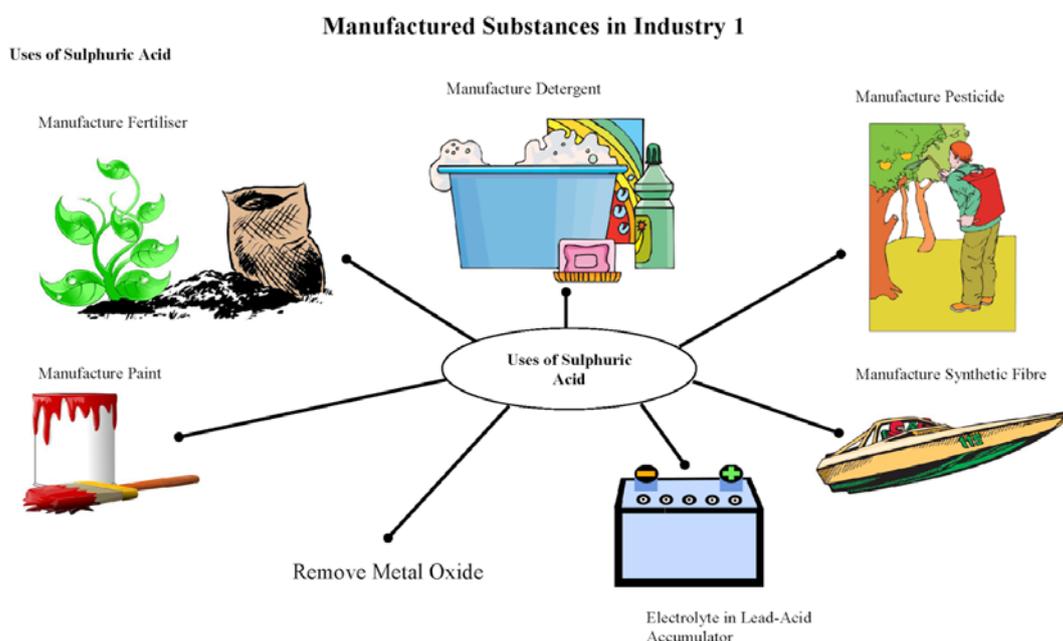


STORIA DELLA NASCITA IN ITALIA DELLