possibile che tale sorgente si sia formata nell'ambiente adatto e che queste condizioni possano risvegliare ancora una volta il pensiero di uno sfruttamento delle acque marine a questo fine. Personalmente ho rinunciato a cercare questo dubbio ago nel pagliaio» [19].

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1642.
- [2] R. Willstätter, *Naturwissenschaften*, 1928, **16**, 1053.
- [3] J.M. Keynes, *The Economic Consequences of the Peace*, Harcourt, Brace and Howe, New York, 1920, p. 27.
- [4] D. Charles, *Between Genius and Genocide: The Tragedy of Fritz Haber, Father of Chemical*

- Warfare, Jonathan Cape, London, 2005, p. 121.
- [5] S. Arrhenius, *Lehrbuch Der kosmischen Physik*, Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1902, p. 359.
- [6] E. Sonstadt, *The Chemical News*, 1872, **26**, 159.
- [7] A. Liversidge, *Journal and Proc. of the Royal Society of New South Wales*, 1895, **29**, 335.
- [8] I. Ciabatti, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL - Memorie di Scienze Chimiche Naturali*, 2017, s. 5, **39(2)**, 165.
- [9] P. De Wilde, *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, 1905, **19**, 559.
- [10] F. Haber, *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1927, **40**, 303.
- [11] <https://patents.google.com/>
- [12] B. J. Stubbs, *Australasian Historical Archaeology*, 2008, **26**, 5.
- [13] D. Stoltzenberg, *Fritz Haber: Chemist, Nobel Laureate, German, Jew, Chemical Heritage Press, Philadelphia*, 2004, pp. 241-249.
- [14] M. Szöllösi-Janze, *Fritz Haber 1868-1934. Eine Biographie*, C.H. Beck, München, 1998, p. 509.
- [15] J. Jaenicke, *Naturwissenschaften*, 1935, **23(4)**, 57.
- [16] F. Haber, J. Jaenicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1925, **147**, 156.
- [17] R.J. Schwankner, *Kultur&Technik - Zeitschrift des Deutschen Museums München*, 1985, **2**, 65.
- [18] F. Haber, *Fünf Vorträge aus dem Jahren 1920-1923*, J. Springer, Berlin, 1924.
- [19] R.J. Schwankner, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, 2006, **55(5)**, 11.
- [20] R.W. Hummel, *Analyst*, 1957, **82**, 483.
- [21] J.I. Kim, W. Scheibner, R. Schwankner, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1986, **323**, 821.

"A Needle in a Straw". Fritz Haber and Extraction of Gold from Sea Water

Fritz Haber was involved between the two World Wars in experimenting on the patriotic project of the recovery of gold from sea water, which he thought might be used to meet Germany's war reparations. Unfortunately, the amount of gold found in several thousand samples turned out to be many times smaller than it should have been in order to make the effort profitable and the project was eventually abandoned.

^c«La diluizione di una sostanza è sempre la principale causa di riduzione del suo valore. L'oro del mare, che potrebbe pagare tutti i debiti del mondo attuale, e le miniere di ferro della nostra madre patria sono esempi di materiali cruciali, resi inaccessibili dalla diluizione. È vero che, valutando con maggior precisione, alla Germania non manchino materie prime di gran valore per varietà e quantità: noi abbiamo tutto, ma in scarse quantità, ad eccezione dell'antracite e di KOH» [18].



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT



MARCO TADDIA
GRUPPO NAZIONALE DI FONDAMENTI E STORIA DELLA CHIMICA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

SCIENZA E BUSINESS NELLA STORIA DEI METALLI NOBILI: I SEGRETI DEL DOTTOR WOLLASTON SUL PLATINO E AFFINI

La scoperta, l'estrazione e la tecnologia dei metalli del gruppo del platino sono un fertile campo di studi per gli storici della chimica. Un aspetto singolare della storia del platino e del palladio fu la segretezza che circondò le procedure sviluppate da William Hyde Wollaston e Smithson Tennant all'inizio del 19° secolo, probabilmente a causa dei vantaggi economici attesi.



Pepita di platino nativo (Wikiwand)

Gli elementi del gruppo del platino (PGE) sono sei e in ordine di Z crescente comprendono: rutenio, rodio, palladio, osmio, iridio e platino. Sono caratterizzati da proprietà fisiche, chimiche e strutturali molto simili, che la contiguità all'interno della tavola periodica peraltro indica. Sono inclusi tra i metalli preziosi, insieme a rame, argento, oro e mercurio. La rarità e il crescente impiego dei PGE fa sì che ad essi corrisponda, nella tabella del British Geological Survey 2015 [1], un Relative Supply Risk

Index (indice relativo di rischio delle forniture) piuttosto elevato (7,6), mentre le cosiddette Terre Rare si collocano a 9,5 e l'oro a 4,5.

Pare che l'uomo abbia imparato ad utilizzare il platino e le sue leghe a scopo decorativo fin dai tempi dei Faraoni poi, a partire dagli albori del secolo XIX, gli altri elementi hanno fatto la loro comparsa nel panorama delle conoscenze e l'industria ha cominciato ad occuparsene tra il 1812 e il 1827 [2]. Come è avvenuto per altri settori della chimica, anche nel caso dei PGE gli storici si sono dedicati allo studio della scoperta e delle tecniche di lavorazione e, bisogna riconoscerlo, un forte impulso in tal senso è venuto da quelli appartenenti alle industrie del settore [2-4].

La storia dei metalli del gruppo del platino, e in particolare quella del capostipite, è caratterizzata dalla segretezza che avvolse le prime tecniche di lavorazione sviluppate su base scientifica. I motivi sono vari e si fanno risalire all'intreccio fra la ricerca e i vantaggi economici che potevano derivarne. Un rappresentante di primo piano della commistione ricerca/affari, al quale vanno ascritti indubbi meriti scientifici, insieme a una lucida visione dell'importanza del mercato, fu il britannico William Hyde Wollaston (Dereham, 6 agosto 1766 - Chislehurst,

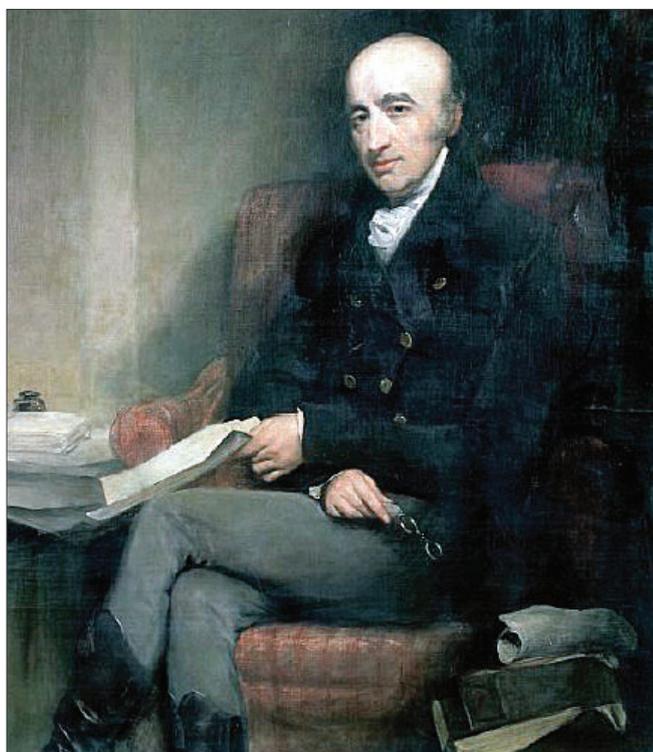


Fig. 1 - William Hyde Wollaston (1766-1828) ritratto da John Jackson (1778-1831) (fonte Wikipedia)

1828) (Fig. 1), i cui quaderni di laboratorio (Fig. 2) furono scoperti nel Dipartimento di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Cambridge nel 1949.

Wollaston, filosofo inglese *par excellence*

Benché Wollaston venga considerato, con Humphry Davy e Thomas Young, uno dei tre principali scienziati inglesi della prima metà dell'Ottocento, pare che tra gli abitanti di Dereham, la località del Norfolk che gli diede i natali, pochi ne serbassero memoria, tant'è che il piccolo museo della storia locale si occupa di lui come "forgotten scientist" [5].

I resoconti storiografici che riguardano la vita di Wollaston non sono pochi e di particolare interesse è quello che *The Eclectic Magazine* riprese nel 1846 da *British Quarterly Review* [6], tuttavia, per disporre di una biografia completa, si è dovuto attendere il libro di Melvyn C. Usselman [7]. Da Usselman apprendiamo molte informazioni anche sugli antenati di William Hyde. Il padre Francis era nato nel 1737, aveva studiato legge, poi era divenuto pastore della chiesa anglicana e aveva sposato Althea Hyde. Co-

minciò ad interessarsi di astronomia e accrebbe pian piano la propria competenza in tal campo al punto da venire ammesso alla Royal Society nel 1769. Tra il 1769 e il 1793 pubblicò diversi lavori inerenti la strumentazione e l'osservazione astronomica. William Hyde crebbe mantenendo un rapporto molto stretto con il padre. Nel 1744 entrò alla Charterhouse School di Londra, poi proseguì gli studi a Cambridge registrandosi al Gonville e Caius College, dove entrò nell'ottobre 1782 per studiare medicina. Qui ottenne una borsa di studio e nel 1788 il Bachelor of Medicine. Il suo incontro con la chimica risale al 1786, quando frequentò le lezioni di Isaac Milner, Jacksonian Professor of Natural Philosophy, mentre cominciò ad appassionarsi anche all'astronomia verso la fine del suo periodo a Cambridge. Seguirono altri cinque anni di perfezionamento degli studi di medicina presso alcuni ospedali londinesi e poi il praticantato, prima come medico di campagna a Huntington, quindi a Londra. Il titolo di dottore in medicina lo ottenne nel 1793 e l'anno dopo divenne Fellow della Royal Society. Durante gli studi a Cambridge aveva stabilito una solida amicizia con Smithson Tennant (1761-1815) (Fig. 3). Costui, pur studiando medicina, era particolarmente attratto dalla chimica e aveva viaggiato in diversi Paesi del Continente incontrando i protagonisti della "rivoluzione" che stava affossando la teoria del flogisto. A Tennant non mancavano i mezzi economici e con

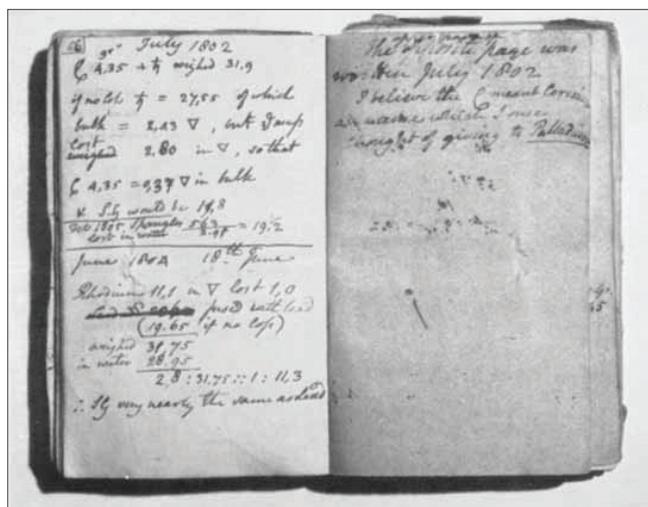


Fig. 2 - Un taccuino di Wollaston in cui è annotata la scoperta del palladio (da [3])

lui Wollaston instaurò una collaborazione per risolvere il problema della malleabilità del platino. Questi studi lo avrebbero portato a scoprire palladio e rodio, mentre Tennant avrebbe scoperto osmio e iridio. Nel 1800 Wollaston maturò la decisione di abbandonare completamente la professione medica per dedicarsi a studi diversi: chimica, mineralogia, ottica, astronomia, fisiologia, botanica e anche meccanica. Frutto delle sue ricerche fu una cinquantina di articoli scientifici e ambiti riconoscimenti, come la medaglia Copley della Royal Society, la prestigiosa accademia scientifica di cui, per un breve periodo, assunse la presidenza. La collaborazione con Tennant cessò alla morte di questi nel 1815. Wollaston continuò a lavorare da solo fino al 1821 e morì nel 1829. Secondo Charles Babbage, nella sua mente c'era "una netta linea di demarcazione tra ciò che sapeva e ciò che non sapeva e il principio dominante era evitare errori". Il resoconto di *The Eclectic Magazine* si chiude definendo Wollaston, par excellence, "The English philosopher" per eccellenza. Proseguendo capiremo il perché.

Il platino malleabile

Il platino è un metallo utilizzato da tempo immemorabile ma probabilmente, per gli antichi, non costituiva un "corpo" a sé stante con proprie caratteristiche specifiche. Si sono trovate decorazioni di platino in reperti egizi che risalgono al 700 a.C. Il nome del platino deriva dallo spagnolo *platina* (*plata* = argento) per la somiglianza che anche allo stato nativo ha con tale metallo. Si incominciò a parlarne in Europa nel 1748, quando lo spagnolo Antonio de Ulloa (1716-1795), che nel 1735 aveva intrapreso un viaggio di studio in Sudamerica, cominciò a studiarlo in quello che fu il primo laboratorio mineralogico di Spagna. Il minerale era stato trovato in depositi alluvionali della colonia spagnola di New Grenada (oggi Colombia) [2]. Tra i primi a citarlo troviamo due italiani: l'umanista Giulio Cesare Scaligero (1484-1558) e Girolamo Cardano (1501-1576). Il primo, importante, risultato conseguito da Wollaston nell'ambito delle ricerche sui metalli del gruppo del platino fu di tipo tecnologico e riguarda il procedimento per ottenere il capostipite in forma compatta e malleabile, quindi lavorabile [3]. Non erano mancati in passato tentativi di giungere a tale



Fig. 3 - Smithson Tennant (1761-1815) (fonte Wikipedia)

risultato e i numerosi passaggi a partire dal minerale nativo erano stati via via perfezionati da diversi autori [2]. A partire dal 1765 si era diffuso in Spagna l'interesse per il minerale proveniente dalle colonie che porterà allo sviluppo di una vera e propria industria del platino. Tra coloro che s'impegnarono maggiormente troviamo due chimici illustri: il mineralogista Fausto de Elhuyar (1755-1833) e Pierre François Chabernau (1754-1842), un francese trasferitosi in Spagna, tra i primi ad ottenere il platino malleabile. Successivamente, dopo il declino dell'industria iberica, sono da citare il francese Alexis Marie Rochon (1741-1817), il medico di origine olandese Jan Ingenhousz (1730-1799) e il russo Apollo Mussin Puskhin (1760-1805).

In Gran Bretagna l'interesse verso il platino e la sua lavorazione si riaccese, dopo una lunga pausa, soprattutto per merito di Matthew Boulton (1728-1809), un imprenditore che oltre a una grande fonderia, dopo aver incontrato James Watt (1736-1819), mise in piedi nel 1769 la prima fabbrica di macchine a vapore. Si deve tuttavia a Richard Knight (1768-1844), personaggio dai vasti interessi, sostanzialmente autodidatta ma vicino a Joseph Priestley



(1733-1804), un passo significativo nella produzione del platino malleabile. Knight aveva fondato nell'aprile del 1799, insieme a quattro compagni, la British Mineralogical Society e fu proprio durante una riunione del sodalizio che si tenne il 9 gennaio 1800 che lesse la memoria "A New and Expeditious Process for Rendering Platina Malleable" [8]. Secondo le sue stesse parole: "By the process which I follow I am able to reduce any quantity of crude platina to a perfectly malleable state entirely free from impurity and capable of being wrought into any for whatever". A prova di ciò si conservano ancora lame di coltello forgiate da lui. Knight fu a lungo dimenticato come inventore e ricordato semplicemente come il titolare del negozio di ferramenta di Foster Lane che distribuiva anche prodotti chimici e strumenti [9].

Da quanto riferito si evince che i tentativi e le ricerche per rendere malleabile il platino erano in corso da tempo, non solo in Gran Bretagna, e che Wollaston poté avvalersi di esperienze pratiche di lunga data. Il motivo che lo spinse ad occuparsi della questione fu soprattutto quello di ottenerne un guadagno economico per proseguire le ricerche in altri campi di suo interesse.

Il giornale della Royal Society riporta più contributi sul tema a firma Wollaston ma fu solo un anno prima della morte, in occasione della *Bakerian Lecture* 1828, che egli si decise a rivelare l'intero metodo. Il testo della conferenza reca il titolo "On a method of rendering platina malleable" e fu pubblicato nel 1829 [10]. Viene spontaneo chiedersi cosa distinse il suo metodo di lavoro da quello dei predecessori e perché i risultati ottenuti contribuirono ad accrescere la fama. Come hanno osservato altri Autori, fino all'inizio dell'Ottocento i progressi nei tentativi di rendere malleabile il platino erano il frutto di un approccio empirico a un problema pratico, mentre era venuto il momento di considerarlo più propriamente un tema di ricerca scientifica. La maggior parte dei metodi partiva da un attacco del minerale grezzo con una soluzione mista di acido nitrico e acido cloridrico a varie concentrazioni, seguito dalla precipitazione del platino con cloruro d'ammonio. Wollaston si rese conto che il residuo dell'attacco con gli acidi poteva contenere un altro metallo sconosciuto, che il precipitato con cloruro di ammonio poteva essere contaminato e che il surnatante meritava an-

ch'esso di essere analizzato. La collaborazione con Tennant lo portò a dividere gli sforzi con lui e i due divennero soci anche dal punto di vista finanziario. Il procedimento per rendere malleabile il platino perfezionato da Wollaston prevedeva la precipitazione del platino dopo un attacco in condizioni controllate e la successiva filtrazione del precipitato, avendo cura di lavarlo a lungo per liberarlo dalle impurezze. Seguiva il lento riscaldamento del cloroplatinato di ammonio a temperatura relativamente bassa per decomporlo a spugna di platino, con contemporanea liberazione di ammoniacca, acido cloridrico e cloro. La spugna ridotta in polvere fine era poi pressata prima a freddo poi alla temperatura di 800-1000 °C, fucinata a mano sopra un incudine e il lingotto ottenuto veniva ridotto a foglio con un martello [2-3, 7]. Ma perché Wollaston non rivelò pubblicamente, fino al termine della propria vita, i dettagli del suo procedimento? Usselman si interroga a lungo sulla questione e conclude che non potendo proteggerlo con un brevetto, in quanto non originale, a parte la composizione dell'acqua regia, per ricavarne un vantaggio economico non poteva che mantenerlo segreto [7]. Tra l'altro, pur in assenza di documenti che ne diano conferma, tutto porta a pensare che Wollaston e Tennant avessero ordinato un carico di "platina" in Sudamerica e che lo stesso Wollaston si fosse impegnato a trattarlo, ancor prima di aver messo a punto il procedimento.

La scoperta del palladio

Mentre le ricerche sulla malleabilità del platino procedevano come descritto, l'attenzione di Wollaston e Tennant fu attirata da alcuni fatti specifici che si verificavano durante l'attacco del minerale nativo e il procedimento di separazione del platino stesso. Si avvidero ben presto che la solubilizzazione non era completa e che il sale di platino ottenuto dalla soluzione non aveva sempre il medesimo aspetto. Sospettando la presenza di impurezze sconosciute, i due si divisero i compiti e mentre Wollaston si occupò della soluzione, il socio si dedicò al residuo. Con l'intento di massimizzare la resa in platino e la sua purezza, Wollaston procedeva a ripetute dissoluzioni e precipitazioni del cloroplatinato e a un certo punto, facendo reagire ferro metallico con l'acqua regia esausta, ottenne un precipitato metallico

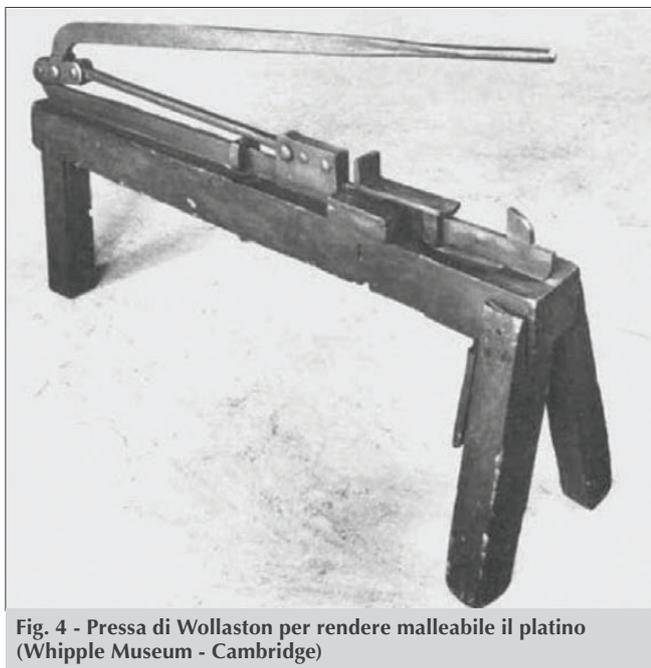


Fig. 4 - Pressa di Wollaston per rendere malleabile il platino (Whipple Museum - Cambridge)

dalle proprietà impreviste, solubile in acido nitrico. Sospettì la presenza di un metallo sconosciuto che riuscì a separare formando un'amalgama di mercurio. Era il mese di luglio del 1802 e un nuovo elemento era stato scoperto: chiamato prima Ceresio poi Palladio. Wollaston non pubblicò la scoperta su una rivista scientifica ma preferì stampare 1000 copie di un volantino anonimo che l'annunciava sotto il titolo "Palladium, or New Silver", descrivendone le proprietà e specificando che era posto in vendita, sotto forma di nastro, in un emporio londinese [4]. L'insolita procedura e il fatto che Wollaston per alcuni anni mantenne segreta la paternità della scoperta diede origine a quella che è nota come la "saga" del palladio [7]. Un protagonista di primo piano fu Richard Chenevix (1774-1830) nato in Irlanda da genitori di origine francese, formatosi all'Università di Glasgow e poi attivo sul Continente. Secondo Chenevix il cosiddetto palladio non era altro che una lega di platino e mercurio e la presunta scoperta era una frode scientifica [11]. Nel 1803 Wollaston scrisse una lettera anonima al *Journal of Natural Philosophy* [12] per contestare le conclusioni di Chenevix, ma solo due anni dopo si convinse finalmente a rivelare di essere l'autore di tale scoperta, con una lettera allo stesso giornale del 23 febbraio 1805 intitolata "Letter concerning palladium". Le polemiche

che non cessarono e il comportamento di Wollaston fu aspramente criticato, anche dal Presidente della Royal Society. Chenevix non ne uscì bene ma l'intera questione ruotava intorno al concetto di "corpo semplice" che, nonostante Lavoisier, si faceva largo con fatica.

La scoperta del rodio

Il platino nativo era notoriamente contaminato da altri metalli e il procedimento sopra descritto serviva proprio a purificarlo. Wollaston si accorse tuttavia che la soluzione rimanente dopo la precipitazione del cloroplatinato possedeva una colorazione variabile, dipendente non solo dalla diluizione ma anche dal rapporto fra i componenti dell'acqua regia e dalla presenza di impurezze di ferro e altri metalli nel minerale. Rimosso il ferro per riduzione e portato a secchezza il liquido ne ricavò un residuo contenente cristalli di vario tipo e colore. Prelevò quelli di colore rosso intenso e li scaldò ottenendo un residuo bruno che, riscaldato a temperatura più alta, virò al bianco e acquistò una lucentezza metallica. Altre prove lo convinsero che si trattava di un metallo sconosciuto insolubile, a differenza del platino, nell'acqua regia. Il nome che gli assegnò fu Rodio, derivandolo dal colore rosa assunto da una soluzione diluita dei cristalli del suo sale. Nell'articolo in cui comunicò la scoperta descrisse anche in dettaglio il procedimento di separazione del rodio dal palladio [14]. Come curiosità, si ricorda che tra le prime applicazioni del palladio ci fu la fabbricazione dei sestanti [15].

La scoperta di iridio e osmio

Come anticipato sopra, anche Smithson Tennant si era interessato al platino grezzo e in particolare al residuo nero che rimaneva dopo la solubilizzazione. Molti ritenevano che si trattasse di plumbago (grafite) ma Tennant si convinse che potesse contenere qualche ingrediente sconosciuto. S'impegnò a fondo, studiò i lavori dei francesi Hippolyte-Victor Collet-Descostils, Fourcroy e Vauquelin, applicando la tecnica di quest'ultimo per portarlo in soluzione. Si trattava in pratica di un doppio trattamento con acido e alcali. Fu proprio acidificando la soluzione alcalina e sottoponendola a distillazione che riuscì a separare un ossido sconosciuto. Questo dava un condensato oleoso il cui odore caratteristico lo por-



tò ad assegnare al metallo il nome “osmio”, dal greco οσμή (odore). L'altro metallo trovato nel residuo, e che in natura si trova generalmente in lega con l'osmio, fu l'iridio. Il nome scelto derivava dalla varietà di colori che si osservavano quando veniva disciolto nell'acido cloridrico. La scoperta venne annunciata alla Royal Society il 21 giugno 1804 [16] e confermata da Vaquelin nel 1814. L'importanza di osmio e iridio nella chimica attuale ha ricevuto, in occasione delle celebrazioni del 250° anniversario della nascita di Tennant, un meritato riconoscimento [17].

Occorrerà attendere ancora qualche decennio prima che l'ultimo dei metalli del gruppo del platino venisse scoperto. Fu infatti il chimico russo Karl Karlovich Klaus (1796-1864), professore di chimica prima a Kazan, poi a Tartu, a completare l'opera con il rutenio [18].

Conclusioni

La scoperta di quattro elementi del gruppo del platino da parte di due scienziati britannici, Wollaston e Tennant, tra i quali si era stabilito uno stretto rapporto di collaborazione scientifica ed economica nonché una personale amicizia, è caratterizzata da controversie singolari che anticipano, per certi versi, tematiche di attualità. Tra queste vi fu la segretezza che consentì a uno di loro (Wollaston) di ricavare vantaggi economici dai risultati ottenuti sulla malleabilità del platino. Questi gli permisero di continuare altre ricerche da cui si sentiva attratto, specialmente in campo ottico. Le polemiche suscitate dal comportamento inusuale di Wollaston, che rivelò soltanto poco prima di morire i segreti del processo per rendere malleabile il platino, e la scoperta del palladio, tenuta nascosta per qualche anno, oscurarono in parte il valore dei suoi brillanti risultati e dell'introduzione di un approccio moderno allo sperimentazione chimica. Se, come spesso succede, i risultati di Wollaston e Tennant avevano alle spalle lustri di esperienza altrui, non si può trascurare il fatto che essi giunsero in via definitiva ad individuare metalli sconosciuti che solo un paio di decenni più tardi porteranno alla nascita di industrie *ad hoc*.

BIBLIOGRAFIA

[1] <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=3075>

- [2] D. McDonald, *A History of Platinum*, Johnson Matthey & CO Limited, St Albans, 1960.
- [3] D. McDonald, *Platinum Metals Rev.*, 1966, **10**(3), 101.
- [4] I.E. Cottingham, *Platinum Metals Rev.*, 1991, **35**(3), 141.
- [5] <http://museumsnorfolk.org.uk/events/derehams-forgotten-scientist-william-hyde-wollaston/>
- [6] Anonimo, *The Eclectic Magazine Foreign Literature, Science, and Art*, 1846, **9**, 365.
- [7] M.C. Usselman, *Pure Intelligence - The Life of William Hyde Wollaston*, The University of Chicago Press, Chicago 60637, 2015.
- [8] R. Knight, *Phil. Mag.*, 1800, **6**, 1.
- [9] L.B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1985, **29**, (1), 30.
- [10] W.H. Wollaston, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1829, **119**, 1.
- [11] M.C. Usselman, *Ann. Sci.*, 1978, **35**, 551.
- [12] Anonimo, *J. Nat. Phil. Chem. Arts*, 1803, **5**, 136.
- [13] W.H. Wollaston, *J. Nat. Phil. Chem. Arts*, 1805, **10**, 34.
- [14] W.H. Wollaston, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1804, **94**, 419.
- [15] J.A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1987, **31**(2), 91.
- [16] S. Tennant, *Phil. Trans.*, 1804, **94**, 411.
- [17] R.N. Perutz, *Platinum Metals Rev.*, 2012, **56**(3), 190.
- [18] D. McDonald, L.B. Hunt, *History of Platinum and its Allied Metals*, Johnson Matthey, London, 1982.

Science and Business in the History of Noble Metals: Doctor Wollaston's Secrets on Platinum and its Allied Metals

Chemistry historians have long been interested in the discovery, extraction and technology of platinum group metals. A singular aspect of the history of platinum and palladium was the secrecy surrounding the procedures developed by William Hyde Wollaston and Smithson Tennant in the early 19th century, probably due to the expected economic benefits.





STEFANO ZACCHINI, BEATRICE BERTI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
STEFANO.ZACCHINI@UNIBO.IT

NANOCLUSTER MOLECOLARI DEI METALLI NOBILI: COLLOIDI CON PRECISIONE ATOMICA

In questo articolo vengono brevemente presentati i nanocluster molecolari dei metalli nobili. Questi possono essere descritti come delle nanoparticelle metalliche ultrapicole (diametro <3 nm) perfettamente definite per quanto riguarda composizione, struttura e proprietà. Tali nanocluster rappresentano un punto di incontro tra la chimica dei cluster molecolari e dei colloidali e la nanochimica.

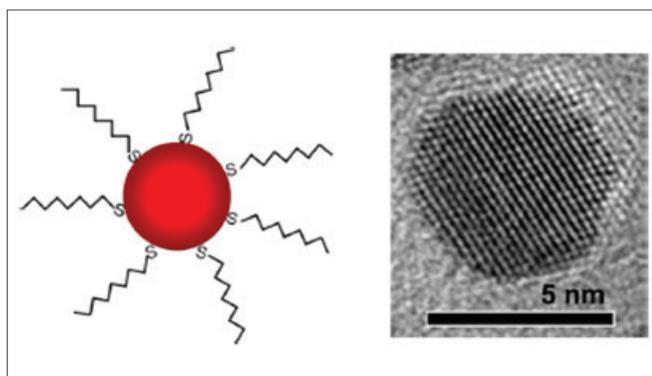


Fig. 1 - Rappresentazione schematica e immagine TEM ad alta risoluzione di una NP di Au protetta da tiolati

Introduzione

Le nanoparticelle (NP) a base di metalli nobili sono oggi di grandissimo interesse a livello sia scientifico che tecnologico [1]. Tra gli altri, Pt, Pd e Rh altamente dispersi su supporti di varia natura trovano innumerevoli applicazioni in catalisi eterogenea. Inoltre, NP di Au ed Ag sono state ampiamente studiate in campo biomedicale e per la sensoristica. In verità, fin dai tempi antichi NP di Au e Ag sono state impiegate dall'uomo per vari usi, anche se solo recentemente si ha avuto piena consapevolezza della loro natura.

I nanochimici sono spesso frustrati dal fatto che due NP non sono mai identiche e questo preclude la pro-

fonda comprensione di quelle proprietà delle NP che dipendono strettamente dalla loro struttura completa (cuore metallico e leganti alla superficie) [2]. Quindi, il poter controllare le NP con precisione atomica e risolvere completamente le loro strutture è stato per molto tempo un sogno per i nanochimici. Recentemente, questi risultati sono stati raggiunti, almeno nel caso di NP ultrapicole (1-3 nm). Queste sono le dimensioni tipiche dei nanocluster molecolari, il cui studio sistematico è iniziato negli anni Sessanta del secolo scorso e al quale ricercatori italiani quali Chini e Longoni hanno dato contributi fondamentali [3]. Nel corso degli anni l'interesse dei chimici che si occupano di cluster molecolari si è spostato verso specie di dimensioni crescenti [4]. Al contrario, i nanochimici sono passati da colloidali a NP sempre più piccole. Ora, questi due mondi si sono incontrati, e questo articolo parlerà proprio di tale incontro tra la chimica dei cluster molecolari e la chimica delle NP (ultrapicole) dei metalli nobili [5].

Uno sguardo alle nanoparticelle con gli occhi del chimico molecolare

Che cos'è una NP metallica e cos'è un cluster metallico? Partiamo dalla prima domanda. Per un chimico, una NP metallica è un oggetto costituito da un nucleo metallico circondato e stabilizzato da un

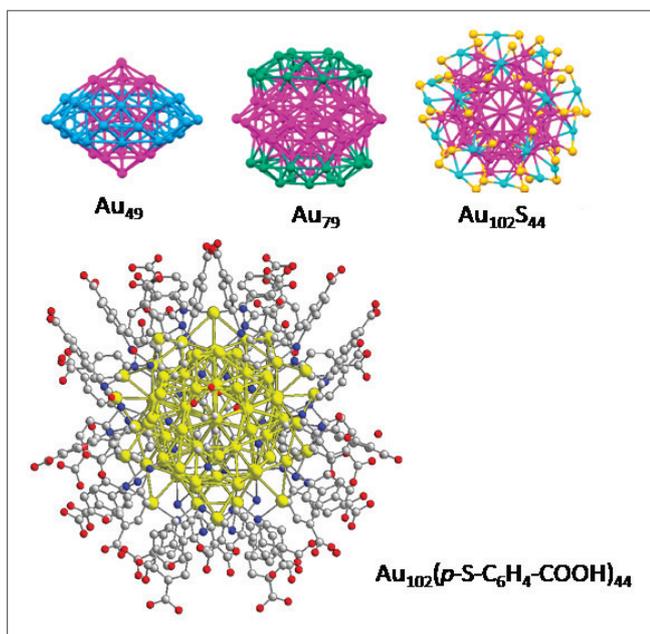


Fig. 2 - Struttura molecolare di $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$ (gli atomi di H sono stati omessi per chiarezza). Viene mostrato il decaedro centrale Au_{49} , il cuore metallico Au_{79} , e la struttura $\text{Au}_{102}\text{S}_{44}$ comprensiva dei staple motif superficiali

guscio di leganti. Le dimensioni del cuore metallico possono essere dell'ordine delle centinaia di nanometri, più comunemente qualche decina e, nel caso delle NP ultrapiùcole, qualche nanometro. Se si guarda al microscopio TEM ad alta risoluzione una NP di Au del diametro di ca. 5 nm (Fig. 1), si vede un cuore metallico con struttura cubica compatta (ccp, tipica dell'oro in forma massiva) ben definita, mentre la superficie è estremamente sfumata (il TEM vede gli atomi metallici pesanti, ma non i leganti). Per molto tempo si è pensato che il cuore delle NP metalliche adottasse sempre la stessa struttura del metallo in forma massiva (ccp nel caso di Au e Pt) indipendentemente dalle dimensioni (100, 10, 5, 3 nm, ad esempio). Allo stesso tempo i leganti si dovevano coordinare su tale superficie senza alterarla e formando un guscio protettivo (modello a leganti "innocenti").

Queste convinzioni ricevettero una grande scossa quando, nel 2007, fu pubblicata la struttura determinata mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo del primo nanocluster di Au protetto da tiolati, ossia $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$ [6]. Questo è costituito da un cuore Au_{79} che deriva da un decaedro,

sulla cui superficie sono legate 19 unità $\text{Au}(\text{SR})_2$ e due unità $\text{Au}_2(\text{SR})_3$, i cosiddetti "staple-motif" (Fig. 2). La presenza di un cuore metallico con un asse di simmetria C_5 non è sicuramente compatibile con la struttura ccp tipica dell'oro massivo. Inoltre, gli atomi di Au negli "staple-motif" mostrano la tipica coordinazione lineare S-Au-S che si trova in tutti i complessi dove l'oro è in stato di ossidazione +1. Ne segue che:

- 1) il cuore metallico delle NP ultrapiùcole non è uguale a quello del metallo allo stato massivo e delle NP più grandi;
- 2) i leganti alla superficie non sono innocenti.

Si può pensare che i tioli RSH quando si coordinano alla superficie della NP ossidino una parte di Au(0) a Au(+1) con sviluppo di H_2 e formazione del legante tiolato, RS^- . L'estrazione di atomi di oro come Au(+1) dal cuore della NP ne deforma la struttura compatta. L'entità di tali deformazioni è massima negli strati più esterni e decresce gradualmente negli strati più interni. Ne segue che, nel caso di NP di grandi dimensioni (>5 nm nel nostro caso) tali effetti sono limitati agli strati superficiali, mentre il cuore metallico mantiene la struttura ccp. Al contrario, nel caso delle NP ultrapiùcole, costituite da pochi strati di atomi di Au, le deformazioni interessano l'intera NP. Immediatamente dopo la pubblicazione della struttura di $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$, Whetten *et al.* [7] commentarono tale scoperta con le seguenti parole: "Do structures of this type hold generally for flatter clusters and extended SAMs, for smaller clusters with more highly curved surfaces, for non-aromatic R groups, and for diverse gold-plated and gold-alloy nanostructures? If so, then there is hardly a published interpretation (for example, of electron transfer, capacitance, or density) that will not be in need of revision or reinterpretation."

Come previsto da Whetten, alla scoperta di $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$ seguì la pubblicazione di molti altri nanocluster molecolari di oro stabilizzati da tiolati, con nuclearità (ossia numero di atomi metallici) che varia da 15 a 279 [8]. Inoltre, la chimica dei nanocluster molecolari è stata estesa ad altri metalli (Ag, Cu, Pt, tra gli altri), cluster bimetallici ed altri leganti. Oggigiorno la letteratura a tale riguardo è estremamente ricca e in continua espansione.

L'interesse per i nanocluster molecolari e le NP ultrapiucole con precisione atomica non è limitata ai più recenti sviluppi della chimica dei colloidali e NP, ma riguarda anche altri campi, tra i quali la catalisi eterogenea [9]. In tale senso una grande rilevanza hanno avuti gli studi di Haruta che per primo ha dimostrato come NP di Au di piccole dimensioni (<4-5 nm) supportate su ossidi metallici siano cataliticamente attive, mentre al di sopra di tale dimensione critica l'oro diventi completamente inerte [10].

Detto questo, non dobbiamo però dimenticarci che, in verità, la chimica dei cluster molecolari iniziò molto prima del 2007. Il termine "cluster metallico" fu infatti introdotto per la prima volta nel 1966 da Frank Albert Cotton, riferendosi ad una classe di composti "contenente un gruppo finito di atomi metallici tenuti assieme interamente, o perlomeno in modo significativo, da legami diretti tra gli atomi metallici, nonostante alcuni atomi non metallici possano essere strettamente associati al cluster" [11]. Cotton sentì la necessità di coniare tale definizione, visti i rapidi progressi che ci furono in quell'epoca nel campo dei cluster metallici molecolari, ed in particolare nel campo dei cluster carbonilici. Dalla definizione di cluster metallico di Cotton ai giorni nostri, sono stati riportati nella letteratura scientifica tantissimi esempi di cluster metallici, che si differenziano sia per i metalli coinvolti (metalli di transizione in alti e bassi stati di ossidazione; metalli di post-transizione ed elementi del blocco p della tavola periodica), che per i leganti presenti alla superficie. Sono inoltre noti cluster metallici nudi (ossia senza leganti) sia in fase gas, che in soluzione (ioni di Zintl), che allo stato solido (fasi di Zintl). Come anticipato nell'introduzione, l'interesse dei chimici che si occupano di cluster molecolari si è nel tempo spostato verso cluster sempre più grandi. Alcuni significativi esempi (Fig. 3) sono $[Al_{77}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{2-}$ (diametro 2,6 nm) [12], $Ag_{490}S_{188}(SR)_{114}$ (3,5 nm) [13], $[Ni_{32}Pt_{24}(CO)_{36}]^{6-}$ (2,1 nm) [14], $Pd_{145}(PMe_3)_{30}(CO)_{60}$ (3,0 nm) [15].

NP di Au protette da tiolati

La sintesi dei nanocluster di Au protetti da tiolati prende spunto dalla sintesi di NP di Au pubblicata da Brust nel 1994 [16]. In breve, il metodo di Brust consiste nella riduzione di $HAuCl_4$ in sistema bifasico H_2O /toluene operata con $NaBH_4$ in presenza del

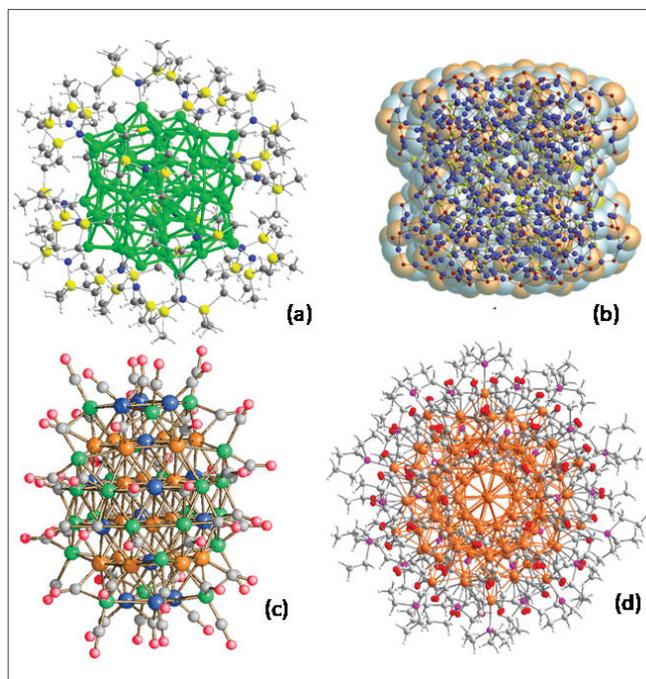
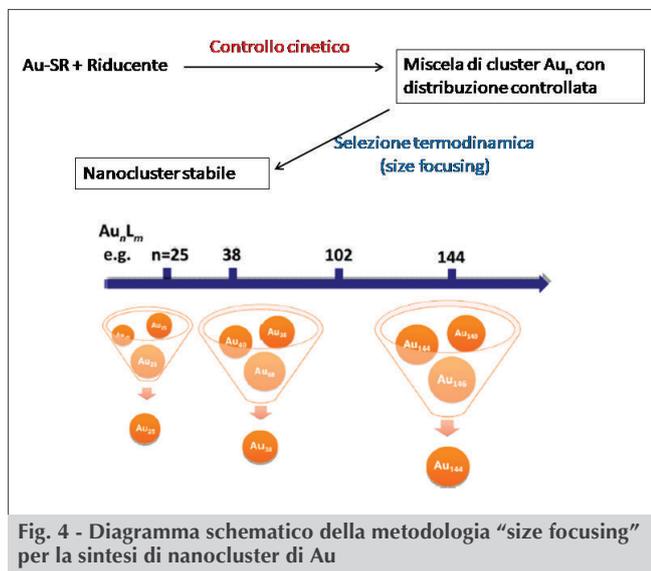


Fig. 3 - Struttura molecolare di (a) $[Al_{77}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{2-}$, (b) $Ag_{490}S_{188}(SR)_{114}$, (c) $[Ni_{32}Pt_{24}(CO)_{36}]^{6-}$ e (d) $Pd_{145}(PMe_3)_{30}(CO)_{60}$

legante RSH e di un catalizzatore a trasferimento di fase quale il tetraottilammonio bromuro (TOAB). Ne risultano NP di 1-3 nm di diametro, che in pratica sono delle miscele di nanocluster di Au protetti da tiolati. Anche, se in linea di principio, si potrebbe pensare di separare i vari nanocluster, il modo migliore per ottenere singole specie, ossia nanocluster con precisione atomica, consiste nel modificare opportunamente il metodo di Brust. Ad oggi, ci sono due protocolli sintetici di uso abbastanza generale che si possono applicare alla sintesi di singoli nanocluster molecolari:

- 1) Size-focusing;
- 2) Ligand-Exchange-Induced Size/Structure Transformation (LEIST) [2].

La metodologia size-focusing consiste in due fasi (Fig. 4). Nella prima fase, che è molto simile al metodo di Brust, un sale di Au(III) viene ridotto ad una miscela di nanocluster $Au_x(SR)_y$. Questo stadio è per lo più sotto controllo cinetico e i principali fattori che determinano la natura della miscela di nanocluster ottenuti sono temperatura, solvente, agente riducente, rapporto stechiometrico dei reagenti. Nel secondo stadio (thiol etching), si aggiunge alla miscela di nanocluster un eccesso di tiolo e la miscela viene



riscaldata per parecchie ore. Questo secondo stadio è prevalentemente controllato dalla termodinamica, ma può essere influenzato da tempo di reazione, presenza di ossigeno o iniziatori radicalici. L'essenza della metodologia size-focusing si basa sull'effettivo controllo della distribuzione delle dimensioni nei nanocluster iniziali $Au_x(SR)_y$ prima del secondo stadio. Complessivamente, la base del size-focusing è la diversa stabilità di tali nanocluster che, durante il secondo stadio, porta solo alla sopravvivenza della specie più robusta. Da questo punto di vista, la metodologia size-focusing ricorda la legge della selezione naturale, dove sopravvive solo il più forte. La metodologia LEIST (Fig. 5) consiste in una trasformazione "one single cluster to one single cluster", dove un ben definito nanocluster $Au_a(SR)_b$ (di solito ottenuto mediante size focusing) è trasformato in un diverso nanocluster $Au_n(SR')_m$ mediante trattamento del primo nanocluster con un eccesso di un diverso tiolo $R'SH$. A differenza delle reazioni di scambio di leganti, che vengono solitamente condotte a temperatura ambiente in presenza di quantità stechiometriche di tiolo, il LEIST richiede un largo eccesso di $R'SH$ e alte temperature in modo da superare le barriere energetiche per le trasformazioni di dimensioni e struttura.

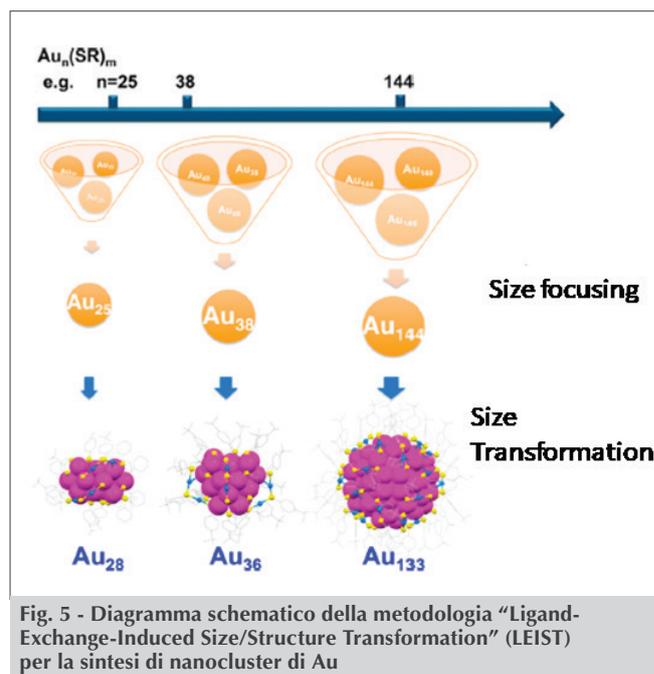
A seguito di questi sviluppi nei metodi di sintesi dei nanocluster di Au protetti da tiolati, è stato possibile negli ultimi 10 anni ottenere un numero sempre crescente di nanocluster molecolari puri. Questo ne ha

permesso la cristallizzazione e, mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo, se ne è determinata la struttura totale (cuore metallico + guscio esterno dei leganti). Mentre le NP più grandi (>3 nm) e Au massivo adottano sempre la struttura ccp (fcc), nel caso dei nanocluster molecolari (NP ultrapiùcole, <3 nm) non c'è nessuna evidenza di una relazione semplice tra dimensione e struttura. Indipendentemente dalle dimensioni, si possono avere strutture ccp, bcc, hcp, icosaedriche o decaedriche. Il cuore metallico di tali nanocluster è sistematicamente ricoperto e protetto da "staple motif", del tipo $Au_n(SR)_{n+1}$ o più complessi, ma anche semplici ioni solfuro.

Dopo la sintesi e la caratterizzazione strutturale, ora è iniziato lo studio delle proprietà chimico-fisiche e delle potenziali applicazioni dei nanocluster di Au. Queste comprendono studi in ambito della catalisi, sensori chimici, applicazioni in ambito biologico e medico, tra le altre.

Conclusioni

Con la pubblicazione della struttura "totale" di $Au_{102}(p-S-C_6H_4-COOH)_{44}$ è stato aperto, per così dire, il vaso di Pandora. Come descritto nel paragrafo precedente, molti altri nanocluster molecolari di Au protetti da tiolati sono stati scoperti negli anni successivi. A questi si sono aggiunti poi nanocluster



di Au con altri leganti, quali fosfine, selenolati e acetiluri. Si è poi passati a nanocluster di altri metalli, quali Ag e Cu, oltre che sistemi bimetallici [17].

Una domanda che è sorta più recentemente riguarda la possibilità che questi cluster, che quasi sempre si ottengono per riduzione con NaBH_4 , possano contenere idruri sulla superficie o all'interno della gabbia metallica. Alcune evidenze sperimentali ottenute negli ultimi anni sembrano supportare tale ipotesi. Del resto, la natura idrurica del reagente di Stryker [$\text{H}_6\text{Cu}_6(\text{PR}_3)_6$], noto dal 1971, è stata provata mediante diffrazione di neutroni su cristallo singolo. A questo sono seguiti parecchi altri esempi di nanocluster poli-idrurici di Cu, che contengono da 7 a 32 atomi di Cu e possono contenere fino a 20 idruri [18]. Ora, l'attenzione inizia a rivolgersi a possibili poli-idruri di Ag e Au [19].

D'altra parte, nanocluster molecolari di metalli in basso stato di ossidazione contenenti idruri sono noti da oltre 40 anni [20]. Quelli che oggi si chiamano nanocluster molecolari o NP ultrapicole (con precisione atomica) sono in fin dei conti i cluster metallici definiti anni fa da Cotton. La letteratura chimica è piena di esempi di cluster metallici, i quali includono: gli ioni di Zintl; cluster organometallici e cluster carbonilici; cluster con metalli in alto stato di ossidazione stabilizzati da alogeni, calcogeni, alcolati e ammidi; cluster dei semimetalli, dei metalli di post-transizione e dei metalli del blocco p; nanocluster dei metalli da conio stabilizzati da fosfine e tiolati, e così via. I cluster metallici appaiono, scompaiono e riappaiono periodicamente nella storia della chimica, magari con nomi e forme diverse, ma sempre fedeli alla definizione di Cotton [21]. Oggigiorno, l'interesse per la nanochimica e le nanotecnologie ha riaperto l'interesse per nanocluster e NP ultrapicole sia da un punto di vista della scienza di base che delle sue potenziali applicazioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Chakraborty, T. Pradeep, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8208.
- [2] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10346.
- [3] P. Chini, G. Longoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7225.
- [4] I. Ciabatti, *Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL. Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, Serie V, Vol. XXXVII, Parte II, Tomo II, 2013, pp. 45-57.
- [5] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 4125.
- [6] P.D. Jadzinski, G. Calero, C. J. Ackerson et al., *Science*, 2007, **318**, 430.
- [7] R.L. Whetten, R.C. Price, *Science*, 2007, **318**, 407.
- [8] N.A. Sakthivel, S. Theivendran, V. Ganeshraj et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 15450.
- [9] J. Liu, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 34.
- [10] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 405.
- [11] F.A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1966, **20**, 389.
- [12] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature*, 1997, **387**, 379.
- [13] C. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1326.
- [14] C. Femoni, M.C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Chem. Commun.*, 2004, 2274.
- [15] N. Tran, D.R. Powell, L.F. Dahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4121.
- [16] M. Brust, M. Walker, D. Bethell et al., *Chem. Commun.*, 1994, 801.
- [17] X. Liu, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **359**, 112.
- [18] R.S. Dhayal, W.E. van Zyl, C.W. Liu, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 86.
- [19] R. Ishida, S. Hayashi, S. Yamazoe et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 2368.
- [20] I. Ciabatti, C. Femoni, M.C. Iapalucci et al., *J. Clust. Sci.*, 2014, **25**, 115.
- [21] B. Berti, C. Femoni, M.C. Iapalucci et al., *Eur. J.*

Noble Metal Molecular Nanoclusters: Colloids with Atomic Precision

In this paper, we briefly present the molecular nanoclusters of noble metals. These may be described as ultrasmall metal nanoparticles (diameter <3 nm), whose composition, structure and properties are perfectly defined. These nanoclusters represent a meeting point between the chemistry of molecular clusters and colloids and nanochemistry.



IACOPO CIABATTI
TCA-PRECIOUS METALS REFINING, CAPOLONA (AR)
I.CIABATTI@TCASPA.COM

IL RECUPERO DEI METALLI PREZIOSI DAGLI SCARTI DELLE LAVORAZIONI ORAFE

I metalli preziosi si ritagliano un posto di grande rilievo nel mercato del riciclo dei materiali grazie al loro elevato valore economico. L'articolo è incentrato sulla loro attività di recupero a partire dagli scarti di lavorazione orafe con una breve digressione concernente il distretto orafa aretino.



Il settore orafa italiano riveste un ruolo di primo piano a livello internazionale e rappresenta uno dei settori tradizionali di prestigio del *made in Italy* grazie all'utilizzo di manodopera altamente specializzata. Arezzo, Vicenza e Valenza, rappresentano i poli di maggior rilievo del comparto orafa italiano. Nel caso del distretto aretino, la lavorazione dei metalli preziosi (MP) si è sviluppata, soprattutto negli anni Settanta ed Ottanta del secolo scorso, grazie all'importante ruolo svolto per molti anni dall'azienda leader Uno A Erre nell'attivare processi di gemmazione imprenditoriale [1].

Oggi, la produzione aretina si caratterizza per l'alto grado di industrializzazione, impiega tecnologie avanzate e si rivolge in prevalenza alla fascia media di mercato: i prodotti principali sono catene, orecchini, anelli, bracciali e pendenti. Secondo quanto riportato dall'Osservatorio Nazionale dei Distretti Italiani, nel 2016 le aziende aretine che operavano nel settore

orafa erano 1.298 con circa 7.500 addetti coinvolti. Sempre nello stesso anno, il fatturato complessivo ha sfiorato i 2 miliardi di euro, valore che rappresenta il 30% della produzione totale italiana [2].

Il grande sviluppo dell'attività orafa aretina ha favorito la nascita di aziende dedite al recupero e all'affinazione dei MP e, a tal proposito, emblematico è il caso di Chimet, nata come distaccamento del reparto di affinazione dell'azienda orafa Uno a Erre.

In tempi più recenti, il consolidato *know-how* di alcune di queste aziende, come nel caso di TCA SpA [3], ha permesso di ampliare i loro mercati inserendosi nel recupero dei MP a partire da materiali elettronici e catalizzatori esausti.

Nulla deve essere perduto... tutto viene recuperato

La richiesta di oro e argento in oreficeria rappresenta un contributo dominante rispetto a quella globale industriale (Fig. 1, 2). Come è noto, durante le fasi di lavorazione dei gioielli avvengono dispersioni di metalli preziosi (MP) all'interno o, peggio ancora, all'esterno dello stabilimento la cui rilevanza varia secondo le tipologie di trattamento e dei macchinari coinvolti. Le tre fonti principali che alimentano le passività sono:

1. la lavorazione manuale da banco, quella con le macchine e le attrezzature in movimento (Fig. 3);
2. la lavorazione dei gessi, la fusione e i trattamenti termici;

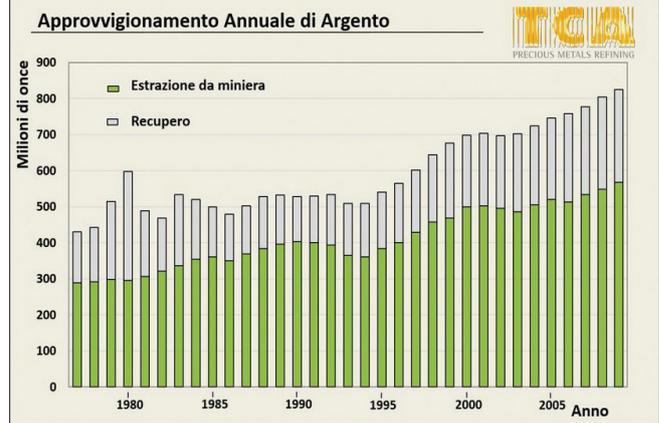
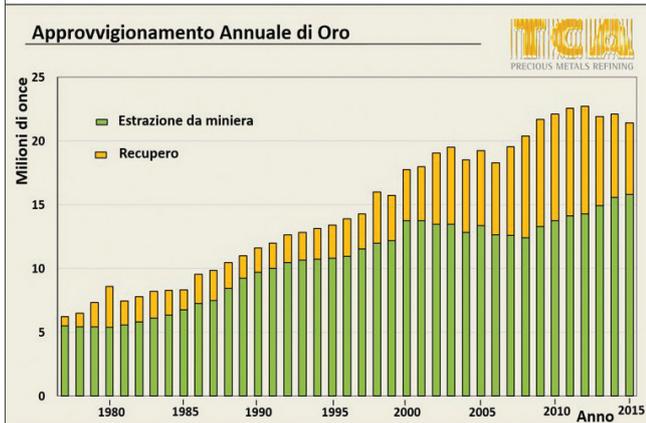
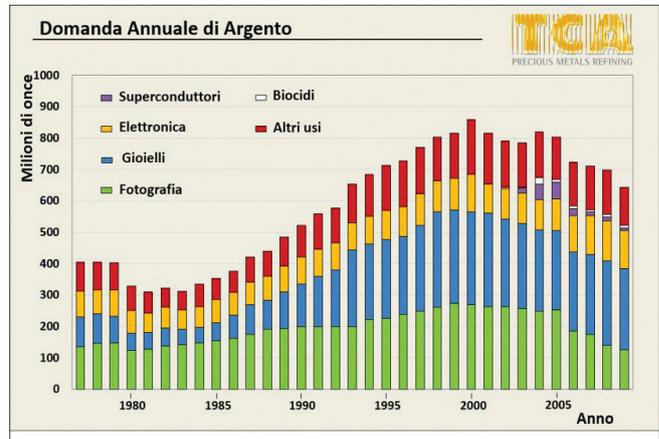
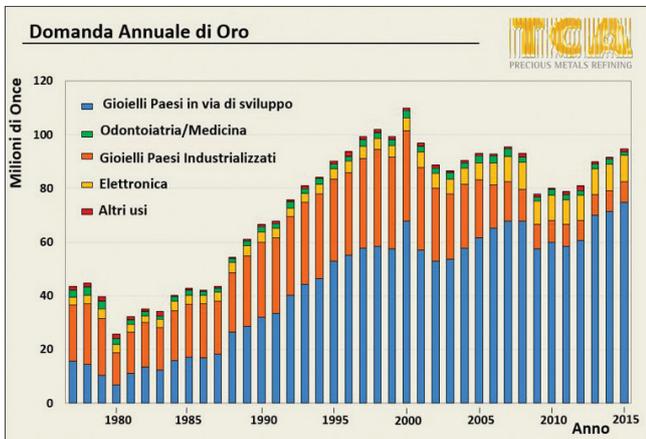


Fig. 1 - Andamento della tipologia di richiesta e di approvvigionamento dell'oro

Fig. 2 - Andamento della tipologia di richiesta e di approvvigionamento dell'argento

3. le soluzioni provenienti dall'operazione di vuotatura delle anime metalliche, dalla pulitura delle superfici (*pulimento*) e dai trattamenti galvanici.

L'alto valore intrinseco dei MP è alla base delle maniacali precauzioni attraverso le quali, da sempre, gli addetti che operano in questo settore cercano di ridurre al minimo i cosiddetti "cali di lavorazione" (dispersione interna alla fabbrica) e la perdita definitiva di materiale sotto forma di frammenti o di polveri. In quest'ultimo caso, ad esempio, l'uscita degli operai dalla fabbrica costituisce un evidente canale di dispersione su cui gli imprenditori da sempre hanno posto grande attenzione. Non è un caso quindi che spesso queste aziende, anche se di modeste dimensioni, siano provviste di un servizio di lavanderia interno dal quale, mediante apposito allestimento di filtri, vengono recuperati polveri e frammenti di MP le cui quantità non sono mai trascurabili³. L'attenzione e la cura per la pulizia del banco, ed in generale per il luogo di lavoro, è una delle prime nozioni

che viene trasferita ai neoassunti e ben documentata anche negli storici manuali dedicati a questo settore [4, 5]. Sempre negli stessi manuali vengono riportate alcune metodiche al fine di concentrare e recuperare i



Fig. 3 - Esempio di dispersione di metalli preziosi durante il trattamento di finitura del gioiello. Diffusione foto acconsentita da Top Gold Srl

³Nel caso di un'azienda con 20 dipendenti, a fine anno, un recupero di questa tipologia coinvolge quantità di MP abbondantemente comprese nell'ordine del chilogrammo.



MP contenuti negli scarti di lavorazione. Le descrizioni concernenti sono molto dettagliate e non mancano osservazioni acute attraverso le quali è possibile raggiungere l'obiettivo senza il supporto di strumentazioni di processo e di analisi particolarmente costose. L'inconveniente storico nel condurre un'affinazione in proprio risiede nelle rese di recupero, nei costi fissi e di gestione dei relativi processi, ammortizzabili solo nel caso in cui vengano coinvolte grandi moli di materiale. Come accennato, questo è dovuto principalmente alle differenti tipologie di rifiuti le quali necessitano trattamenti chimici e metallurgici di differente natura.

Descrizione dei processi di recupero

La sequenza dei trattamenti di recupero dipende strettamente dalla tipologia di materiale coinvolto nel processo di recupero-smaltimento. La prima fase di lavorazione è costituita da una serie di operazioni preliminari che presentano il duplice scopo di favorire la quantificazione dei metalli preziosi (MP) contenuti all'interno del materiale processato, spesso di natura eterogenea, e di renderlo adeguato al successivo trattamento di recupero (Fig. 4). Materiali di natura organica, quali stracci di tessuto, matassine di filo, spazzole, stecche, quanto insomma occorre per tener pulito lo stabilimento di oreficeria, seguono il trattamento di *incenerimento*. Si aggiungono a questi anche prodotti che possono essere utilizzati in alcune operazioni di recupero effettuate all'interno dell'azienda orafa stessa, come ad esempio le resine, i carboni attivi o i filtri. In tutti questi casi l'incenerimento è fondamentale al fine di ottenere un prodotto compatibile con il successivo processo di lisciviazione o di fusione. Nel caso in cui non siano presenti parti organiche, i trattamenti termici di combustione servono solo allo scopo di *essiccare* il prodotto, operazione fondamentale per il successivo trattamento di *macinazione*, necessario per l'omogeneizzazione del lotto e la corretta quantificazione del contenuto di MP. Ne è un esempio, l'*arrostimento* degli idrossidi rameosi con formazione dei rispettivi ossidi, trattamento inutile nel caso in cui ne anticipi uno di fusione, ma necessario per la corretta quantificazione dei MP in esso contenuti.

La granulometria della polvere viene selezionata mediante vaglio. Le parti grossolane vengono ulteriormente separate mediante l'ausilio di calamite al fine di separare i componenti ferromagnetici mentre le altre

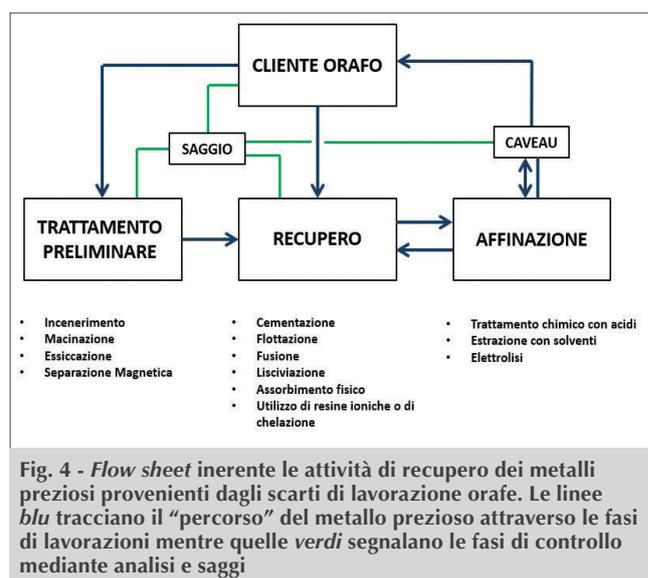


Fig. 4 - Flow sheet inerente le attività di recupero dei metalli preziosi provenienti dagli scarti di lavorazione orafa. Le linee blu tracciano il "percorso" del metallo prezioso attraverso le fasi di lavorazioni mentre le verdi segnalano le fasi di controllo mediante analisi e saggi

vengono fuse e saggiate. La granulometria della polvere è un parametro critico per il successivo trattamento di omogeneizzazione che può essere condotto in miscelatori tipo *batch*, roto-barili o mediante aspiratori ciclonici. In queste prime fasi di lavorazione, la trasparenza nella manipolazione dei lotti trattati è tutelata dalla presenza in ditta di supervisori, mentre nel caso di divergenze nei saggi di analisi, ci si affida all'operato di un terzo laboratorio che funge da arbitro.

Dopo la fase di pretrattamento e la stima del contenuto dei MP, il prodotto di lavorazione viene trattato nella successiva fase di recupero (Fig. 4). Nella maggior parte delle volte si tratta di un trattamento di *fusione* che, a seconda della tipologia e della mole di materiale coinvolta, può interessare l'utilizzo di forni a pozzetto o rotativi. Il trattamento di recupero mediante fusione costituisce di fatto una preliminare affinazione a seguito dell'ossidazione dei metalli vili che può essere condotta mediante insufflazione di aria, ossigeno o cloro (processo Miller) [6]. L'ultimo trattamento è particolarmente efficace nell'ossidare i metalli vili e, nel caso non vi siano elevate quantità di altri MP, la purezza dell'oro in uscita si aggira intorno al 99%. L'opportuna aggiunta di silice, soda e borace nella carica di fusione viene valutata sulla base di analisi semi-quantitative, come la spettroscopia XRF (*X-ray fluorescence*), sul prodotto in ingresso. A causa del suo alto punto di fusione la silice non viene mai utilizzata da sola come flussante (*flux*) ma in miscela con altri. L'aggiunta di soda spesso costituisce la soluzione più adottata (Fig. 5), sebbene la

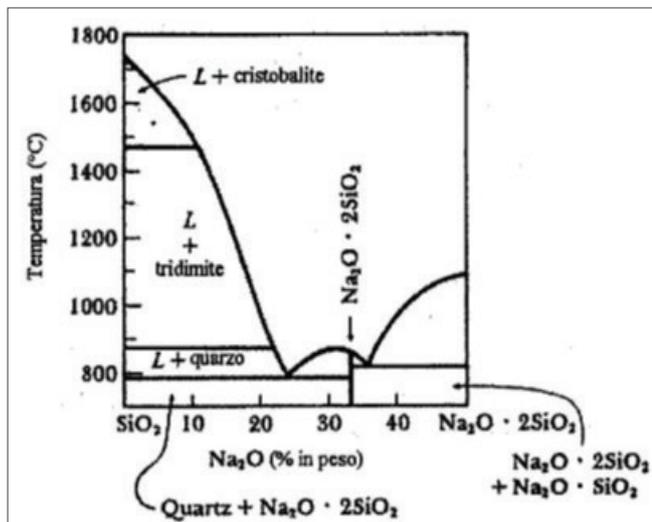


Fig. 5 - Diagramma di fase silice-soda. Partendo dalla sola silice l'aggiunta di soda riduce sensibilmente la temperatura di fusione della miscela costituente

parziale neutralizzazione della silice riduca considerevolmente la sua capacità nel "trattenere" i metalli vili ossidati^b. L'alternativa a questa scelta è costituita dall'utilizzo di borace che presenta un basso punto di fusione e proprietà simili a quella della silice^c.

I processi di fusione generano abbondanti formazioni di scorie che devono essere smaltite. Il contenuto di MP all'interno della scoria è estremamente variabile e dipende in maniera considerevole dalle condizioni operative con cui vengono condotti i trattamenti metallurgici. La riduzione del contenuto di MP può essere attuata mediante una nuova fusione, con l'ausilio di collettori metallici, o mediante l'impiego di impianti di *flottazione* con schiuma. In quest'ultimo caso, vengono sfruttate le caratteristiche idrofobiche dei MP presenti sotto forma di micro-pagliuzze. La giusta formulazione degli agenti flottanti e l'ottimizzazione dei *setting* operativi, come la velocità di insufflaggio dell'aria, costituiscono dei parametri fondamentali al fine di ridurre al minimo il contenuto di MP. Il prodotto di scarto della flottazione può essere utilizzato come inerte per la preparazione di asfalti, impiego di rilievo in termini di economia circolare. Il prodotto flottato, contenente un'alta concentrazione di metalli vili (*arricchito*), viene sottoposto nuovamente ad un trattamento metallurgico.

L'alternativa al processo di fusione è rappresentata da quella della *lisciviazione* mediante la quale i metalli vengono estratti lasciando un residuo a basso conte-

nuto di MP. Sebbene esista una letteratura sconfinata riguardo la formulazione dei solventi di estrazione [7], all'atto pratico spesso vengono utilizzati soluzioni a base di acido cloridrico. Trattamenti ammoniacali, con cianuro oppure tiourea sono infatti utilizzati per estrarre oro e argento da prodotti di origine mineraria e non trovano applicazione in questo campo.

La tipologia di trattamento di recupero a partire da soluzioni dipende dalla natura e dalla concentrazione dei MP coinvolti. La precipitazione di sali insolubili, la riduzione e l'assorbimento chimico o fisico costituiscono le tre principali metodologie.

La riduzione dei MP può essere condotta con agenti chimici come il sodio boridruro o mediante l'ausilio di metalli vili a basso potenziale redox (*cementazione*) ed economicamente appetibili. L'inconveniente primario della cementazione risiede nei tempi del trattamento, spesso lenti, e il vincolo di lavorare in reattori a tino, impossibilitando l'utilizzo di sistemi a flusso continuo. I trattamenti chimici, sebbene presentino alti costi fissi, specialmente nel caso in cui la reazione richieda il riscaldamento della soluzione, sono quelli più utilizzati quando il recupero coinvolge alte quantità di MP. In caso contrario l'utilizzo di *resine* ioniche o di chelazione costituisce una valida alternativa soprattutto in termini di selettività di recupero. L'inefficienza dei sistemi di filtrazione viene sovente superata mediante utilizzo di agenti collettori come i carboni attivi che fungono da *assorbitori* di particolato. Gli stessi carboni attivi inoltre possono anche assorbire i MP a livello molecolare (assorbimento chimico) in ragione di quantità e caratteristiche di selettività che dipendono fortemente dalla natura delle soluzioni.

Terminata la fase di recupero segue quindi quella di affinazione, ma questa attività non si diversifica in alcun modo da quella a partire da altre sorgenti di recupero e, di conseguenza, non viene qui discussa. Tutte le fasi di lavorazione vengono rigorosamente controllate mediante, ove possibile, sistemi di monitoraggio on-line o trattamenti di assaggio [8-11] per la quantificazione dei titoli di ceneri e di leghe metalliche. Il saggio sulle ceneri può essere visto come un trattamento di fusione in miniatura dove i MP vengono recuperati in forma di lega metallica. La corretta formulazione degli additivi utilizzati come miscela di fusione è fondamentale per il quantitativo recupero dei MP. Il saggio della coppellazione [8, 9], supportato dalle analisi spettroscopiche

^bLa reazione tra gli ossidi dei metalli vili e la silice fusa è una reazione acido-base in cui avviene una graduale rottura dei legami Si-O.

^cLa reazione della borace con gli ossidi metallici porta alla rottura del legame B-O similmente a quanto accade nel caso della silice.



quali quella di emissione o di assorbimento atomico, permette di quantificare il contenuto del prodotto così ottenuto o di altre leghe metalliche.

Conclusioni

In questo lavoro è stato descritto il ruolo di servizio che aziende come TCA SpA, svolgono nel recupero di metalli preziosi (MP) a partire da scarti di lavorazioni orafe. L'opportuno trattamento del rifiuto e il corretto campionamento del prodotto sono attività estremamente delicate al fine di quantificare il contenuto dei MP. Proprio per questi motivi, come si è visto, la tipologia e le modalità di trattamento del rifiuto orafa possono essere concordate sulla base delle esigenze del cliente e non necessariamente su valutazioni tecnico-scientifiche.

Questi aspetti, di grandissima rilevanza, dovrebbero essere tenuti in considerazione da tutti coloro che in questo campo si occupano di ricerca e, in particolare, di sviluppo. Di fatto però, negli ultimi anni, la ricerca di base si è concentrata sullo studio di problematiche tecnico-scientifiche le quali, a prescindere dal loro sviluppo, difficilmente potranno essere applicate a livello industriale. Temi di studio come *green chemistry* ed economia circolare sono di attuale ed indubbio interesse ma occorrerebbe avere una visione globale del fenomeno al fine di affrontare quelle che di fatto costituiscono le effettive criticità. Basti pensare che, soprattutto per i recuperi provenienti da materiale elettronico o da catalizzatori esausti, gli accordi commerciali tra le aziende, sempre in continua evoluzione, spesso prevedono spedizioni di lotti da un capo all'altro del mondo [12]. Come risultato, per questi materiali, le attività di trasporto presentano un impatto ambientale ben superiore a quello successivo di recupero e di affinazione e, per queste ragioni, costituiscono la prima criticità che dovrebbe essere affrontata.

Non ultimo vi è da ricordare che nei Paesi industrializzati, come in Italia, le rigorose normative sulla sicurezza e sull'ambiente pongono severe restrizioni riguardo allo smaltimento dei prodotti generati durante i processi di recupero e di affinazione. Come risultato, le aziende di consulenza e quelle adibite alla vendita di impianti di affinazione su piccola-media scala, nate nel territorio di Arezzo, si sono trovate principalmente a negoziare con clienti esteri appartenenti a Paesi emergenti. Questo trasferimento di *know-how*, unito ai bassi costi di mano-

dopera e di gestione dei rifiuti, costituiscono i principali fattori della crescita delle attività orafe nei Paesi in via di sviluppo, in controtendenza a quanto osservato in quelli industrializzati (Fig. 1). Oggi più che mai la qualità del prodotto costituisce il principale rimedio per affrontare un mercato sempre più competitivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Lazzarotti, *Nascita ed Evoluzione del Distretto Orafo di Arezzo (1947-2001)*. Primo Studio in Prospettiva *Ecology Based*, Firenze University Press, 2003.
- [2] <http://www.osservatoriodistretti.org/node/376/distretto-orafo-di-arezzo>
- [3] <http://www.tcspa.com/>
- [4] A. Boselli, *Manuale per l'Orefice*, 7^a edizione, Editore Ulrico Hoepli, Milano, 1980.
- [5] L. Lattuada, *L'Apprendista Orafo*, Editrice San Marco, Bergamo, 1967.
- [6] D. Clark, *Gold Refining*, Sir Isaac Pitman and sons Ltd., Melbourne, 1909.
- [7] S. Syed, *Hydrometallurgy*, 2012, **115-116**, 30.
- [8] I. Ciabatti, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 133 (2015), serie V, Vol. 34, Parte II, Tomo II, 65.
- [9] I. Ciabatti, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 135 (2017), Vol. 41, Parte II, Tomo II, 161.
- [10] C.W. Ammen, *Recovery and Refining of Precious Metals*, 2nd ed., Deep Rock Resources, Edmonton, Alberta, Canada, 1997.
- [11] <https://www.911metallurgist.com/blog/gold-assaying-methods>
- [12] L. Gabaglio, *Le Scienze*, 2014, **545**, 12.

The Recovery of Precious Metals from Jewelry Waste

On the basis of their economic value, precious metals play an important role in the market of recycling. This article is focused on the recovery of precious metals from jewelry waste with a brief digression concerning the jewelry sector of Arezzo.



CLAUDIO EVANGELISTI
CNR-ISTITUTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE MOLECOLARI (ISTM)
MILANO
CLAUDIO.EVANGELISTI@ISTM.CNR.IT

CATALIZZATORI SUPPORTATI A BASE DI METALLI NOBILI PER TRASFORMAZIONI ORGANICHE SELETTIVE

La sempre crescente richiesta di catalizzatori a base di metalli nobili sul mercato globale ha favorito lo sviluppo di nuovi approcci per la sintesi di catalizzatori altamente efficienti. In questo contributo è descritta la tecnica di metal vapour synthesis (MVS) per la sintesi di catalizzatori supportati, fornendo alcuni recenti esempi di catalizzatori a base di metalli nobili (quali palladio e platino) ed il loro impiego in reazioni organiche selettive di interesse in chimica fine.

La catalisi eterogenea è uno strumento fondamentale e inevitabile per lo sviluppo di reazioni chimiche nuove ed efficienti, nonché per la loro sostenibilità economica e ambientale. Oltre il 90% dei processi chimici impiegati a livello industriale nel settore dell'energia e della chimica fine, sia consolidati che emergenti, prevedono infatti l'impiego di catalizzatori eterogenei spesso come nanomateriali funzionali [1-3]. Questi processi costituiscono da soli oltre il 30% del PIL globale ed il mercato dei catalizzatori eterogenei è stato stimato per 20 miliardi di dollari nel 2015, contribuendo per meno dello 0,1% ai costi dei loro prodotti [4, 5]. In questo ambito, i catalizzatori contenenti metalli nobili rappresentano oltre il 70% del mercato globale dei catalizzatori eterogenei [5]. Catalizzatori a base di metalli nobili supportati sono di largo impiego nel settore automobilistico e nella produzione di una vasta gamma di prodotti chimici e speciali inclusi prodotti farmaceutici, aromi e profumi, diserbanti e pesticidi, materiali polimerici, pigmenti e coloranti e additivi per plastica e gomma. In base alle loro crescenti applicazioni è stato valutato un aumento nella domanda di questi materiali pari al 45% annuo, ben superiore alla crescita del mercato globale della catalisi eterogenea (8%) [6]. La scarsità e l'elevato costo dei

metalli nobili ha portato a mettere in discussione la sostenibilità economica di una sempre maggiore richiesta di catalizzatori a base di metalli preziosi. Sebbene negli ultimi anni siano stati studiati processi alternativi che consentono l'impiego di catalizzatori supportati a base di metalli non-nobili, per molti di questi processi, ad oggi, non sono state individuate valide alternative. Una possibile soluzione è lo sviluppo di catalizzatori metallici supportati più efficienti rispetto a quelli attualmente disponibili, in modo da ridurre al minimo l'impiego dei metalli nobili.

Gli attuali approcci impiegati su scala industriale per la sintesi di catalizzatori metallici eterogenei includono metodi di *incipient wetness impregnation* (IWI), co-precipitazione (CP) e precipitazione/deposizione (DP) [7]. In particolare, il metodo IWI prevede l'aggiunta al supporto di un precursore del metallo disciolto in una soluzione acquosa od organica avente volume pari a quello dei pori del supporto stesso. Tuttavia, sebbene questi metodi siano ampiamente impiegati per la loro economicità e per la loro facile scalabilità a livello industriale, spesso portano ad uno scarso controllo della morfologia, della composizione e della struttura delle fasi attive del metallo nobile che di conseguenza limita le loro prestazioni catalitiche in termini di attività, se-

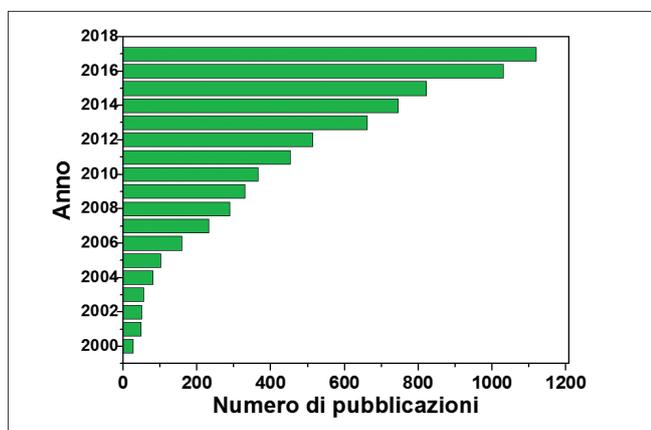


Fig. 1 - Rappresentazione grafica del numero di pubblicazioni scientifiche contenenti le parole «catalysis» e «supported metal nanoparticles» nel titolo, fra le parole chiave o nell'abstract (fonte Web of Science database)

lettività e stabilità. Per superare questi inconvenienti, negli ultimi anni, sono stati studiati nuovi approcci per la sintesi di catalizzatori che consentono un controllo programmato delle dimensioni, della composizione e della morfologia delle fasi attive del metallo nobile, permettendo di comprendere e ottimizzare le proprietà catalitiche di questi materiali, come testimoniato da un aumento esponenziale del numero di articoli scientifici in questo ambito (Fig. 1) [8].

Tra i diversi approcci chimici e fisici che sono stati sviluppati, i metodi di sintesi in fase colloidale consentono di ottenere nanoparticelle (NP) metalliche con un elevato controllo morfologico-strutturale che possono essere successivamente disperse su supporti solidi per ottenere catalizzatori metallici supportati altamente efficienti [9]. Fra questi metodi vanno annoverati:

- i) la riduzione chimica di sali di metalli;
- ii) la decomposizione (termica, fotochimica o mediante ultrasuoni) di precursori organo-metallici;
- iii) la vaporizzazione di metalli sotto vuoto;
- iv) la riduzione elettrochimica di sali di metalli.

Di seguito verrà descritto in dettaglio il metodo iii), noto come *metal vapour synthesis* (MVS), fornendo alcuni recenti esempi di catalizzatori a base di metalli nobili, quali palladio e platino, preparati con questo approccio sintetico ed il loro impiego in reazioni organiche chemo- e regioselettive di interesse in chimica fine.

La vaporizzazione di metalli sotto vuoto in presenza di solventi organici debolmente stabilizzanti, nota

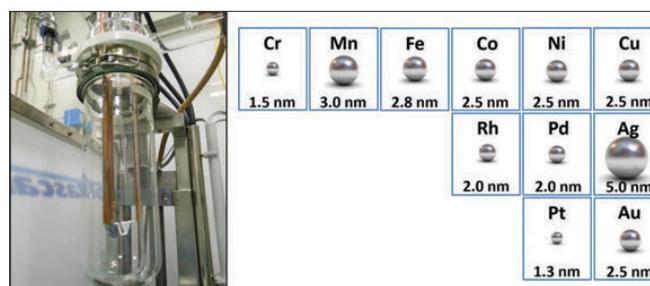


Fig. 2 - Reattore (produzione 100 mg/ora) per la preparazione di catalizzatori omo- ed eterometallici mediante la tecnica *metal vapour synthesis* (sinistra) ed esempi di metalli evaporati con questa tecnica con relativo diametro medio delle nanoparticelle ottenute (destra)

come MVS, consente la preparazione di catalizzatori metallici supportati contenenti particelle metalliche di dimensioni particolarmente piccole (<3 nm), omogeneamente distribuite ed in forma già attivata (Fig. 2). Il metodo consiste nella co-condensazione dei vapori di un metallo di transizione (generati mediante effetto Joule o per fascio elettronico) e di uno o più solventi organici debolmente coordinanti (mesitilene, acetone, tetraidrofurano, acetonitrile, ecc.) sulle pareti fredde (-196 °C) di reattori commerciali posti sotto alto vuoto (10^{-4} - 10^{-6} mbar) [10-12]. Per successiva fusione della matrice solida formatasi si ottiene una soluzione contenente NP metalliche che è impiegata per la preparazione di catalizzatori supportati mediante semplice impregnazione di supporti convenzionali (carbone, allumina, silice, polimeri organici ecc.) o meno convenzionali (membrane o monoliti organici o inorganici). Questo metodo consente anche la preparazione di catalizzatori eterometallici, mediante la vaporizzazione contemporanea di due o più metalli. I catalizzatori supportati così ottenuti contengono solo il metallo nel suo stato ridotto senza residui organici che possono avvelenare il catalizzatore (quali alogenuri da precursori di sali metallici o agenti stabilizzanti).

Catalizzatori di Pd contenenti nanoparticelle (NP) a dimensione controllata (2 nm) preparate via MVS e supportate su una resina commerciale di poli 4-vinil piridina reticolata con divinil benzene hanno mostrato un'elevata attività e selettività in reazioni di *coupling* carbonio-carbonio quali Mizoroki-Heck di iodo e bromo areni attivati con alchil acrilati, condotte in condizioni batch [13]. A differenza dei sistemi commerciali a base di Pd depositato su carbone, il sistema cata-

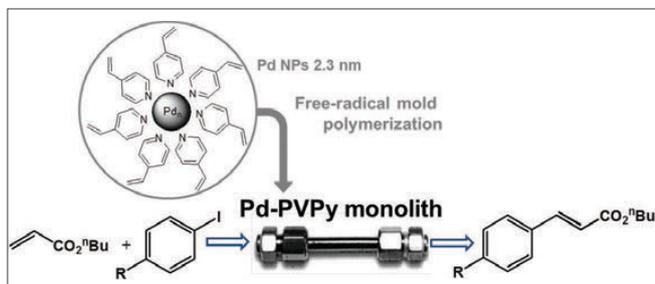


Fig. 3 - Reazione di formazione di legami carbonio-carbonio di tipo Mizoroki-Heck condotta in flusso catalizzata da nanoparticelle di palladio immobilizzate in monoliti organici (rif. [14])

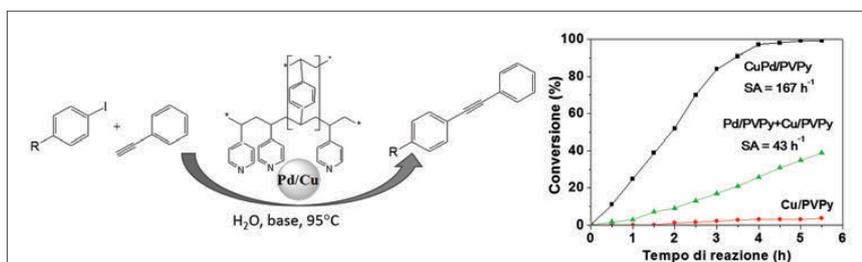


Fig. 4 - Reazione di formazione di legami carbonio-carbonio di tipo Sonogashira promossa da nanoparticelle bimetalliche palladio-rame supportate su poli 4-vinil piridina (rif. [15])

litico è particolarmente stabile e riciclabile anche in aria, assicurando un *leaching* di metallo in soluzione molto basso (<1 ppm). Recentemente, NP di Pd immobilizzate in monoliti organici a porosità controllata a base di poli 4-vinil piridina hanno dimostrato un'elevata efficienza anche in reazioni condotte in flusso portando anche in queste condizioni ad un *leaching* di Pd molto basso (ca. 1 ppm dopo 65 ore di reazione) (Fig. 3) [14].

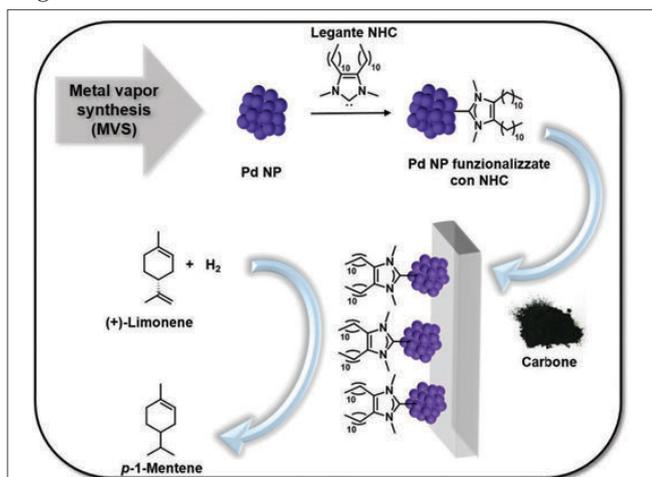


Fig. 5 - Sintesi via MVS di nanoparticelle di palladio funzionalizzate con carbeni N-eterociclici, supportate su carbone ed impiegate nella reazione di idrogenazione selettiva del (+)-limonene (rif. [18])

Impiegando la resina poli 4-vinil piridina commerciale, NP bimetalliche Pd-Cu (2,5 nm) costituite da particelle di palladio aventi sulla loro superficie cluster di ossido di rame, sono risultate particolarmente attive in reazioni di tipo Sonogashira, rispetto ai relativi catalizzatori monometallici di Pd e Cu ed alla loro miscela fisica (Fig. 4) [15].

NP di Pd supportate su fibre poliolefiniche funzionalizzate con gruppi tiolici, disponibili in commercio come *scavenger* di metalli (smopex-234, smopex-111), hanno mostrato un'elevata efficienza in

reazioni di tipo Sonogashira carbonilativa di ioduri arilici con fenilacetilene. In particolare, il sistema Pd/Smopex-234 è risultato più efficace per la sintesi degli alchinil chetoni rispetto a catalizzatori convenzionali (Pd/C, Pd / Al_2O_3), anche impiegando un tenore molto basso di palladio (0,2-0,5 mol%) e con un *leaching* di metallo in soluzione trascurabile [16].

Analoghi catalizzatori a base di NP di Pd (2,5 nm) supportate su poli acido lattico funzionalizzato con 2,2'-bipiridina hanno esibito una maggiore selettività (>95% a completa conversione) per la riduzione del doppio legame C-C in aldeidi α,β -insature (es. cinnamaldehyde) rispetto ad analoghi sistemi depositati su carbone o altri tipi di polimeri (<90%) [17]. Il sistema catalitico Pd-PLA è stabile e può essere facilmente recuperato e riutilizzato in cicli di reazione successivi.

Recentemente, è stato dimostrato come leganti organici quali carbeni N-eterociclici (NHC) sulla superficie di NP di Pd (2,3 nm) ottenute via MVS influenzino significativamente la selettività in reazioni di idrogenazione di substrati poliolefinici (Fig. 5). In particolare, sistemi di Pd/C modificati con NHC hanno mostrato un'elevata attività nell'idrogenazione del limonene come substrato modello con una regioselettività (63%) verso il prodotto di idrogenazione 1-mentene notevolmente superiore rispetto ad analoghe particelle supportate su carbone senza il legante NHC (selettività 43%) [18].

L'idrogenazione catalitica dei nitrocomposti aromatici è un approccio decisamente più sostenibile rispetto ai processi alternativi non catalitici. Tuttavia, la riduzione catalitica di composti nitroaromatici alogeno-sostituiti è spesso problematica a causa della contemporanea

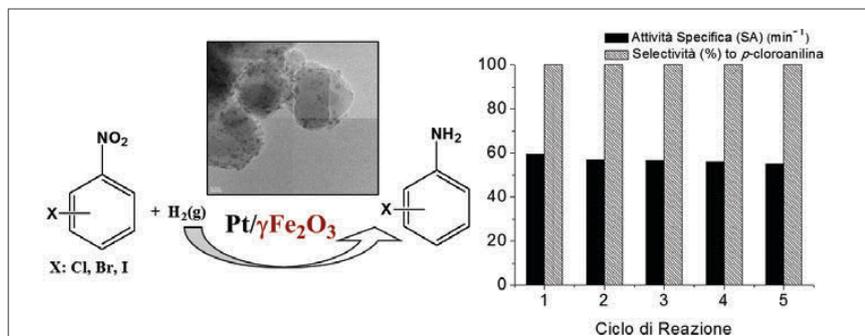


Fig. 6 - Reazioni di idrogenazione di substrati nitro aromatici alogenati alle corrispondenti aniline clorurate promosse da catalizzatori di platino supportato su ossido di ferro (rif. [19])

idrogenolisi del legame carbonio-alogeno che porta alla corrispondente ammina aromatica de-alogenata come sottoprodotto. Catalizzatori a base di NP di Pt (1,5 nm) preparate via MVS e supportate su ossido di ferro (Fe_2O_3) commerciale hanno mostrato una totale chemoselettività in reazioni di idrogenazione di *p*-cloronitrobenzene in condizioni di reazione blande (25 °C, 1 bar di idrogeno), portando a *p*-cloroanilina come unico prodotto di reazione (Fig. 6) [19]. Selettività notevolmente più elevate rispetto a catalizzatori commerciali di Pt supportato su carbone e/o allumina sono state anche osservate con bromo- e iodobenzene derivati (>98%). Inoltre, il sistema catalitico può essere recuperato magneticamente dalla miscela di reazione e utilizzato per almeno cinque cicli di reazione senza apprezzabile diminuzione della sua efficienza catalitica. Recentemente, NP di Pt (1,3 nm) supportate su un copolimero di poli (acido lattico)-poli etilenglicol hanno mostrato analoghi risultati in reazioni di idrogenazione di substrati nitro aromatici clorurati alle corrispondenti aniline clorurate condotte a 30 °C e 5,0 bar di idrogeno. Il polimero di poli etilenglicol legato in modo covalente ha mostrato un aumento significativo dell'attività catalitica rispetto ad un analogo sistema catalitico che non conteneva poli etilenglicol [20]. Catalizzatori supportati di platino contenenti NP di dimensioni controllate (<1,3 nm) sono state impiegate in reazioni di idrogenolisi (cioè disidratazione e successiva idrogenazione) del glicerolo, principale sottoprodotto della produzione del biodiesel, portando alla formazione di prodotti ad alto valore aggiunto quali 1,2-propanediolo (1,2-PD) ed acido lattico. In particolare, è stato studiato il ruolo del supporto sull'efficienza del catalizzatore, impiegando supporti carboniosi di varia natura, quali carbone Ketjen Black

EC-600JD (C_k), carbone Vulcan XC-72, nanotubi di carbonio e grafene (Fig. 7) [21, 22]. Analisi morfologico/strutturali hanno mostrato come la sinterizzazione delle NP nelle condizioni di reazione giochi un ruolo fondamentale sull'attività e selettività della reazione. Impiegando supporti con un'area superficiale relativamente bassa (grafene e nanotubi di carbonio) è stata osservata un'aggregazione più marcata delle NP di Pt che ha portato ad una minore selettività ed una più veloce disattivazione del catalizzatore. Al contrario, con il carbone CK, avente un'area superficiale molto alta (>800 m^2/g), è stata ottenuta un'elevata selettività verso il prodotto 1,2-PD (73%) ed un'ottima riciclabilità del catalizzatore (selettività 1,2-PD=68% dopo il terzo ciclo catalitico). Inoltre, con lo stesso catalizzatore, ma conducendo la reazione in atmosfera di etilene quale accettore di idrogeno, è stata osservata nella stessa reazione una chemoselettività del 94% verso l'acido lattico che rimane invariata per almeno tre reazioni catalitiche consecutive [23].

In conclusione, il controllo delle dimensioni, della composizione e della struttura (in sistemi eterometallici) delle NP, combinato con l'impiego di supporti innovativi e/o all'utilizzo di modificanti organici sono fattori di cruciale importanza per ottimizzare l'efficienza dei sistemi catalitici e minimizzare l'impiego

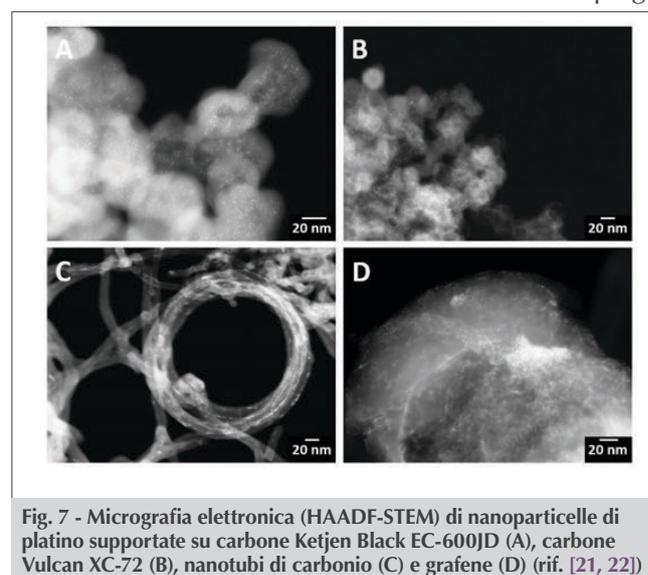


Fig. 7 - Micrografia elettronica (HAADF-STEM) di nanoparticelle di platino supportate su carbone Ketjen Black EC-600JD (A), carbone Vulcan XC-72 (B), nanotubi di carbonio (C) e grafene (D) (rif. [21, 22])

di metalli nobili. Tra le diverse metodologie impiegate per la sintesi di questi sistemi, la metodologia MVS è fra le più versatili poiché consente un elevato controllo delle caratteristiche morfologico-strutturali delle NP supportate e l'impiego di supporti e/o leganti di varia natura. Negli ultimi anni, lo sviluppo di tecniche spettroscopiche e microscopiche in grado di studiare i catalizzatori nanostrutturati a livello atomico, non solo *ex-situ* ma anche durante le reazioni (*in-situ* e *operando*), ha portato un enorme contributo in questo campo, consentendo in molti casi di correlare in maniera univoca le caratteristiche morfologico-strutturali di un catalizzatore con il suo comportamento catalitico. Questo approccio razionale è la base imprescindibile per lo sviluppo di nuovi catalizzatori con prestazioni migliorate in termini di efficienza catalitica (attività e selettività) e stabilità nell'ambiente di reazione [24].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Handbook of heterogeneous catalysis, 2nd Ed., G. Ertl *et al.* (Eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New York, 2008.
- [2] A.T. Bell, *Science* 2003, **299**, 1688.
- [3] C. Adams, About Catalysis; North American Catalysis Society, January 19, 2012; <http://nacatsoc.org/educational/about-catalysis/>
- [4] Gross Domestic Product 2016. In World Development Indicators Database; World Bank, December 15, 2017; <http://databank.worldbank.org/data/download/GDP.pdf>
- [5] J.J. Bravo-Suárez, R.V. Chaudhari, B. Subramaniam, in "Novel materials for catalysis and fuels processing", *ACS Symposium Series*, 2013, **1132**, 3.
- [6] J. Zhang, M.P. Everson, T.J. Wallington *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 7687.
- [7] P. Munnik, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Chem. Rev.*, 2015, **115**(14), 6687.
- [8] S.T. Hunt, Y. Román-Leshkov, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 1054.
- [9] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757.
- [10] J.S. Bradley, in "Clusters and Colloids", G. Schmid (Ed.), VCH, Weinheim, 1994, pp. 459-544.
- [11] C. Evangelisti, E. Schiavi *et al.*, in "Gold catalysts: preparations, characterization and catalytic applications", Taylor & Francis, 2016.
- [12] G. Vitulli, C. Evangelisti, A.M. Caporusso *et al.*, in "Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size-Control", B. Corani, G. Schmid, N. Toshima (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2008, chap. 32.
- [13] C. Evangelisti, N. Panziera, P. Pertici *et al.*, *J. Catal.*, 2009, **262**(2), 287.
- [14] R.P. Jumde, M. Marelli, N. Scotti *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **414**, 55.
- [15] C. Evangelisti, A. Balerna, R. Psaro *et al.*, *ChemPhysChem*, 2017, **18**(14), 1921.
- [16] L.A. Aronica, A.M. Caporusso, G. Tuci *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2014, **480**, 1.
- [17] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R.P. Jumde *et al.*, *J. Catal.*, 2015, **330**, 187.
- [18] P. Tegeder, M. Marelli, M. Freitag *et al.*, *Dalton Trans.*, 2018, Advance Article, DOI: **10.1039/C8DT02535E**
- [19] C. Evangelisti, L.A. Aronica, M. Botavina *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **366**, 288.
- [20] W. Oberhauser, C. Evangelisti, C. Tiozzo *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2017, **537**, 50.
- [21] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R.P. Jumde *et al.*, *J. Catal.*, 2015, **325**, 111.
- [22] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R. Psaro *et al.*, in: Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTINanotech 2014, Washington DC, 15-18 June 2014, vol. 3, 2014, p. 273.
- [23] W. Oberhauser, C. Evangelisti, C. Tiozzo *et al.*, *ACS Catal.*, 2016, **6**(3), 1671.
- [24] L. Liu, A. Corma, *Chem. Rev.*, 2018, **118**(10), 4981.

Supported Noble Metal Catalysts for Selective Organic Transformations

The ever-increasing demand for noble metal catalysts on the global market has encouraged the development of new approaches for the synthesis of highly efficient catalysts. This contribution describes the metal vapour synthesis (MVS) technique for the synthesis of supported catalysts, providing some recent examples of catalysts based on noble metals (i.e. palladium and platinum) and their use in selective organic reactions of interest for fine chemistry.



CHIARA FRANZINI CAPPELLETTI
INNOCHEM SERVICE
CHIARA.FRANZINI@INNOCHEMSERVICE.COM

KG, NON TRACCE: RECUPERARE METALLI PREZIOSI E ALTRO DALLE ACQUE REFLUE DELLE RAFFINERIE

Nelle raffinerie di metalli preziosi, al termine di tutti i processi di estrazione, rimangono in soluzione tracce minime di oro, argento e altri metalli che la chimica moderna sta cercando di recuperare, in modo da non perdere materiale ad alto valore. In contemporanea, la ricerca si occupa del recupero di materiale fino ad ora poco considerato, quali metalli meno nobili (selenio e rame), e sali (nitrato di sodio) in modo da scaricare acque reflue che non solo rispettano i limiti ambientali, ma che possono saltare la fase di post-trattamento in impianto di depurazione.



Non cocodrilli, ma oro nelle fogne Svizzere

Nell'ottobre del 2017 un articolo pubblicato su *Il Sole 24 Ore* [1] raccontava che in Svizzera gli scienziati dell'Istituto delle Tecnologie e delle Scienze Acquatiche avevano scoperto che ogni anno circa 43 chilogrammi di oro - corrispondenti a un valore

di mercato di oltre 1,8 milioni di dollari - finivano negli impianti di trattamento delle acque perdendosi nelle fognature. In particolare, l'articolo riportava l'affermazione dei ricercatori, secondo i quali in alcune zone del Paese, come nel Sud della regione del Ticino, «le concentrazioni nei fanghi di depurazione sono così alte da giustificare un recupero».

Si può quindi affermare che anche le fognature

valgono oro in Svizzera? In un certo senso sì. Molto semplicemente, la ragione dell'elevata concentrazione di residui di minerali preziosi nelle acque reflue si spiega con la presenza nella regione di un elevato numero di raffinerie di oro, reputate in tutto il mondo per la loro qualità. La Svizzera infatti

è il principale “hub” mondiale per la lavorazione e il trattamento dell’oro: almeno il 70% del metallo prezioso immesso sul mercato mondiale ogni anno passa attraverso le raffinerie della Confederazione Elvetica.

Considerati questi enormi volumi, le raffinerie sia svizzere sia quelle collocate in Paesi, quali Cina, India e Sud America sono costantemente e sempre più impegnate nello studio di soluzioni innovative per il trattamento delle acque di lavorazione.

Il processo tipico di affinaggio in raffineria di oro e argento prevede numerosi passaggi da stato liquido a solido dei metalli (grazie a processi di dissoluzione, precipitazione ed elettrolitici) per ottenere oro fino che raggiunge il 99,999% di purezza.

Come è noto, prima di essere scaricate nelle canalizzazioni pubbliche, per essere poi convogliate agli impianti consortili di depurazione, le acque reflue dei processi di raffinazione sono raccolte in impianti di pretrattamento concepiti in maniera tale da equalizzare il carico in uscita tramite grandi vasche, dove gli sbalzi tipici della produzione sono assorbiti ed equilibrati, ottenendo così uno scarico distribuito omogeneamente.

Nel processo di affinaggio dei metalli preziosi, queste acque provengono da tre fonti principali: acque di lavorazione dei processi chimici, che contengono un’altissima quantità di metalli disciolti (fino a centinaia di grammi per litro); acque di raffreddamento e di lavaggio, che contengono perlopiù metallo prezioso in forma solida (polveri) e acque acide dei circuiti di abbattimento, contenenti perlopiù acido nitrico, acido cloridrico e acido solforico diluiti, che hanno trascinato con sé tracce di metallo sia disciolto sia solido. I principali elementi e composti sono oro, argento, platino, palladio, rame, ferro, selenio; a questi si aggiungono nitrati, ammonio, cloruri e solfati.

Le quantità di acqua di lavorazione corrispondono a diverse migliaia di litri al giorno che, prima di essere inviati ai depuratori locali, devono essere trattati *in-house*, per recuperare i metalli disciolti. La lavorazione avviene esclusivamente presso le aziende medesime: le ragioni sono ovvie e derivano dagli altissimi carichi di metalli preziosi contenuti nelle acque.

Il trattamento dei metalli “vili”

Negli impianti di depurazione, in cui l’efficacia epurativa è basata in gran parte su processi biologici, i metalli pesanti sono molto tossici per la microfauna delle vasche biologiche e rappresentano perciò un alto fattore di rischio poiché non biodegradabili. Se prendiamo in considerazione le raffinerie svizzere, il controllo del rispetto dei limiti dell’OPAc (Ordinanza Protezione Acque - vedi Tab. 1) per gli scarichi industriali delle aziende riveste una particolare importanza [2, 3].

Per quanto riguarda alcuni metalli pesanti, le raffinerie eseguono uno screening molto selettivo già a partire dalle fonti del metallo prezioso. L’obiettivo prioritario, per quello che le riguarda, è infatti quello di ridurre nella massima misura possibile il carico tramite misure preventive da realizzare soprattutto alla fonte: pertanto le miniere fornitrici non possono avere concentrazioni superiori a pochi ppm di metalli quali piombo, cadmio e cromo. Bisogna inoltre sottolineare che le regole internazionali sul commercio di metalli preziosi richiedono che in azienda sia sempre presente personale con il compito specifico di visitare e analizzare il materiale delle miniere prima che venga firmato un contratto di fornitura (procedure di *Due Diligence* - cioè di valutazione della miniera anche dal punto di vista del rispetto della legislazione ambientale e del lavoro locale e del rispetto degli standard internazionali richiesti alle società di estrazione di metalli preziosi [4]).

Concentrazione limite	OPAc (mg/l)
piombo	0,5
cadmio	0,1
cromo	2
cobalto	2
rame	1
nichel	2
zinco	2
gadolinio	0,25

Tab. 1 - Concentrazioni massime di metalli pesanti nelle acque di scarico industriali limiti OPAc



Per quanto riguarda metalli quali rame e ferro, si procede con processi di precipitazione a sali e idrossidi; i solidi vengono generalmente inviati ad aziende specializzate nel trattamento di rifiuti pericolosi. Tali aziende dovranno tuttavia recuperare eventuali tracce di metalli preziosi ivi contenuti (anche in questo caso le ppm di oro possono rappresentare o addirittura superare il valore del costo totale di trattamento del rifiuto stesso).

Il recupero dei metalli preziosi

A differenza di quanto accade per i metalli pesanti, una quantità alta di metalli preziosi “sfugge” dagli impianti^a.

Il trattamento depurativo che devono subire le soluzioni di raffineria consta di diversi step intervallati da tempi di decantazione che possono variare dalle 4 alle 18 ore in vasche di capacità compresa fra 1.000 e 5.000 litri. La riduzione per i metalli preziosi va dalle decine di grammi/litro (10-250 g/l) nelle soluzioni di prima raffinazione ai grammi/l (1-10) grazie a dei trattamenti di precipitazione, sedimentazione e riduzione selettiva. Si procede per via iterativa fino ad arrivare a meno di 0,1 g/l.

Grazie a degli ulteriori trattamenti, che possono durare anche giorni, basati generalmente su due metodi principali (precipitazione tramite basificazione/acidificazione in presenza di agenti flocculanti e passaggio in colonne di resina a scambio ionico) le centinaia di ppm/l residue diventano 0,1-3 ppm. Possono essere inoltre presenti impianti di *electrowinning*, anche detta elettroestrazione, ossia elettrodeposizione di metalli a partire da una miscela di metalli disciolta in opportuni solventi: nel caso dell'argento, per esempio, si utilizza una soluzione ad alta concentrazione di AgNO_3 , contenente anche rame e metalli vili che rimarranno in soluzione alla fine del processo.

Prima dello scarico finale non manca ovviamente il controllo del pH, della temperatura e del contenuto di composti organici (COD-BOD); questi ultimi tuttavia non hanno mai valori tali da dover richiedere un trattamento specifico.

Le quantità totali annue di metalli “persi” sono tuttavia nell'ordine delle centinaia di grammi e in alcuni casi si raggiunge e si supera anche il chilo/anno. In particolare i metalli platinici (PGM) sono quelli più

difficili da catturare totalmente poiché in soluzione con nitrati, cloruri e ammonio formano dei complessi (ancora non del tutto identificati nella loro struttura) che è molto difficile trattenere con l'utilizzo delle tecniche di chimica inorganica tradizionale.

Negli ultimi anni si sono dunque affacciati nuovi metodi di trattamento di acque reflue industriali da raffineria che hanno destato l'interesse di molti produttori.

I metodi innovativi in uso in raffineria

Resine di coordinazione

Da uno spin off dell'Università di Parigi, oggi brillantemente assorbita da una delle maggiori industrie chimiche italiane, nascono delle resine *scavenger* basate sulla coordinazione selettiva di metalli, quali platino e palladio, grazie alla presenza di gruppi a base fosforo OPX_3 (X arilico o alchilico) in grado di resistere a condizioni estreme, come pH tra 0 e 2, acque cloridriche ammoniacali, acque fortemente nitriche, sature di cloruri o contenenti alte concentrazioni di altri metalli che però non influiscono sulla cattura dei PGM [5, 6]. Questa metodologia è già in uso a livello industriale per il trattamento di volumi fino a 1.500 l/h.

Il recupero dei nitrati

Il trattamento del nitrato di sodio e di potassio costituisce una parte importante del trattamento liquidi. L'uso di altissime quantità di acido nitrico e di soda o potassa nei processi di dissoluzione dell'argento fa sì che il limite orario di scarico sia dovuto ai valori soglia di NO_3 e NO_2 consentiti (e non alle quantità di metalli residui, come si potrebbe pensare); se superati, questi possono anche bloccare tutto il ciclo di lavorazione della raffineria poiché le vasche di trattamento non possono accogliere altri liquidi.

È il motivo per cui sono nati diversi progetti di gestione innovativa dei nitrati: uno basato sull'uso di processi biologici, un altro basato sul recupero del sale come prodotto secco e purificato.

Gli impianti di trattamento biologico anaerobico e aerobico [7] sono già utilizzati per le acque di scarico domestiche e industriali ma sono una novità se costruiti per impianti con alte concentrazioni di nitrati (1 kg/l NaNO_3). La necessità di spazio per la costruzione di vasche di denitrificazione rimane spesso

^aA causa delle tecniche estremamente costose, degli impianti altamente specializzati e delle quantità non equiparabili nella materia prima, in questa trattazione il recupero di rodio e iridio non verrà considerato

il maggiore ostacolo nella definizione del progetto, poiché il processo in sé è semplice: nella denitrificazione eterotrofa le fonti di carbonio utilizzate sono principalmente metanolo, etanolo e acido acetico, mentre la denitrificazione autotrofa (che costituisce una scelta ancora con ampi margini di sviluppo) è già riuscita a evitare l'uso di fonti di carbonio organico come elettrone-donatore grazie a batteri che usano come fonti CO_2 o H_2CO_3 . Il substrato richiesto è idrogeno e ioni solfuro (H_2S , S , S_2O_3).

Un'ulteriore opzione di recupero dei nitrati è costituito dalla concentrazione e dall'essiccazione dei sali: il nitrato di sodio e il nitrato di potassio vengono utilizzati non solo come fertilizzanti, ma anche nell'industria degli esplosivi, nella produzione di vetro ad alta resistenza e, in minor misura nell'industria alimentare per la conservazione delle carni e nell'industria farmaceutica e possono costituire un importante metodo di scarico zero nelle acque. Lo scarico finale è infatti saturo di nitrato e quasi del tutto esente da metalli: la fase di purificazione tramite estrazione non è necessaria ed è sufficiente concentrare il sale fino al livello di umidità desiderato.

Alla raffineria moderna non interessa solo l'oro

La precipitazione dei fanghi metallici costituisce una solo parziale risoluzione del problema poiché si eli-

minano dall'acqua ma non si rimuovono dal ciclo dei rifiuti, cambiando esclusivamente destinatario per lo smaltimento. Ecco perché oltre al nitrato di sodio altri due elementi possono essere affinati internamente e venduti come prodotto: il selenio e il rame.

La purezza potenziale è vicina al 99% (nulla a competere con le purezze di oro e argento del 99,99% e oltre), ma questi metalli possono costituire un'interessante apertura a mercati alternativi con prodotti che sono richiesti per numerosi usi, venendo anch'essi considerati, nell'industria moderna, come "semi-preziosi".

Uno dei rifiuti più particolari di una raffineria è costituito dal selenio, presente in piccole percentuali nella materia grezza (i blocchi provenienti dalle miniere detti *doré*), ma che in un anno può essere raccolto sino a decine di chili. Anche questo elemento può essere affinato, diventando un prodotto da vendere. Il selenio si forma principalmente come selenito di argento durante la fase di pre-affinaggio del *doré*, cioè la separazione dell'oro dagli altri metalli tramite dissoluzione con acido nitrico. Il nitrato di argento ottenuto sarà ricco di rame e selenio e proprio quest'ultimo elemento sarà precipitato tramite aggiunta di soda caustica alla soluzione. Il fango così ottenuto potrà essere lavato e disciolto con acido



Fig. 1 - Selenio metallico

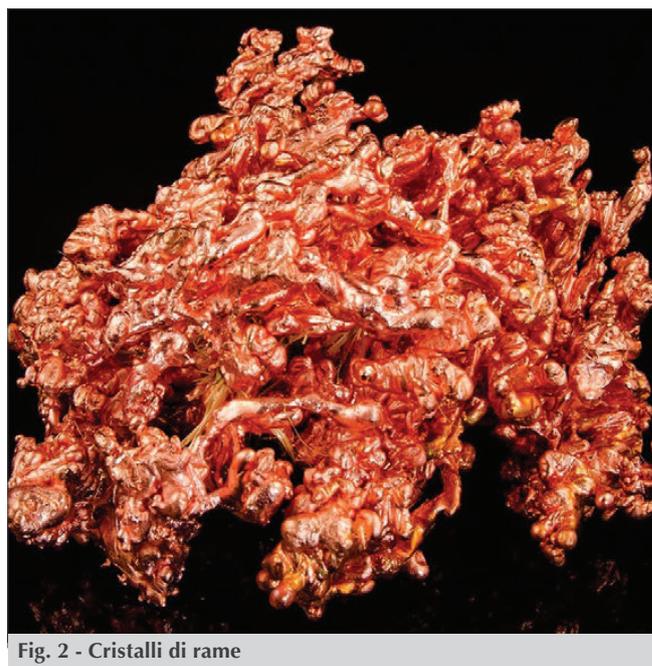


Fig. 2 - Cristalli di rame



cloridrico. L'acido selenioso verrà successivamente ridotto e il metallo asciugato in forni rotativi (Fig. 1). Il selenio ha un valore di mercato di qualche centinaio di dollari al chilo e questo processo permette alla raffineria di coprire alcuni dei costi del ciclo di depurazione delle acque.

Il rame è decisamente il metallo più presente in una raffineria dopo oro e argento e spesso, come descritto in precedenza, viene ancora trattato esternamente. Le opportunità di installazione di un impianto di elettrowinning del rame (Fig. 2) e della vendita diretta costituiscono un naturale passaggio se la raffineria vuole aumentare il suo profitto e al tempo stesso ridurre i rifiuti.

Risulta quindi evidente come sia sempre più necessario attivarsi con investimenti specifici per avere un livello decrescente di impatto ambientale, utilizzando al tempo stesso tutti i composti presenti nella materia di partenza creando prodotti nuovi e scaricando di conseguenza acque che non necessitano di ulteriori trattamenti.

Le potenzialità di una raffineria moderna sono costituite da una continua ricerca e volontà di utilizzare sempre meno acidi, basi e acqua ed energia elettrica proveniente da fonti non rinnovabili grazie all'utilizzo di tecnologie innovative: un primo esempio è costituito dalla tecnologia ALS (*Acidless*) basata sull'uso di un apparato sottovuoto [8]. Un secondo esempio può essere quello di aumentare il proprio portfolio prodotti tramite la sintesi diretta di composti secondari contenenti metallo prezioso e perciò fornire all'industria chimica grandi quantità di materiali che dovrebbero essere altrimenti sintetizzati da terzi a partire dal metallo prezioso (ricorrendo a ulteriori composti chimici, acqua ed energia) [9].

La raffinazione dei metalli preziosi si basa da decine di anni sugli stessi principi, ma con le nuove richieste definite dai principi della *Green Chemistry* noi chimici abbiamo ben più di una sfida da affrontare. Bisogna saper accettare dunque, quella complessità che la scienza stessa, nella sua storia, impone. Senza dubbio, come scrive il grande epistemologo Gaston Bachelard, «La conoscenza del reale è una luce che proietta sempre da qualche parte delle ombre» [10]. Ma proprio per tale motivo, lo sviluppo scientifico deve saper superare gli ostacoli che sono nella storia delle sue stesse procedure, nella consapevolezza

che nel procedere della scienza le negazioni di idee e teorie correggono per estensione ideale e teorica. Risolvere dunque alcuni importanti problemi "tecnici" significa semplicemente seguire lo sviluppo scientifico in quella prospettiva che caratterizza la sua sempre attuale modernità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.ilsole24ore.com/art/mondo/2017-10-15/in-svizzera-trovati-43-chili-d-oro-fognature-110143.shtml?uuiid=AehMaynC>
- [2] <https://www4.ti.ch/dt/da/spaas/upaai/temi/acqua-protezione-e-approvigionamento/basi-legali/basi-legali/>
- [3] <https://www.ub.unibas.ch/ub-hauptbibliothek/>
- [4] <http://www.lbma.org.uk/>
- [5] A. Musina *et al.*, *New Journal of Chemistry*, 2018, **10**.
- [6] Q. Ricoux *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **264**, 772; DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.139>
- [7] A. Mohseni-Bandpi *et al.*, *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2013, **11**, 35.
- [8] G. Faoro *et al.*, WO 2016128109A1, IKOI Srl.
- [9] J.J. Wilson, S.J. Lippard, *Chem Rev.*, 2014, **114**(8), 4470.
- [10] G. Bachelard, *Il razionalismo applicato*, Bari, Dedalo, 1993, p. 71.

Kg, not Traces: Recover Precious Metals and Other from Waste Water from Refineries

In a precious metals refinery, wastewater treatment is a taught activity. It is necessary to be compliant with current regulation regarding heavy metals disposal and, at the same time, recover all the precious content such as gold, silver, platinum and palladium. What seems to be few milligrams of material, sums up to kilograms every year. The new challenge for chemists is to be able to discharge nearly pure drinking water. Concurrently the refinery has the opportunity of cost saving thanks to innovative ways of using all material that today is only waste.



LAURA POLITO
CNR - ISTITUTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE MOLECOLARI (ISTM)
MILANO
LAURA.POLITO@ISTM.CNR.IT

LA NANOPARTICELLA D'ORO, UN NOBILE ALLEATO PER LO SVILUPPO DELLA NANOMEDICINA

Negli ultimi anni abbiamo assistito a numerosi progressi nell'ambito delle nanotecnologie, grazie ai notevoli sviluppi dei metodi di sintesi, della manipolazione e della ingegnerizzazione dei nanosistemi. Le nanoparticelle di oro hanno giocato un ruolo cruciale in questi avanzamenti, in virtù delle singolari proprietà ottiche, elettroniche e chimico-fisiche. Sfruttando tali caratteristiche, le nanoparticelle di oro sono state ampiamente utilizzate in molti campi della nanomedicina, diventando a pieno titolo i candidati più innovativi come futuri agenti terapeutici e diagnostici.

L'oro, sin dalla sua scoperta avvenuta 5000 anni fa, ha affascinato le popolazioni per le proprietà terapeutiche e decorative, la stabilità nel tempo e l'estrema malleabilità. Già nei secoli passati gli orefici avevano imparato a modellare il metallo in forme diverse e la coppa di Licurgo, risalente all'epoca romana e ben conservata al British Museum di Londra (Fig. 1), è senza dubbio il reperto che meglio testimonia come le proprietà dell'oro nanometrico fossero già ben note e sfruttate [1]. Ridotto in strutture di dimensioni inferiori ai 100 nm, l'oro esplica proprietà nuove, completamente diverse da quelle possedute in condizioni massive. Nonostante un diffuso utilizzo, solo nel 1857 Faraday dimostrò che l'intenso colore rosso rubino di una soluzione di oro colloidale dipendeva proprio dalla presenza di nanoparticelle di oro (AuNP). Successivamente, nel 1908, Mie diede un ulteriore e fondamentale contributo alla comprensione di tali colloidali, dimostrando che il colore rosso derivava dall'interazione delle AuNP con la luce [1, 2]. Quando la luce colpisce una AuNP gli elettroni del metallo risentono del campo elettromagnetico, oscillando collettivamente. Questo fenomeno, chiamato risonanza plasmonica superficiale localizzata (LSPR), può essere osservato in qualsiasi nanomateriale che abbia un'adeguata



Fig. 1 - La coppa di Licurgo, risalente al IV secolo d.C., e conservata al British Museum di Londra

densità di elettroni liberi confinati (come metalli nobili o semiconduttori drogati). La LSPR per le AuNP di circa 5 nm di diametro è centrata intorno ai 520



Fig. 2 - Numero di pubblicazioni per anno (fonte Web of Science), filtrando i risultati utilizzando come parole chiave *gold nanoparticles* e *nanomedicine*

nm, ma è fortemente dipendente dalla dimensione, dalla forma e dal solvente [1, 2]. Scegliendo con attenzione i metodi di sintesi e quindi modulando la forma, è possibile controllare in modo molto fine la lunghezza d'onda della banda, spostandola verso una finestra ottica nel vicino infrarosso (NIR) [3].

Queste peculiari interazioni luce-materia sono alla base delle numerose applicazioni delle AuNP in campo biomedico, ma non sono gli unici motivi che giustificano il grande interesse suscitato da queste NP e la numerosa produzione di articoli scientifici basati sulla loro produzione ed impiego in ambito medico (Fig. 2).

L'oro, infatti, è caratterizzato da un'estrema inerzia chimica che lo rende un eccellente candidato per la messa a punto di dispositivi (anche miniaturizzati) per applicazioni *in vivo*. Nonostante questa straordinaria stabilità, l'oro è in grado di formare legami Au-S molto forti (circa 184 kJ/mol) con composti contenenti tioli (-SH) o disolfuri (S-S). Questo tipo di legami permette di ottenere AuNP "intelligenti", tramite l'ingegnerizzazione della loro superficie e la formazione di monostrati ordinati di molecole sulla superficie metallica. Le AuNP, manipolate in modo adeguato, possono essere impiegate in numerose applicazioni mediche che vanno dalla dia-

gnostica, alla sensoristica, alla terapia e al rilascio controllato e mirato di farmaci (Fig. 3) [2, 4, 5]. In questo contributo faremo una rassegna delle tecniche più utilizzate per la sintesi di AuNP, dei metodi di funzionalizzazione e dei possibili impieghi di questi materiali in ambito nanomedico.

Sintesi delle AuNP

Due sono le strade per operare a livello nanometrico. La prima, descritta come "top down", prevede la riduzione delle dimensioni delle strutture verso livelli nanometrici con metodi fisici. La seconda, conosciuta come "bottom up", è un approccio tipicamente impiegato in ambito chimico nel quale precursori metallici e piccole molecole vengono impiegate come unità costitutive di architetture molecolari più complesse. In letteratura sono riportati numerosi protocolli che descrivono la sintesi di AuNP con dimensione e forma controllata [2, 3]. Il metodo sintetico più diffuso si basa sulla riduzione chimica dell'acido tetracloroaurico (HAuCl_4), tramite diversi agenti riducenti, come citrato di sodio (Na_3Ct), acido ascorbico o sodio boro idruro (NaBH_4). Il primo protocollo, messo a punto nel 1951 da Turkevich e modificato da Frens negli anni Settanta, consiste in una riduzione di Au^{3+} con Na_3Ct in soluzione acquosa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ [6, 7]. Con questo sistema è possibile sintetizzare AuNP con diametro medio che varia dai 10 ai 150 nm, modulando la concentrazione del riducente e il rapporto tra Na_3Ct e HAuCl_4 . Negli anni Novanta è stato sviluppato il metodo Brust-Shiffrin [8], attualmente uno dei più utilizzati per la sintesi di AuNP di dimensioni comprese tra i 2 e gli 8 nm. Questa procedura preve-

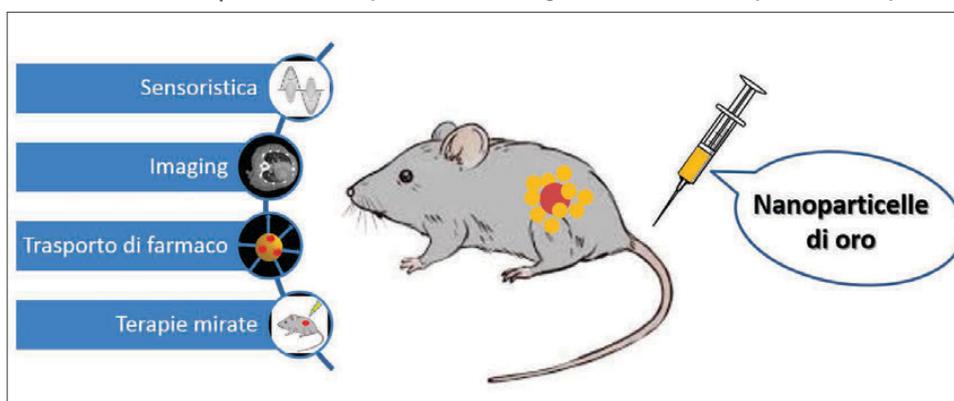


Fig. 3 - Rappresentazione schematica delle principali applicazioni delle AuNP in nanomedicina

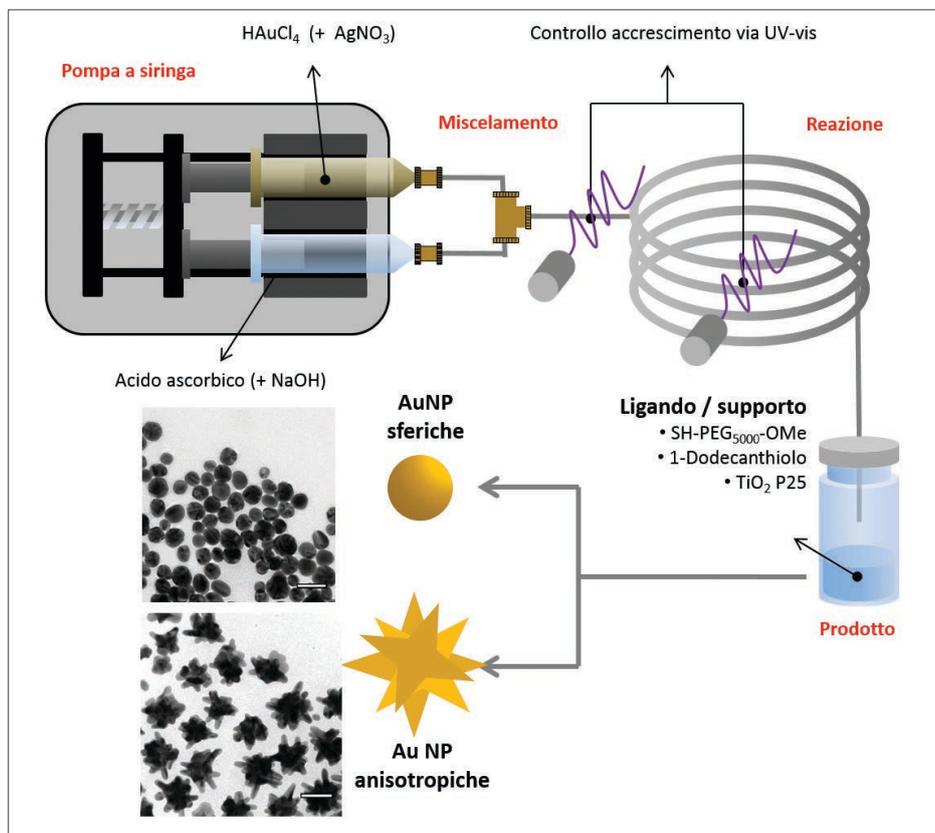


Fig. 4 - Schema della sintesi in flusso di AuNP sferiche e anisotropiche. Tale sistema permette di controllare in tempo reale la formazione delle AuNP e di funzionalizzarle per gocciolamento diretto in un eccesso di legante o supporto [12]

de l'impiego di NaBH_4 come riducente e la presenza di alcantioli che, formando un forte legame con la superficie d'oro, passivano la NP controllandone la dimensione. Anche se molto popolari, questi protocolli soffrono per una scarsa riproducibilità tra i diversi lotti ed una difficoltà nello scale-up della produzione. Per superare questi problemi la chimica in flusso si è dimostrata una tecnologia particolarmente affidabile in quanto permette un maggiore controllo su tutti i parametri di reazione oltre che una produzione in continuo [9-11]. Mediante questo approccio è possibile, infatti, controllare con precisione la velocità di miscelamento, la concentrazione locale dei reagenti ed il tempo di reazione, modulando in modo fine la morfologia finale. Recentemente è stato messo a punto un sistema microfluidico (Fig. 4) che permette la sintesi controllata di AuNP sia sferiche (20 nm) che con forme anisotrope, senza l'utilizzo di agenti templanti, spesso incompatibili con applicazioni biomediche [12]. Grazie alla LSPR, l'ac-

crescimento e la qualità delle NP è facilmente monitorabile mediante spettroscopia UV, in continuo. Inoltre, la versatilità del sistema permette una funzionalizzazione diretta per ottenere AuNP idrofiliche, idrofobiche o disperse su supporti insolubili.

Funzionalizzazione delle AuNP

Dopo la sintesi, solitamente, le AuNP presentano sulla loro superficie molecole stabilizzanti (leganti) o templanti che, spesso, non hanno i requisiti necessari per l'impiego in applicazioni biomediche. Di conseguenza sono necessarie delle modifiche che diano origine a soluzioni colloidali termodinamicamente più stabili e che assicurino un'elevata idrofilicità [2-4]. Tale stabilizzazione può prevedere l'impiego di polimeri od oligomeri in grado di

stabilizzare le NP per via sterica, fra i quali i più comuni sono il polivinilpirrolidone, il chitosano e il destrano. In alternativa, sfruttando il legame Au-S, è possibile ricoprire la superficie metallica con molecole solubili in ambiente acquoso contenenti gruppi funzionali tiolici che sostituiscono il legante originario (*ligand exchange*). In numerosi esempi riportati in letteratura, la superficie delle AuNP è funzionalizzata con polietilenglicol tiolato (PEG-SH), che limita l'adsorbimento non specifico di proteine sulla superficie della nanostruttura e l'internalizzazione delle AuNP da parte del sistema reticoloendoteliale, permettendo una presenza prolungata nel sistema circolatorio [13]. Fondamentale per la loro applicazione è la possibilità di rendere le AuNP "intelligenti", funzionalizzandole con molecole attive (come anticorpi o peptidi) in grado di legare recettori specifici, come quelli espressi sulla superficie di cellule tumorali e di promuovere l'accumulo delle NP selettivamente nel sito desiderato.



AuNP come nanosensori

Il rilevamento e l'identificazione di agenti chimici e biologici gioca un ruolo fondamentale in molti campi, dal biomedico all'ambientale. Tipicamente i sensori sono strutturati in due componenti: un elemento di riconoscimento che instaura un legame selettivo o specifico con l'analita d'interesse e un componente trasduttore che segnala l'avvenuta formazione del legame. Le AuNP possiedono caratteristiche tali da essere degli ottimi candidati per la fabbricazione di sensori innovativi [14]. L'interazione tra l'elemento di riconoscimento e l'analita, infatti, può provocare una variazione delle proprietà chimico-fisiche della AuNP trasduttrice, come ad esempio la fotoluminescenza, la LSPR e l'amplificazione superficiale della spettroscopia Raman (SERS). Recentemente sono stati

sviluppati diversi tipi di sensori basati su piccoli aggregati (cluster) fluorescenti di oro, particolarmente fotostabili, per la determinazione di proteine, ioni metallici, glucosio e altre piccole molecole. La LSPR delle AuNP è molto utilizzata nello sviluppo di nanosensori poiché può variare a seguito di modifiche di alcuni parametri, come lo stato di aggregazione o l'indice di rifrazione locale. Per esempio, una sospensione di AuNP risulterà rossa quando la distanza tra le NP è sostanzialmente più grande del loro diametro medio. Quando tale distanza diminuisce (aggregazione) in seguito al riconoscimento di un analita, il colore della soluzione colloidale cambierà da rosso a blu. Questo fenomeno è stato sfruttato per progettare e fabbricare sensori per la determinazione colorimetrica di diversi tipi di analiti, quali DNA, ioni metallici, piccole molecole e proteine. Particolarmente interessanti ed estremamente sensibili sono i sistemi basati su SERS. Il fenomeno fisico che sta alla base della spettroscopia Raman è lo scattering anelastico di fotoni derivanti da molecole che posseggono livelli vibrazionali quantizzati.

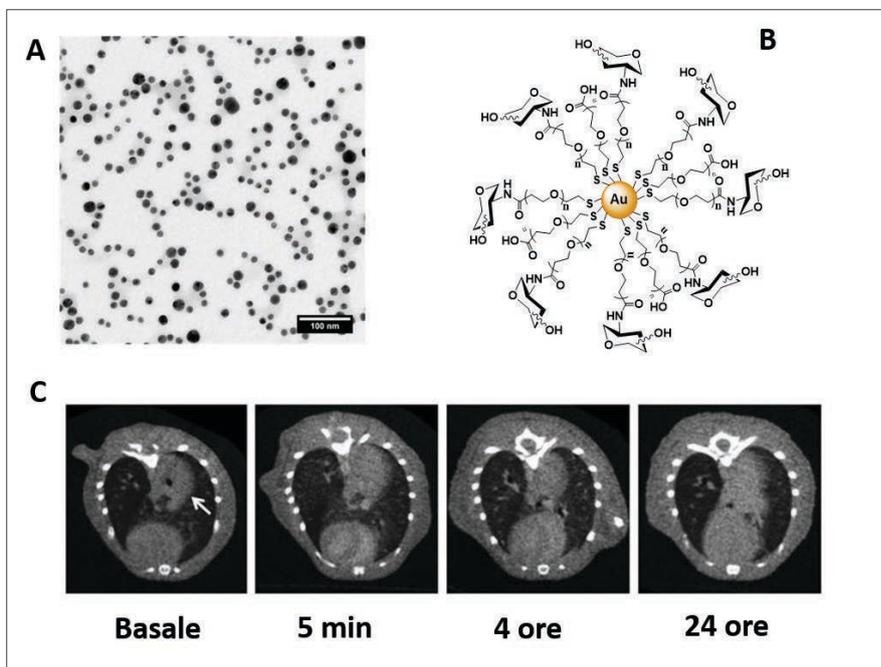


Fig. 5 - A) TEM delle AuNP sferiche sintetizzate per agire come agenti di contrasto selettivo in un modello murino recante polmonite chimica; B) schema della AuNP funzionalizzata con glucosamina-PEG-SH utilizzata come agente di contrasto; C) immagine TAC della sezione dei polmoni del modello murino trattato con AUNP. Nella fotografia basale la freccia bianca indica il danno polmonare. Con il passare delle ore le AUNP si accumulano nel danno come si evidenzia dall'immagine registrata dopo 24 ore dall'infusione dell'agente di contrasto [17]

Tuttavia, l'efficienza di scattering è bassa e comporta un segnale debole che può essere amplificato dal campo magnetico locale indotto dalla LSPR delle AuNP. L'amplificazione del segnale delle impronte digitali di molecole organiche ha reso la SERS una tecnica estremamente interessante per la progettazione di sensori innovativi, principalmente basati su AuNP anisotropiche [15].

AuNP come agenti di contrasto per imaging

La tomografia assiale computerizzata (TAC) è una tecnica di imaging tessutale estesamente impiegata in campo clinico. Essendo il contrasto tra diversi tipi di tessuti molli molto basso, per poter avere diagnosi affidabili e precoci è necessario utilizzare un agente di contrasto esogeno. I mezzi più efficaci devono contenere atomi con un elevato numero atomico ed elevata densità e quelli più comunemente usati contengono iodio e bario. Le AuNP rappresentano un agente di contrasto ideale, in quanto l'oro possiede proprietà ottimali di attenuazione dei raggi X avendo sia un'elevata densità sia un elevato

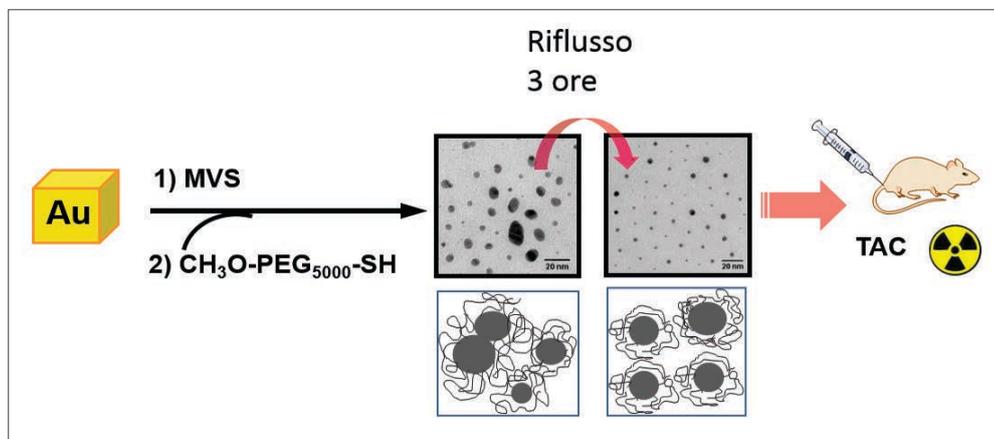


Fig. 6 - AuNP sintetizzate via MVS ricoperte da PEG-SH. L'iniziale campione disomogeneo viene convertito in uno monodisperso dopo 3 ore di riflusso in presenza del legante. Le AuNP sono state utilizzate come agenti di contrasto facilmente eliminabili attraverso il glomerulo renale [19]

numero atomico [16]. Recentemente, è stata messa a punto la sintesi di AuNP di 20 nm ricoperte di PEG-SH estremamente stabili, ben tollerate *in vivo* e caratterizzate da una prolungata permanenza nel sistema circolatorio [17]. Avendo dimostrato una particolare efficacia come agente di contrasto in modello murino (cavia), tali AuNP sono state ulteriormente funzionalizzate con residui di glucosamina in modo da renderle selettive verso uno specifico danno infiammatorio (polmonite indotta chimicamente). Utilizzando il canale recettoriale GLUT1, sovra-espresso nei tessuti infiammati e tumorali, è stato osservato un accumulo preferenziale delle AuNP nel polmone danneggiato, permettendo di combinare efficacemente informazioni morfologiche e metaboliche con il solo impiego della TAC (Fig. 5). Un buon agente di contrasto, tuttavia, deve poter essere eliminato velocemente, limitandone l'accumulo nel fegato. Tale risultato è stato ottenuto sintetizzando AuNP di dimensioni ridotte (3-4 nm) utilizzando la tecnica del *metal vapour synthesis* (MVS) [18, 19]. Le AuNP così ottenute e funzionalizzate con PEG-SH sono caratterizzate da un diametro idrodinamico (incluso il legante) inferiore agli 8 nm: ciò consente una buona permanenza nel sistema circolatorio e la loro eliminazione attraverso il glomerulo renale (Fig. 6).

Grazie alle eccellenti proprietà ottiche e alla possibilità di regolare i picchi di eccitazione ed emissione dalla regione UV a quella del NIR, le AuNP risultano essere ottime sonde per imaging ottico. Inoltre, un

sistema innovativo che sta riscontrando molto interesse è la registrazione delle immagini utilizzando la SERS. In questo senso sono state sviluppate sonde Raman-attive basate su AuNP, ed è stato dimostrato che le immagini possono essere acquisite a grande velocità, permettendo un tracciato in tempo reale del destino delle AuNP in cellule vive [20].

AuNP come trasportatori di farmaci

Le AuNP rappresentano un'ottima piattaforma per il trasporto, la veicolazione ed il rilascio di farmaci. Il metodo più diretto per la produzione di questi sistemi è quello di incorporare sinteticamente nel farmaco un gruppo -SH o NH₂, per permettere la formazione di un legame stabile con la superficie metallica. In alternativa, sono stati proposti sistemi di adsorbimento superficiali che sfruttano interazioni elettrostatiche, forze di van der Waals e legame a idrogeno [3, 4].

AuNP nelle terapie anticancro

Le AuNP possono essere usate direttamente come agenti terapeutici e a questo fine, possiamo citare tre maggiori categorie di impiego [3-5]. La *terapia fototermica* (PTT) mediata dalle AuNP si basa sull'ipertermia per eliminare le cellule tumorali attraverso la denaturazione delle proteine. Il riscaldamento può essere indotto da laser, microonde o ultrasuoni e porta alla morte delle cellule quando queste sono soggette ad una temperatura di 41- 47 °C per almeno 10 minuti. L'impiego delle AuNP in questa terapia è particolarmente vantaggioso perché sfrutta la capacità delle NP di accumularsi in modo preferenziale per via attiva o passiva nel sito tumorale. La *terapia fotodinamica* (PDT), è in grado di danneggiare o uccidere le cellule bersaglio attraverso l'impiego dell'ossigeno singoletto, ¹O₂, generato fotochimicamente. In seguito all'irraggiamento a specifiche lunghezze d'onda, un agente fotosensibilizzante è in grado di convertire



l'ossigeno endogeno in $^1\text{O}_2$ che induce apoptosi e necrosi cellulare. In modo analogo alla PTT, la PDT può promuovere un trattamento localizzato con danni limitati ai tessuti limitrofi, offrendo migliore selettività e minori effetti negativi rispetto alla chemioterapia convenzionale. Uno dei maggiori problemi legati a questa terapia è la limitata idrofilia dei fotosensibilizzanti utilizzati e, in questo senso, le AuNP sono eccellenti candidati come veicolanti di tali molecole. La *radio-terapia* è basata sull'impiego di una radiazione ad alta energia in grado di danneggiare o uccidere cellule tumorali, impedendo o limitando la crescita del tumore. Le radiazioni che normalmente sono utilizzabili a questo scopo includono i raggi X che causano la ionizzazione dell'acqua e la conseguente formazione di radicali liberi reattivi. Anche la radioterapia è un metodo di trattamento localizzato che, purtroppo, manca completamente in selettività e l'impiego delle AuNP gioca un ruolo fondamentale nel rendere la terapia mirata e maggiormente efficace.

In conclusione, le AuNP hanno il grande vantaggio di coniugare nella stessa entità nanometrica proprietà diagnostiche e terapeutiche, rivestendo così un ruolo chiave nello sviluppo della nanomedicina e del trattamento delle malattie a livello molecolare. Tuttavia, perché tali promesse si realizzino, è necessario superare attuali problemi legati alla riproducibilità di questi sistemi e alla loro sicurezza specialmente se utilizzati in maniera invasiva, valutando nel lungo periodo l'eventuale tossicità ed immunogenicità [21, 22].

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, **29**, 203002.
- [2] X. Yang, M. Yang, B. Pang *et al.*, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 10410.
- [3] N. Li, P. Zhao, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 1756.
- [4] K. Saha, S. Agasti, C. Kim *et al.*, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2739.
- [5] E.C. Dreaden, A.M. Alkilany, X. Huang *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2740.
- [6] J. Turkevich, P.C. Stevenson, *J. Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55.
- [7] G. Frens, *Nat. Phys. Sci.*, 1973, **241**, 20.
- [8] M. Brust, M. Walker, D. Bethell *et al.*, *Chem. Commun.*, 1994, 801.
- [9] M.K. Bayazit, J.Y. Enhong Cao, A. Gavriilidis, J. Tang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6435.
- [10] T. Rahman, E.V. Rebrov, *Processes*, 2014, **2**, 466.
- [11] S.E. Lohse, J.R. Eller, S.T. Sivapalan *et al.*, *ACS Nano*, 2013, **7**, 4135.
- [12] A. Silvestri, L. Lay, R. Psaro *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 9732.
- [13] L. Polito, S.E. Moya *et al.*, *Nanoscale*, 2017, **9**, 14730.
- [14] W. Zhou, X. Gao, D. Liu, X. Chen, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 10575.
- [15] J. Reguera, J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, L.M. Liz-Marzan, *Chem. Rev.*, 2017, **46**, 3866.
- [16] N. Lee, S.H. Choi, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2641.
- [17] G. Bellani, L. Polito *et al.*, *Contrast Media Mol. Imaging*, 2016, **11**, 405.
- [18] C. Evangelisti *et al.*, in "Gold catalysts: preparations, characterization and catalytic applications", Taylor&Francis, 2016.
- [19] L. Polito, C. Evangelisti *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **439**, 28.
- [20] V.W.K. Ng, R. Berti, F. Lesage, A. Kakkar, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 9.
- [21] <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/gold>
- [22] <https://www.etp-nanomedicine.eu/public>

Gold Nanoparticle, a Noble Support for Nanomedicine Development

In the last years we have registered many breakthroughs in nanotechnology field, thanks to the outstanding improvement done in the synthesis, manipulation and surface engineering of nanoparticles. Gold nanoparticles play a central role in this progress, due to their unique optical, electronic and physicochemical properties. By exploiting these features, gold nanoparticles have been widely employed in many applications in the nanomedical field, becoming innovative candidates as theranostic agents.



FEDERICO RECCHIA
FEDERICO.RECCHIA@HOTMAIL.IT

RECUPERO DI METALLI DA BATTERIE LI-IONE

L'impiego e l'utilizzo di accumulatori agli ioni-litio a livello mondiale è in continuo aumento. L'utilizzo di materiali biodegradabili, di facile reperibilità e a basso costo come il glucosio, rappresenta uno degli aspetti più vantaggiosi legati al recupero idrometallurgico dei metalli da batterie esauste.



In risposta al bisogno di un sistema di accumulo e produzione di energia sempre più leggero, efficiente e duraturo, sono stati introdotti all'inizio degli anni Novanta gli accumulatori agli ioni di litio (dall'inglese lithium ion batteries, LIBs), sviluppati per primi in Giappone da Asahi Kasei Co. [1].

Il litio ha un basso numero atomico ed un alto potenziale elettrodico che si traduce in contenuto energetico molto più elevato rispetto a Pb e Zn delle batterie tradizionali. Tale sviluppo continuo è dovuto alle loro ottime caratteristiche, quali: alta performance delle proprietà elettrochimiche, alta densità di energia, alto numero di cicli di scarica-carica e, infine, la capacità di recupero di tutti i suoi componenti [2]. Il grande vantaggio di questi accumulatori risiede nel completo abbandono dell'utilizzo di materiali inquinanti e pericolosi, come piombo e cadmio, ma presenta svantaggi come costo elevato, risorse limitate di cobalto e tossicità [3].

La parte catodica degli accumulatori litio-ione è costituita da ossidi di metalli di transizione (Co, Li, Mn) depositati su una sottile lamina di alluminio metallico LiCoO_2 (LCO); LiNiO_2 (LNO); LiMnO_2 (LMO), mentre la parte anodica è costituita da grafite depositata su uno strato di rame e un sale di litio sciolto in solvente organico come elettrolita.

Gli elementi tossici presenti nelle LIBs esauste (come metalli: 5-20% Co, 5-7% Li, elettroliti organici 15% e materie plastiche 7%) potrebbero condurre a seri rischi per l'ambiente e la salute umana se trattate impropriamente e il recupero di componenti preziosi potrebbe non solo alleviare la pressione di contaminazione ambientale, ma anche generare benefici economici e sociali, come ad esempio nuova fonte di materie prime e minor costo dello smaltimento [4].

Approccio idrometallurgico

Il presente lavoro, che si inserisce all'interno dei progetti europei Hydrowee e Hydrowee Demo, ha come finalità l'ottimizzazione di alcune fasi della sezione idrometallurgica per il trattamento delle batterie litio-ione a fine vita, studiando quattro tipologie di processo. Particolare attenzione è stata dedicata alle seguenti finalità:

- bilanci di materia e composizione delle singole correnti liquide e solide relative ai quattro processi di seguito descritti;
- utilizzo di un agente riducente alternativo (glucosio);
- utilizzo di acque reflue per nuovi processi di lisciviazione.

Lo scorso giugno a Federico Recchia è stato conferito da AIDIC il premio in memoria di Andrea Mancini di ORIM per la sua tesi di laurea magistrale.

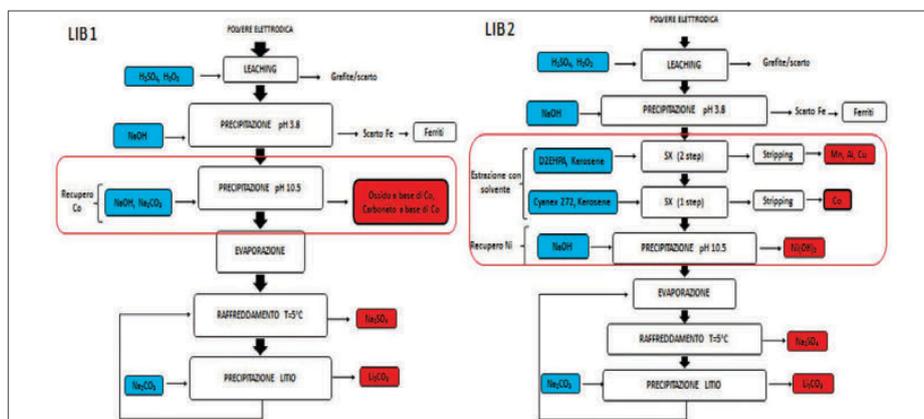


Fig. 1 - Schema dei processi idrometallurgici. Fasi di leaching e prima purificazione con precipitazione a pH 3,8 comuni per entrambi i processi. LIB1: purificazione tramite precipitazione con NaOH o Na₂CO₃ per recupero del cobalto come ossido o carbonato e successiva separazione per cristallizzazione Na-Li. LIB2: purificazione tramite estrazione con solvente D2EHPA e CYANEX, con successiva precipitazione con NaOH e/o Na₂CO₃ per il recupero del Co; segue la cristallizzazione del Na e Li

Un trattamento di tipo idrometallurgico può essere così schematizzato:

- 1) lisciviazione con opportuno agente;
- 2) separazione solido-liquido;
- 3) purificazione e arricchimento;
- 4) recupero del metallo.

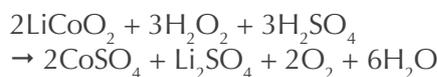
Gli agenti liscivianti dei processi idrometallurgici per batterie Li-ione presenti in letteratura sono acidi minerali in presenza di riducente o agenti che svolgano entrambe le funzioni.

I più comuni sono acido nitrico, cloridrico, solforico e le basi soda e ammoniacale. La differenza più evidente tra i due tipi di lisciviazione, acida e basica, risiede nel comportamento selettivo che si ha tra Ni/Co e Mn. Le operazioni di scarica, macinazione e triturazione degli accumulatori, con segregazione/recupero dei solventi organici portano alla produzione della polvere elettrodica, materiale di partenza della sperimentazione eseguita. La Fig. 1 riassume gli schemi idrometallurgici (LIB1 e LIB2) studiati e proposti per il materiale in ingresso. I processi attuati hanno in comune le fasi di leaching e precipitazione a pH 3,8 con NaOH 5 M, mentre il trattamento di purificazione discrimina la via LIB1 dalla LIB2. Il leaching viene eseguito con acido solforico 1,3 M, rapporto solido-liquido 1:10 (g/ml), temperatura di 85 °C, per 3 h in presenza di perossido d'idrogeno. In parallelo è stato verificato l'effetto del glucosio come riducente attraverso una sperimentazione fattoriale (ANOVA), rispetto al consolidato uti-

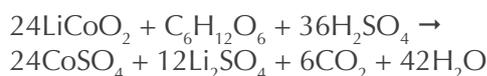
lizzo del perossido d'idrogeno. Nella via idrometallurgica LIB1, la purificazione del leach liquor avviene mediante step sequenziali di precipitazione (pH 3,8 e recupero del cobalto direttamente come idrossido/ossido o carbonato), mentre nel processo LIB2 si introduce un'ulteriore separazione con estrazioni con solvente (2 step con D2EHPA + 1 step con Cyanex 272). L'acqua di scarto del processo LIB1, dopo il recupero del carbonato a base di cobalto, è riutilizzata nella fase di lisciviazione totalmente (100%) o parzialmente

(50%), valutando gli effetti in termini di rese estrattive di lisciviazione e composizione finale dei carbonati relativi ottenuti. Tutti i solidi ottenuti nei diversi processi (CoCO₃, Co₃O₄, Li₂CO₃, Ni(OH)₂/NiO, Na₂SO₄, Fe₂O₃ e grafite) sono stati digeriti mediante attacco con acqua regia assistito da microonde, seguito poi da analisi HR-CS AAS per la determinazione dei contenuti metallici in soluzione; per alcuni è stata necessaria l'integrazione con analisi SEM, EDS ed XRD.

L'analisi fattoriale relativa al leaching con glucosio, ha evidenziato che il fattore che determina l'ottenimento di rese estrattive paragonabili a quelle ottenute con perossido è la concentrazione di acido solforico, secondo la reazione:



utilizzando un eccesso di H₂O₂ del 200% rispetto alle moli di cobalto. Lavorando con eccesso di riducente sia del 200% che del 400%, calcolati rispetto alle moli di cobalto per la stechiometria:



le rese non diventano equiparabili, a meno che non si aumenti la concentrazione di acido solforico a 2 M rispetto all'1,3 M utilizzato con il perossido. I dati

% Estrazione	Co	Li	Ni	Cu	Mn	Al	Fe
Leaching H ₂ O ₂	97 ± 2	97 ± 1	86.3 ± 0.4	99 ± 1	66.4 ± 1.2	95.4 ± 1.3	18.3 ± 0.1
Leaching C ₆ H ₁₂ O ₆	97 ± 1	96 ± 1	91.6 ± 2.3	79.3 ± 1.2	68.2 ± 1.4	64.5 ± 2.1	30.2 ± 0.9
Riciclo 50%	89.6 ± 1.3	78.8 ± 2.1	76.6 ± 1.1	94.3 ± 1.1	53.4 ± 0.8	77.8 ± 2.3	14.5 ± 0.6
Riciclo 100%	88.8 ± 1.9	74 ± 2	86.4 ± 3.2	95.7 ± 1.3	52.3 ± 1.2	68.7 ± 1.4	13.6 ± 1.5

Fig. 2 - Percentuali di estrazione dei metalli nella fase di leaching con riducente perossido e glucosio e leaching con acque reflue riciclate al 50% e 100%

così ottenuti dai vari processi di leaching sono riportati in Fig. 2 e rispecchiano i lavori presenti in letteratura (Fig. 3). Il leaching con perossido d'idrogeno ha un vantaggio non trascurabile: i prodotti di reazione sono acqua e O₂, che non inficiano sulle fasi successive di purificazione e separazione, rispetto agli intermedi di reazione del glucosio che si trovano nel leach-liquor [5]. Entrambi i processi LIB1 e LIB2 permettono il recupero di oltre il 90% del cobalto presente nella polvere elettrodica. Tuttavia, il processo LIB2, consente di recuperare selettivamente anche il nichel e potenzialmente il manganese, nonché di ottenere solidi di interesse a maggiore grado di purezza, al fronte di costi di processo maggiori. Il leaching con acque reflue (100 e 50%) da LIB1, non determina limitazioni in termini di estrazione di metalli in fase di lisciviazione, mostra però recupero e purezza inferiori per i solidi a base di cobalto.

Conclusioni

I punti chiave in questa sperimentazione sono stati: efficienza di recupero con riducente glucosio, lisciviazione con acque di lavaggio riciclate.

Le condizioni ottimali relative al processo di leaching acido con l'utilizzo di perossido riportate dai lavori in letteratura [6-8] (S/L 1:10, acido solforico 1,3 M, 85 °C) sono convalidate dalle rese estrattive ottenute sperimentalmente per i metalli target cobalto e litio.

Il punto di forza di questo lavoro risiede nel riutilizzo di acque reflue e di un agente riducente alternativo come il glucosio (rappresentativo dei prodotti di scarto come siero di latte e biomassa), che permette il doppio vantaggio di trattare correttamente i rifiuti e di impiegarli come materie prime secondarie.

Una valutazione quantitativa finale di differenti acidi e composti riducenti per l'estrazione del cobalto [9-11] mostra chiaramente che la coppia acido solforico-perossido di idrogeno è la migliore per questo processo, anche se gli acidi organici presentano rese comparabili sia in termini di quantitativo di acido utilizzato che per l'efficienza del riducente.

Al fine di valutare quali fossero le migliori condizioni operative per l'attività di leaching con riducente glucosio è stata condotta una sperimentazione fattoriale. I risultati sperimentali in termini di rese estrattive e selettività ottenuti dal fattoriale 3² (tre fattori: temperatura, concentrazione di glucosio e di acido; ognuno preso a due livelli) mostrano che le migliori efficienze di recupero di cobalto e litio (98,2% Co e 98% Li) sono assolutamente paragonabili sia a quelle ottenute con la coppia acido-perossido in questa sperimentazione (94,3% Co e 96,4% Li) che a quelle di letteratura [12-14] (Fig. 4).

L'elevata resa estrattiva ottenuta con glucosio è di particolare importanza in vista di un futuro processo eco-innovativo. L'obiettivo è quello di utilizzare rifiuti contenenti carboidrati come agenti riducenti, ad esempio il siero di latte, minimizzando così il costo complessivo e l'impatto ambientale del processo di recupero.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Yoshio *et al.*, *Springer Science and Technologies*, 2009.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Ener. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3193.

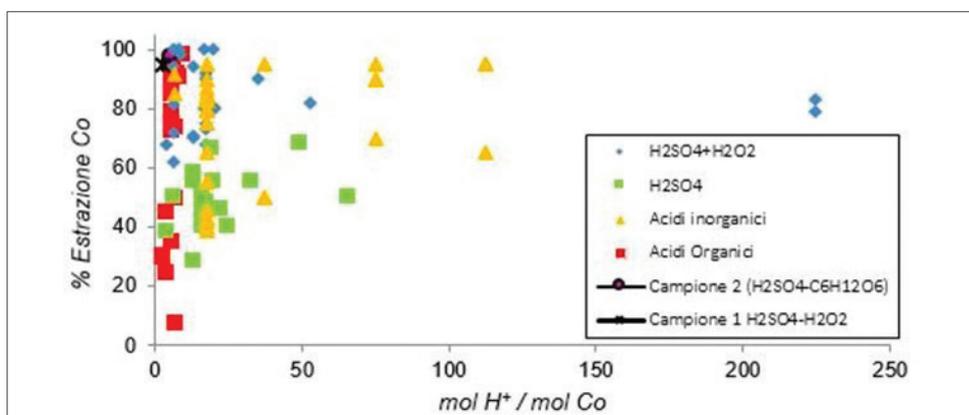


Fig. 3 - Percentuale di estrazione del cobalto per mole di acido utilizzata. Dati ottenuti nella lisciviazione acida con glucosio (campione 2) e con perossido di idrogeno (campione 1) riportate in confronto ai dati presenti nella letteratura scientifica

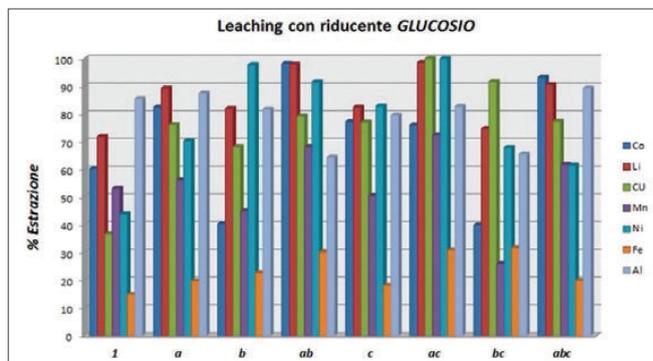


Fig. 4 - Rese estrattive dei metalli del leaching $H_2SO_4/C_6H_{12}O_6$ nella sperimentazione fattoriale 2^3 (3 fattori: temperatura, concentrazione di acido solforico, eccesso stechiometrico di glucosio). Trattamenti: 1: 40 °C, 1,3 M H^+ , 200% - a: 85 °C, 1,3 M H^+ , 200% - b: 40 °C, 2 M H^+ , 200% - ab: 85 °C, 2 M H^+ , 200% - c: 40 °C, 1,3 M H^+ , 400% - ac: 85 °C, 1,3 M H^+ , 400% - bc: 40 °C, 2 M H^+ , 400% - abc: 85 °C, 2 M H^+ , 400%

- [3] L. Li et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**, 288.
- [4] X. Zhang et al., *Separation and Purification Technology*, 2015, **150**, 186.
- [5] F. Pagnanelli et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, **20**, 3201.
- [6] B. Swain et al., *Hydrometallurgy*, 2010, **101**, 20.
- [7] L. Li et al., *Journal of Power Sources*, 2012, **218**, 21.
- [8] G. Granata et al., *Journal of Power Sources*, 2012, **212**, 205.
- [9] C.K. Lee et al., *Journal of Power Sources*, 2002, **109**, 7.
- [10] M.A.H. Shuva, A.S.W. Kurny, *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, 2013, **1**, 8.
- [11] L. Li et al., *Waste Manage.*, 2010, **30**, 2615.
- [12] L. Chen et al., *Hydrometallurgy*, 2011, **108**, 80.
- [13] J. Kang et al., *Hydrometallurgy*, 2010, **100**, 168.
- [14] S.M. Shin et al., *Hydrometallurgy*, 2005, **79**, 172.

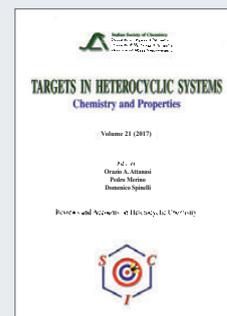
Recovery of Metal from Spent Li-ion Batteries

The continuous and constant worldwide development of lithium ion batteries, seen in the last years, is due to requirement to create a energy product and collect system longer and more efficient. To achieve the objective of recycling and recovery, this work has been mainly focused on the acid-reducing leaching process, added by eco-friendly product like glucose.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 21

È disponibile il 21° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_21_2017



Sono disponibili anche i volumi 1-20 della serie.

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

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it



NICOLÒ MARIA IPPOLITO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI E AMBIENTE, SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

NICOLOMARIA.IPPOLITO@UNIROMA1.IT

RECUPERO DELLE TERRE RARE DALLE LAMPADE

È stata effettuata un'analisi sperimentale e di processo per il recupero delle terre rare dalle lampade fluorescenti esauste. Le prove sperimentali hanno avuto come obiettivo quello di massimizzare il recupero del terbio che, rispetto alle altre terre rare, ha un elevato valore economico. Il processo è costituito da un trattamento termico, un trattamento idrometallurgico e una successiva separazione selettiva tramite l'utilizzo di estraenti organici.



Introduzione

Le lampade fluorescenti, a fine vita, rientrano tra i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE). L'interesse del mondo nei confronti di questi rifiuti, sta via via crescendo, grazie soprattutto alla possibilità di recuperare materiali strategici, come le terre rare che sono contenute nelle polveri delle lampade fluorescenti. Questi metalli sono attualmente estratti da minerali localizzati unicamente in Cina, che, di conseguenza, ne detiene il monopolio del-

la produzione. Le terre rare sono materie critiche e hanno un'elevata importanza in quanto sono utilizzate in diversi settori: illuminotecnica, elettronica e petrolchimico. Inoltre, il Catalogo Europeo dei Rifiuti classifica le lampade fluorescenti esauste come rifiuti pericolosi con codice 200121* [1] per la presenza del mercurio, quindi se non recuperati correttamente andrebbero smaltiti in discariche per rifiuti pericolosi.

In letteratura sono presenti diversi articoli scientifici riguardo il trattamento delle lampade fluorescenti, ma principalmente descrivono il recupero dell'ittrio, che, essendo presente come ossido, è più facilmente dissolubile con un trattamento acido.

L'obiettivo di questa attività sperimentale è invece quello di recuperare anche le terre rare presenti nelle polveri delle lampade sottoforma di fosfati, come per esempio il terbio. A questo scopo è stato studiato un trattamento termico [2] con l'utilizzo di un materiale alcalino che consente di trasformare i fosfati di terre rare in ossidi di terre rare. In seguito, grazie a questo pretrattamento, la lisciviazione per la dissoluzione delle terre rare può avvenire utilizzando un acido con concentrazioni più blande. Inoltre, la separazione selettiva tra le diverse terre rare dissolte è stata studiata tramite diversi estraenti organici. I dati sperimentali sono stati utilizzati per descrivere uno schema a blocchi e, tramite un software di simulazione commerciale, è stata effettuata un'analisi di processo e sono stati descritti i bilanci di materia.

Lo scorso giugno a Nicolò Maria Ippolito è stato conferito da AIDIC il premio in memoria di Andrea Mancini di ORIM per la sua tesi di laurea magistrale.



Metallo	Polvere iniziale (conc. %)	Polvere dopo trattamento (conc. %)
Ba	-	14,75
Y	15,70	11,21
Ca	11,38	8,13
Ce	0,69	0,49
Eu	0,62	0,44
La	0,53	0,38
Tb	0,37	0,27
Gd	0,35	0,25

Tab. 1 - Analisi chimiche quantitative delle polveri fluorescenti iniziali e dopo trattamento termico con l'idrossido di bario (rapporto Ba(OH)₂/polveri 0,4)

Materiali e metodi

Le polveri fluorescenti, oggetto di tale studio, sono state fornite dal centro di ricerca CTI Renato Archer (Campinas, Brasile) e dall'impianto di Relight (Milano, Italia). Le polveri sono state sottoposte a vagliatura tramite un vaglio da 38 µm in modo da separare i materiali inerti presenti nella frazione grossolana dalle terre rare che invece costituiscono principalmente la frazione inferiore ai 38 µm [3]. Un'analisi quantitativa delle polveri è stata condotta tramite ICP-OES (Agilent Technologies 5100) per valutare la concentrazione delle terre rare e dei maggiori costituenti. Gli attacchi acidi sono stati effettuati in beute da 25 mL: 0,5 g di polveri sono state dissolte in acqua regia (1:3 acido nitrico:acido cloridrico) a 90 °C. L'idrossido di bario (Merck, 98%) è stato usato per il trattamento termico, l'acido solforico (Carlo Erba, 96%) per le prove di lisciviazione, acido nitrico (Carlo Erba, 65%) per gli attacchi, acido ossalico (Fluka Chemika, >97%) per la precipitazione delle terre rare. Le soluzioni organiche per la separazione selettiva delle terre rare sono state ottenute diluendo Cyanex 272 (Cytec, 85%), Cyanex 572 (Cytec, 100%), o D2EHPA (Aldrich, 97%) in cherosene (Aldrich, 99%).

Le prove sperimentali sono state condotte in accordo con i piani fattoriali e i dati sono stati analizzati tramite metodologie statistiche ed ANOVA, in questo modo è stato possibile proporre un modello matematico per la dissoluzione delle terre rare.

Analisi sperimentale

Caratterizzazione

In Tab. 1, sono riportate le analisi delle polveri iniziali e dopo il trattamento di calcinazione con idrossido di bario a 950 °C. Entrambe le analisi sono state condotte sulla frazione inferiore a 38 µm. In tabella sono riportate le concentrazioni delle terre rare e del calcio, l'elemento maggiormente presente nelle polveri.

Trattamento termico

Lo scopo del trattamento termico è stato di trasformare i fosfati contenenti terre rare in ossidi di terre rare in quanto più facilmente dissolvibili nel successivo trattamento di lisciviazione con acido solforico. La stessa procedura era anche usata per l'estrazione delle terre rare dalle miniere, come per esempio dalla monazite [2]. Un materiale alcalino (idrossido di bario) è stato selezionato per garantire l'ossidazione dei fosfati. La reazione che prende luogo durante la calcinazione è la seguente:

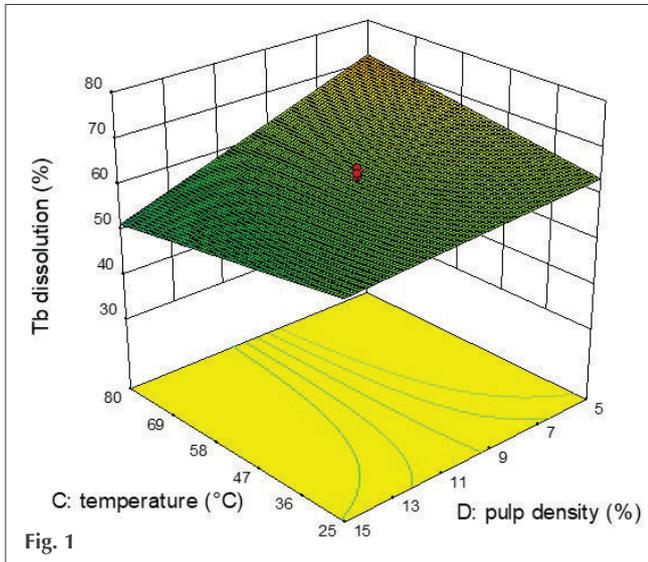


dove RE: rare earths

Differenti rapporti tra polveri e materiale alcalino, temperature e tempi di trattamento sono stati studiati con lo scopo di minimizzare il consumo energetico del forno e di reagenti ma garantire l'ossidazione delle terre rare. L'analisi XRD ha consentito di valutare l'effettiva trasformazione delle terre rare che può avvenire con un rapporto idrossido di bario/polveri nel range 0,2-0,6 a 950 °C per 1 ora.

Lisciviazione

I risultati sperimentali condotti attraverso un piano fattoriale con 2 livelli e 5 fattori hanno permesso di individuare le condizioni che consentono di massimizzare le rese di dissoluzione delle terre rare, con particolare attenzione al terbio. La massima estrazione di terbio (80%) è stata ottenuta con il trattamento con le seguenti condizioni operative: idrossido di bario/polveri 0,6, concentrazione di acido solforico 1 M, concentrazione di solido 5%, temperatura 80 °C, tempo di reazione 3 ore. Alle migliori condizioni per ciascun elemento delle terre rare si sono ottenute estrazioni del 99,8% per ittrio ed europio, 65% per il



gadolinio e 60% per lantanio e cerio. Il modello di estrazione del terbio, ipotizzato lineare, è stato individuato tramite l'analisi della varianza. In Fig. 1 è mostrata la superficie di risposta della dissoluzione del terbio in funzione di 2 fattori: la temperatura e la concentrazione di solido. Si evince che in funzione di questi due fattori (considerando gli altri fattori ai loro livelli medi), la massima estrazione del terbio è 72% in corrispondenza della temperatura al suo livello alto (80 °C) e della concentrazione di solido a livello basso (5%).

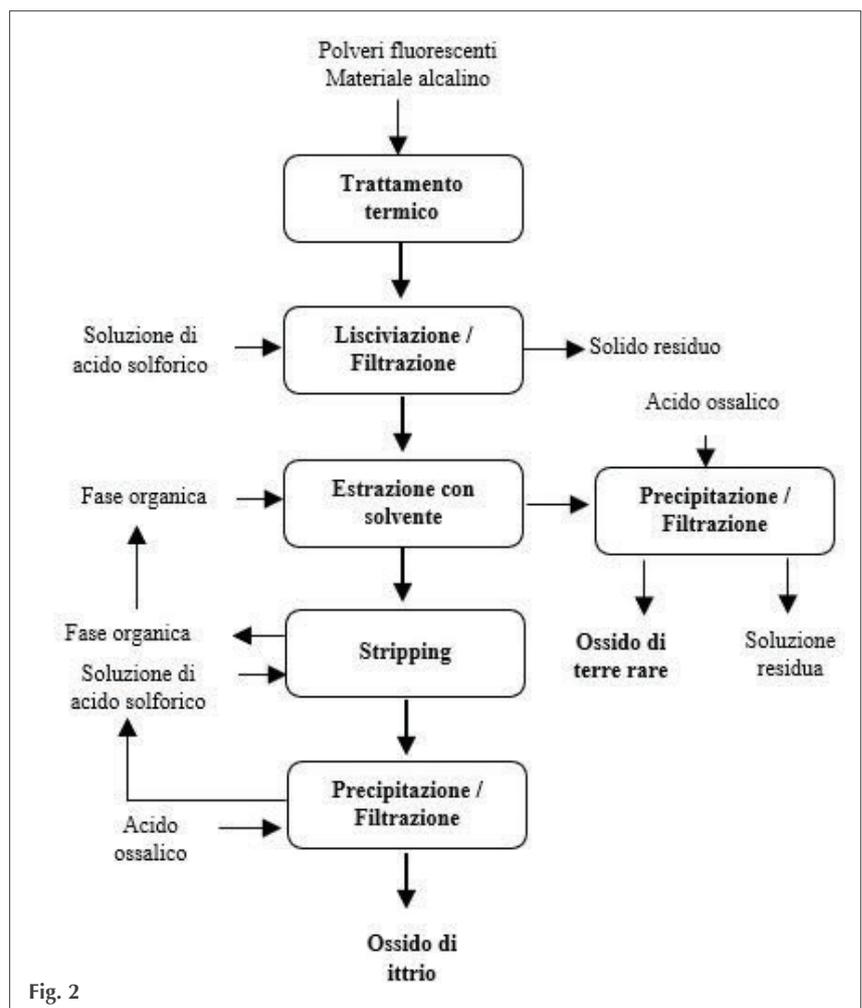
Estrazione con solvente

Ulteriori attività sperimentali sono state effettuate per separare selettivamente le terre rare presenti in soluzione acida. Tre estraenti (Cyanex 272, Cyanex 572 e D2EHPA) sono stati utilizzati per investigare l'estrazione delle terre rare. La fase organica è stata aggiunta in cherosene (20% v/v) ed è stata aggiunta soda valutando l'estrazione in funzione del pH. Un possibile metodo per separare selettivamente le terre rare a partire dalla soluzione di lisciviazione è quello di

usare il D2EHPA che permette di separare il terbio e l'ittrio dalle altre terre rare per valori di pH intorno a 1. È stato definito l'ordine di estrazione: $Y \geq Tb > Gd \geq Eu > Ce \geq La$. Dopo stripping acido, precipitazione con acido ossalico e successiva calcinazione degli ossalati di terre rare sono stati ottenuti due prodotti ricchi in terre rare. Il primo è un miscuglio di ossidi di terre rare con la seguente composizione: 98,8% ossido di ittrio, 0,6% ossido di terbio e 0,6% ossido di cerio. Il secondo prodotto è invece costituito da: 32,5% ossido di europio, 17,9% ossido di cerio, 17,1% ossido di ittrio, 12,5% ossido di lantanio, 10,6% ossido di terbio e 9,4% ossido di gadolinio.

Analisi di processo

In Fig. 2 è mostrato un possibile processo di recupero in base alle prove sperimentali descritte precedenti.





temente. Le polveri fluorescenti sono ottenute da un trattamento meccanico delle lampade che include frantumazione, smantellamento e vagliatura. Quindi, le polveri necessitano di una fusione alcalina ad alta temperatura, dissoluzione con acido solforico, estrazione con solvente, stripping con acido solforico, successiva precipitazione delle terre rare come ossalati e calcinazione finale.

Il bilancio di materia, confermato anche tramite il software commerciale SuperPro Designer, evidenzia come a partire da 1 t di polveri fluorescenti è possibile ottenere 15 kg di ossido di terre rare e 122 kg di ossido di ittrio.

Conclusioni

Nel presente lavoro è stato proposto un trattamento di riciclo delle lampade fluorescenti al fine di recuperare le terre rare presenti nelle polveri. A differenza di quanto presente in letteratura è stato individuato un pretrattamento termico delle polveri in grado di massimizzare le rese di lisciviazione di tutte le terre rare. Inoltre, la separazione selettiva delle terre rare è stata studiata a partire da soluzioni acide reali. Quindi, a partire da un rifiuto pericoloso è possibile ottenere due prodotti: un ossido di terre rare e un ossido ricco in ittrio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Consiglio Direttivo 75/442/CEE sui rifiuti e decisione del Consiglio 94/904/EC lista dei rifiuti pericolosi, *Off. J. Eur. Communities L*, 2000, **226**, 3.
- [2] R.R. Merritt, *J. Less Common Met.*, 1990, **166**, 197.
- [3] G. Belardi *et al.*, *Thermochim. Acta*, 2014, **591**, 22.

Rare Earths Recovery from Fluorescent Lamps

Experimental and process analysis for rare earths recovery from fluorescent spent lamps was proposed. The experimental activities are aimed at focusing on the recovery of the terbium, which compared to other rare earths has a high economic value. The process includes a thermal treatment, a hydrometallurgical treatment and the selective separation of rare earths using organic extractants.

Istruzioni per gli Autori

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

- [1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.
- [2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
- [3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.
- [4] Chemical Marketing Reporter, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.
- [5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a:
dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it



MARCO TADDIA
GRUPPO NAZIONALE DI FONDAMENTI E STORIA DELLA CHIMICA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT



DUE CONFERENZE PATRIOTTICHE DI ICILIO GUARESCHI

Nel giugno 1918 si spegneva a Torino il chimico Icilio Guareschi e pochi mesi dopo si concludeva la Prima Guerra Mondiale, un evento che aveva scosso la sua coscienza di scienziato.

Nato a San Secondo Parmense nel 1847, Guareschi, già allievo di Francesco Selmi, aveva insegnato chimica nell'Istituto Tecnico di Livorno poi, passato all'Università, era diventato professore di Chimica Farmaceutica prima a Siena e, dal 1879, a Torino. Le sue ricerche nel campo della chimica organica fecero sì che una serie di reazioni chimiche per la sintesi di composti eterociclici, cui aveva dedicato numerosi lavori tra il 1891 e il 1911, assumesse in seguito il nome di "reazioni di Guareschi". Si occupò di storia della disciplina, collaborò con Selmi all'Enciclopedia di Chimica e successivamente diresse la Nuova Enciclopedia di Chimica (1899) [1]. Quando l'Italia entrò nella Prima Guerra Mondiale avvertì, nonostante l'età avanzata, il bisogno di contribuire alle necessità della Patria. Si tenevano allora, anche in Italia, numerose conferenze riguardanti il conflitto. La rivista "Conferenze e Prolusioni", un periodico quindicinale di cultura e informazione fondato nel 1908, riportava i testi di quelle più significative. Quelle che Guareschi tenne all'Associazione Chimica Industriale di Torino, nella sede della "Società di cultura", il 14 giugno 1915 e il 29 gennaio 1916, furono pubblicate pochi mesi dopo. La prima era intitolata "La chimica dei gas velenosi e la guerra" [2] e recava la dedica al figlio Giacinto, mentre la seconda "La chimica e la guerra" [3] era dedicata al cugino Guido Gambarà caduto nel novembre 1915 a Podgora. Suona drammatico un passo della prima dove Guareschi confessa: "...non avrei mai neppure sognato che al termine della mia vita dovessi volgere i miei studi a veleni che in battaglia possono uccidere, quasi a tradimento, delle giovani e fiorenti vite umane. Che dirà la storia? Segnerà con marchio a fuoco questi atti inumani". Si conclude descrivendo i mezzi di difesa, come le maschere antigas, un tema che lo impegnerà anche in seguito, così come dei gas asfis-

sianti e loro tossicologia si occuperà fino al 1918 [4]. Il secondo intervento trattava aspetti della chimica del carbonio in relazione agli esplosivi, ai gas asfissianti, agli acciai e all'alimentazione. Parte del testo relativa ai gas è lasciata in bianco e reca la scritta "censura". È interessante confrontare il pensiero di Guareschi con quello di Raffaello Nasini (Siena, 1854 - Roma, 1931) il quale si era espresso in termini severi sullo scarso impegno dei chimici in occasione del conflitto [5]. Lo attribuiva alla scarsa attenzione verso la Chimica Applicata, anche a livello accademico. Diverso era il parere di Guareschi, secondo il quale i giovani chimici impegnati nei vari settori avevano sfatato la leggenda "emessa da coloro che per cause diverse, gridano contro i laureati dei nostri Istituti scientifici, affermando che questi giovani nulla sappiano fare per le applicazioni quando escono dalle nostre Università" [3]. Il tono è spesso aulico, retorico, come le conclusioni della seconda conferenza in cui affida alla guerra vittoriosa l'improbabile compito di perfezionare l'umanità nel Bene e nell'Amore.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Cerruti, Guareschi Icilio, Dizionario Biografico degli Italiani, 2003, 60; [http://www.treccani.it/enciclopedia/icilio-guareschi_\(Dizionario-Biografico\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/icilio-guareschi_(Dizionario-Biografico)/)
- [2] I. Guareschi, La chimica dei gas velenosi e la guerra, *Conferenze e prolusioni*, 1915, 8(17), pp. 330-340.
- [3] I. Guareschi, La chimica e la guerra, *Conferenze e prolusioni*, 1916, 9(8), pp. 145-157.
- [4] I. Guareschi, "8 lezioni di chimica tossicologica e gas asfissianti. 1918 maggio," *L'Università di Torino nella Grande Guerra*, <http://www.grande-guerra.unito.it/items/show/662>
- [5] R. Nasini, *Ann. Chim. App.*, 1916, 5(5), 125.

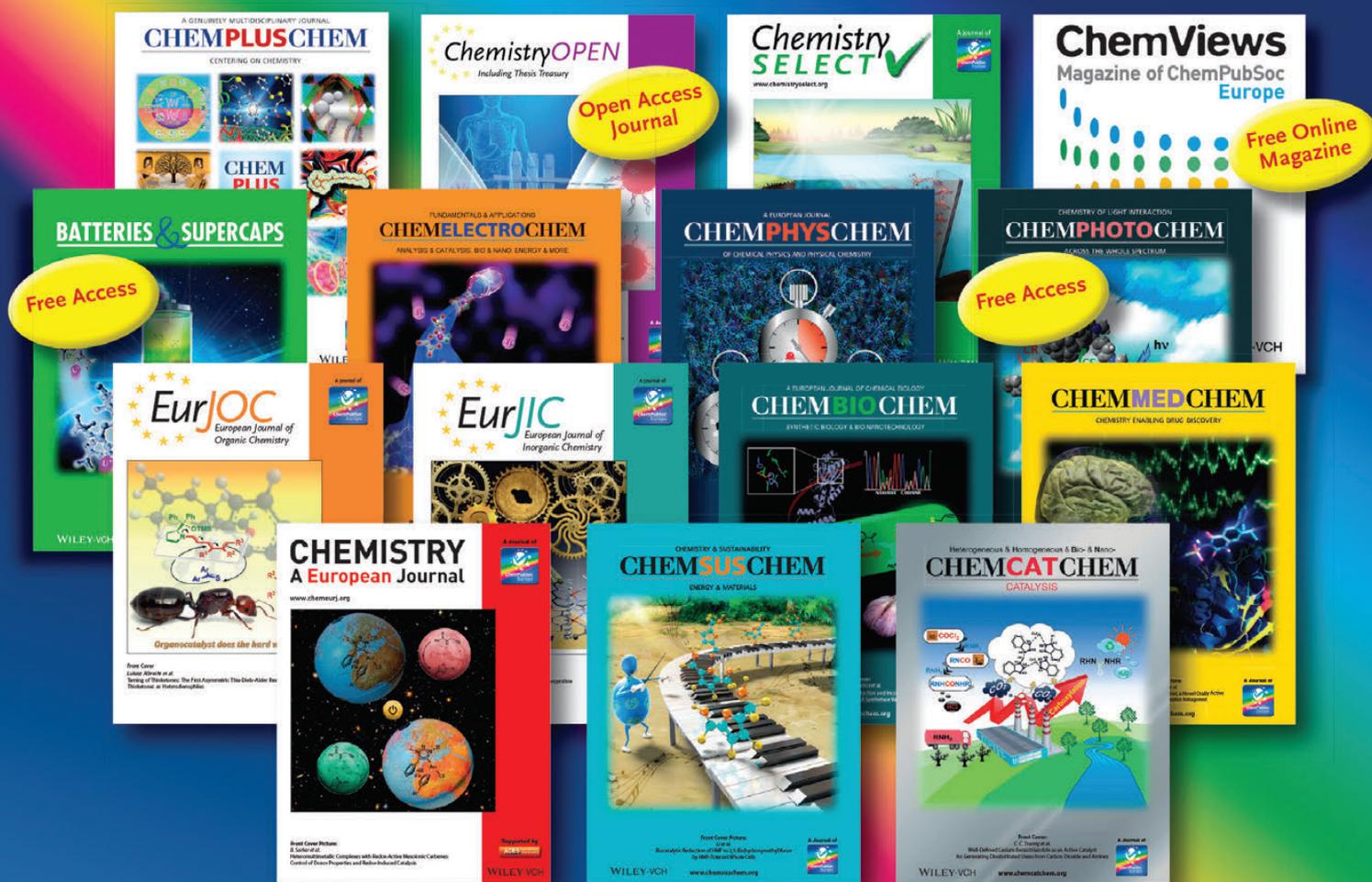


Individual Member Rate of € 98,-*

for members of ChemPubSoc Europe societies



*[electronic access to your favorite ChemPubSoc Europe title, without local VAT]



www.onlinelibrary.wiley.com



One App

18 chemical society journals



Search for **ChemPubSoc Europe** in the stores

www.chempubsoc.eu

WILEY-VCH



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

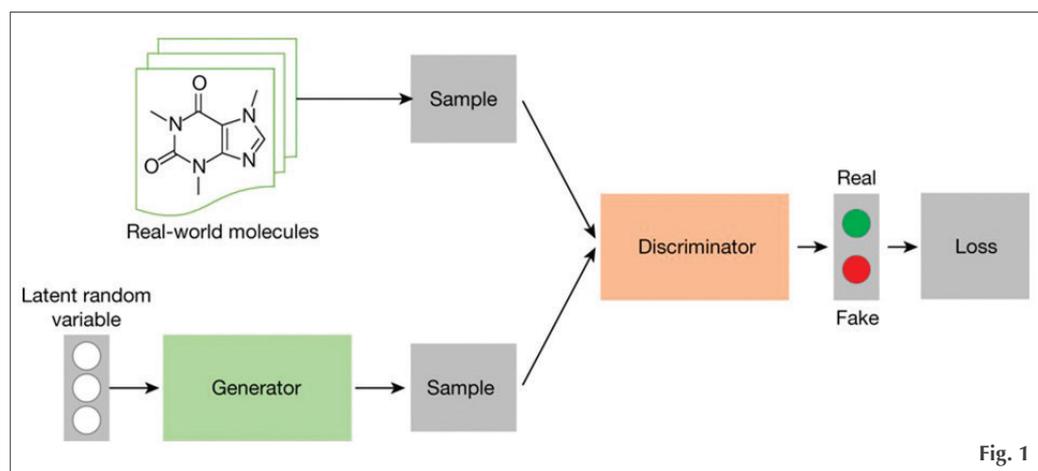


Fig. 1

Intelligenza artificiale: i metodi *machine-learning* e le scienze molecolari

La combinazione di intelligenza artificiale e *big data*, nota come il quarto paradigma della scienza o come la quarta rivoluzione industriale, sta modificando il ruolo e l'utilizzo dei computer in diversi settori scientifici. Recentemente i metodi *machine-learning*, avendo la potenzialità di risolvere problemi molto complessi spesso non trattabili con le classiche metodologie, stanno avendo molto successo in diversi campi delle scienze molecolari e materiali [K.T. Butler, *Nature*, 2018, **559**, 547]. Rispetto ai metodi tradizionali in cui il computer viene usato come un calcolatore potenziato che esegue un algoritmo fornito da un utente, negli approcci *machine-learning* le regole o connessioni di un *dataset* sono apprese valutando una porzione di dati (*training dataset*) da cui il modello impara a fare predizioni senza bisogno di altri *input* forniti dall'utente. Il cuore di queste tecniche è rappresentato da algoritmi statistici la cui performance migliora con la pratica. Se ai dati in *input* sono associati dei valori di *output*, il modello *machine-learning* è detto *supervised* e fornirà una predizione la cui accuratezza dipende dai dati forniti (*training set*), nel caso siano disponibili solo dati di *input* si parla di apprendimento *unsupervised* e il modello organizza i dati secondo caratteristiche e *trends*. I metodi *machine-learning* hanno una lunga storia nel campo dello sviluppo delle relazioni struttura-attività, spe-

cialmente nel campo della progettazione di farmaci o composti biologicamente attivi. Nel metodo *generative adversarial network* (GAN, Fig. 1), un tipo di apprendimento *unsupervised*, due modelli sono generati contemporaneamente: uno generativo (*generator*), che descrive la distribuzione dei

dati, e uno discriminativo (*discriminator*), che stima la probabilità che un campione venga dal *training set* o dal *generator*. Per il *generator*, la procedura tende a rendere massima la probabilità che il *discriminator* faccia un errore.

Nel caso dei metodi *deep reinforcement learning*, come il ReLeaSe [M. Popova, *Sci. Adv.*, 2018, **4**(7), 4:eaap788], le molecole vengono disegnate con le desiderate proprietà chimiche e biologiche risolvendo problemi decisionali di programmazione dinamica. La procedura di ReLeaSE, include due *deep neural networks* (generativo, G, crea nuove molecole, e predittivo, P, ne determina le proprietà) e un processo di *training* a due stadi: nella prima fase i due modelli vengono addestrati separatamente mentre nella seconda fase insieme, utilizzando un approccio di *deep reinforcement learning* che ottimizza le proprietà delle molecole generate assegnando un *reward* numerico. Questo parametro dipende dalla molecola generata dal modello predittivo e il modello generativo è addestrato per massimizzare il *reward* atteso. Le librerie chimiche vengono disegnate a partire dalle stringhe SMILES, sono sinteticamente accessibili e hanno determinate proprietà.

La fotocatalisi nell'attivazione di legami C-H e della CO₂

Continuando il nostro viaggio alla ricerca di metodologie sintetiche efficienti, selettive ed eco-sosteni-

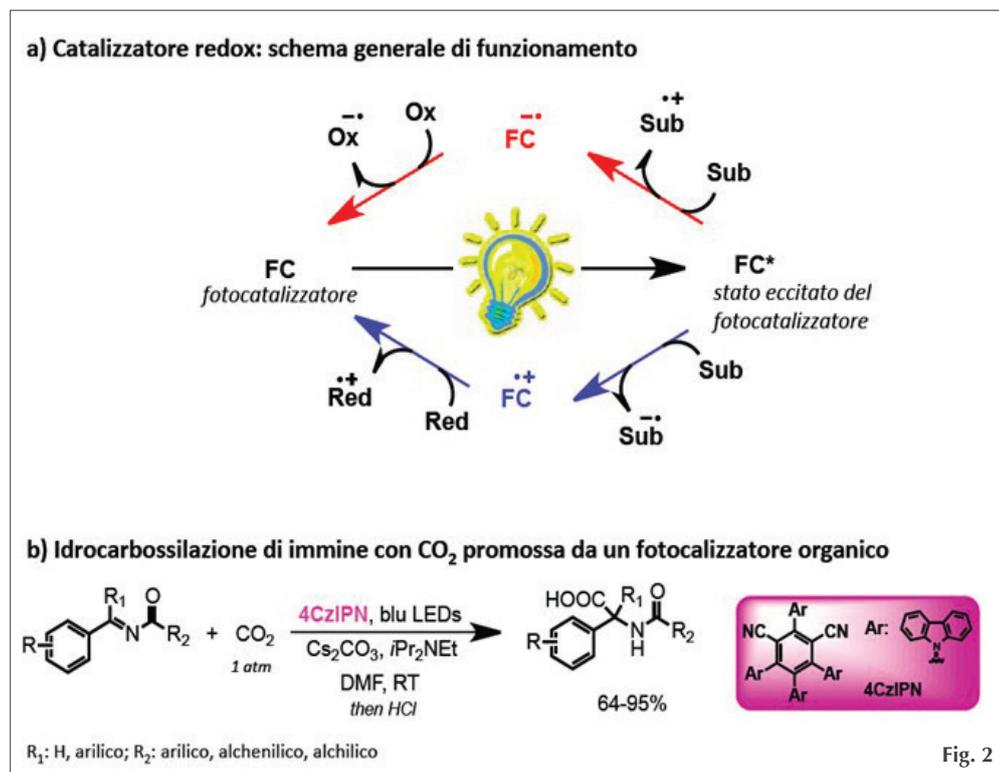


bili per la formazione di legami C-C, un approccio molto valido ed efficace per condurre, ad esempio, reazioni di ossidoriduzione in condizioni blande è rappresentato dalla fotocatalisi. I catalizzatori *fotoredox* (FC), costituiti da complessi organometallici o da coloranti organici, sono in grado di assorbire luce nella regione del visibile, fornendo degli stati fotoeccitati (FC*, Fig. 2a) caratterizzati da tempi di vita lunghi. Questi stati eccitati sono a loro volta coinvolti in processi di trasferimento a singolo elettrone (*single-electron-transfer*, SET) per donare/catturare un elettrone a/da un substrato, convertendolo in specie radical anioniche Sub^{-•} o radical cationiche Sub^{+•} altamente reattive (Fig. 2a). Il fotocatalizzatore sarà poi ripristinato ad opera di un opportuno riducente od ossidante presente nell'ambiente di reazione. Tra le diverse tipologie di reazioni in cui è stata utilizzata la fotocatalisi, notevoli risultati sono stati ottenuti nell'attivazione di legami C-H, soprattutto nella funzionalizzazione di legami C(sp²)-H attraverso reazioni di arilazione diretta, (perfluoro)alchilazione e acilazione [J.-F. Soulé, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 7532]. Rispetto alla funzionalizzazione diretta di legami

C-H di (etero)areni e olefine mediante complessi a base di metalli di transizione, la fotocatalisi permette di operare in condizioni decisamente più blande, spesso a temperatura ambiente, portando alla formazione di legami C-C con elevata chemo, regio e stereoselettività.

Oltre all'attivazione di legami C-H, la catalisi *fotoredox* è una strategia altrettanto promettente anche per la formazione di legami C-C utilizzando direttamente l'anidride carbonica come sintone C1 [C.S. Yeung, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI 10.1002/anie.201806285]. La CO₂, che è una molecola a basso costo e non tossica, sta suscitando notevole interesse in sintesi organica perché permette di accedere direttamente ad acidi carbossilici, tra cui amminoacidi diversamente funzionalizzati, quali precursori chiave di peptidi, proteine e prodotti naturali. Queste reazioni di carbossilazione richiedono generalmente l'impiego di reagenti altamente reattivi, a causa dell'elevata stabilità cinetica e termodinamica della CO₂. È possibile però accelerare significativamente l'inserzione diretta di CO₂ sfruttando meccanismi di tipo radicalico. In questo contesto la fotocatalisi è

sicuramente tra le metodologie più appropriate, perché permette un facile accesso a specie a singolo elettrone attraverso l'impiego della luce. A titolo esemplificativo menziono una procedura altamente regio e chemoselettiva per la sintesi di α-amminoacidi α,α' disostituiti, ottenuti mediante l'idrocarbossilazione di enammidi ed immine in atmosfera di CO₂ a temperatura ambiente [T. Ju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI 10.1002/anie.201806874], utilizzando un derivato dicianobenzenico (4CzIPN, Fig. 2b) quale fotocatalizzatore organico.





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

REACH: DOVE SIAMO?

Il 31 maggio scorso si è conclusa una fase decennale di attività dell'ECHA riguardante REACH, ossia *Registration evaluation authorisation and restriction of chemicals*. REACH è un regolamento che cambia l'approccio alla produzione ed all'uso delle sostanze di sintesi e in genere dei "prodotti chimici" dell'industria; si tratta per la precisione del regolamento (CE) n. 1907/2006, del 18 dicembre 2006.

È costituito da XV Titoli suddivisi in 141 articoli e 17 allegati tecnici e, trattandosi di un regolamento e non di una direttiva, non necessita di alcun atto di recepimento od attuazione ed è immediatamente applicato dagli Stati membri con scadenze diverse per i vari titoli.

Lo scopo principale del regolamento è quello di migliorare la conoscenza dei pericoli e dei rischi derivanti da sostanze chimiche già esistenti (introdotte sul mercato prima del settembre 1981) e nuove (dopo il settembre 1981); lo stesso regolamento ha istituito ECHA, l'ente che cura il processo complessivo.

ECHA ha iniziato il processo di registrazione il 1° giugno 2008.



Tutte le industrie erano obbligate a fornire informazioni complete su danni ambientali e di salute per chiedere il permesso per importare o produrre qualunque sostanza di sintesi o prodotto chimico.

Ci sono state tre scadenze:

- 2010 registrare tutte le sostanze prodotte in più di 1000 t/anno;
- 2013 registrare tutte le sostanze prodotte fra 100 e 1000 t/anno;
- 30 maggio 2018 registrare tutte le sostanze prodotte da 1 a 100 t/anno.

Dunque il 31 maggio è stato un momento fondamentale nella storia di ECHA e d'Europa, nel quale si è finalmente saputo quali e quanti prodotti si usavano od importavano e in che quantità nell'area dell'UE/EEA.

È la prima volta che questa valutazione esatta viene fatta; credo la prima volta nella storia e in un continente. Una sorta di analisi chimica su scala globale o, se volete, il "bilanciamento" di una reazione chimica su scala continentale. Un bilancio che, come logica, è il prodromo di altri processi, non solo del controllo ambientale e della salute, ma anche del riciclo e dell'economia circolare.

Nei dieci anni appena trascorsi l'industria chimica ha raccolto dati su circa 21.500 prodotti che hanno impatto sulla salute umana e sull'ambiente e li ha consegnati ad ECHA per costituire il più ampio e completo inventario sul tema, per giunta pubblico. Questo tipo di procedimento è visto al momento come il più avanzato approccio al problema della sicurezza chimica.

Perché il più avanzato?

Rispetto alla passata legislazione in materia, che prevedeva una miriade di regole diverse da Paese a Paese e con le autorità locali che dovevano costosamente affannarsi a verificare le qualità e proprietà dei materiali, la novità introdotta è *l'inversione dell'onere della prova*.

In altri termini, sarà l'industria chimica a garantire, attraverso una particolare serie di test sulle materie prime, la non dannosità dei prodotti che produce e/o commercializza, e non sarà più lo Stato membro a realizzare questa procedura.

Esistevano ampie carenze informative soprattutto su materiali in uso da molto tempo; REACH ha invertito la situazione, per vendere un prodotto è ora necessario provare PRIMA che è sicuro per l'uomo e l'ambiente. E la responsabilità ed il costo di questa ricerca e di questa prova ricade completamente sulle spalle di chi vuole usare o commercializzare il



prodotto. E il principio del *NO DATA, NO MARKET*, ossia se non segui la procedura di registrazione e fornisca tutte le informazioni richieste, il prodotto non può essere usato o venduto.



Al 31 maggio ECHA aveva ricevuto 88.319 richieste di registrazione delle quali 82.874 sono state accettate e le rimanenti 5.445 dovrebbero essere processate al più presto.

Tuttavia questo non corrisponderà ad altrettanti prodotti, perché in media per ogni sostanza ci sono 4 aziende e dunque si rimane su quel numero di 21.551 al 31 maggio, salvo piccoli aggiustamenti.

Circa 13.500 aziende hanno registrato prodotti.

La maggior parte delle richieste, l'82%, è arrivata da grandi aziende e il 39% solamente da produttori basati in EU/EEA; a questo 39% hanno contribuito la Germania per il 25% l'UK (14%) e Francia (10%). Come si vede il grosso è venuto da fuori all'UE.

Il costo effettivo delle procedure non è stato rivelato ufficialmente, ma uno studio della Commissione Europea pubblicato di recente ha rivelato che fra il 2010 e il 2013 si sono spesi 2,5 miliardi di euro; per questo motivo la stima finale riportata è di 10 miliardi.

Quali sono i motivi di un costo che è raddoppiato rispetto alle previsioni? Sostanzialmente si tratta delle spese legali che sono servite alla garanzia dei singoli richiedenti, non sono spese di ricerca o di tipo tecnico, ma dipendono dal regime di proprietà intellettuale privato che sottende il mercato europeo; invece di dividere semplicemente i costi si sono investiti molti soldi nel non condividere le informazioni di mercato ma solo la spesa delle prove su animali, che in genere erano introdotte in formulazione unica.

Insomma una motivazione legata al modo in cui è organizzata la produzione sociale non dipendente dalla chimica o dai test *in se*.

Uno dei risultati positivi è stata l'individuazione di 43 prodotti cosiddetti *substances of very high concern* che sono stati messi su una lista di autorizzazione, cioè per il cui uso ci voglia una speciale autorizzazione; questo chiama per la loro sostituzione. Tuttavia esistono parecchie discussioni, in particolare se la loro sostituzione è stata o sarà possibile a patto che non richieda elevati investimenti, se alternative sono già disponibili. Non c'è stata finora una corsa verso la loro sostituzione a tutti i costi ma piuttosto verso un investimento di "compliance", in un certo senso nella difesa dello *status quo* presso l'utente finale. Inoltre, se essi sono inglobati in prodotti importati, questa speciale autorizzazione non è necessaria, il che crea una disparità fra i produttori interni ed esterni, indebolendo quella tendenza di alcuni produttori stranieri a spostare le loro produzioni in UE o a sostituire certi prodotti con altri accettati in UE.

Un altro aspetto interessante è la questione della definizione dei prodotti come intermedi puri, usati solo nel processo produttivo e non presenti nel prodotto finale: questo comporta una riduzione della spesa di registrazione. Ora, c'è stato certamente un certo abuso in questo tipo di scelta da parte della aziende implicate, tanto è vero che la UE ha già individuato in questi casi addirittura una metà di dichiarazioni "false" incongruenti, ma non ha ancora deciso cosa fare a riguardo. I singoli Paesi potrebbero decidere individualmente.

Ci sono poi problemi specifici, come il caso Brexit: quali saranno le sue conseguenze nei riguardi di REACH? Ancora non è chiaro.

Infine REACH non è una procedura "finita", è una procedura sempre attiva da ora in poi e che dovrà essere continuamente aggiornata.

Ne riparleremo.

Alcuni dati sono tratti da: *Chemistry World* <https://www.chemistryworld.com/feature/reaching-a-milestone/3009374.article>





Società Chimica Italiana

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

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

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

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

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

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

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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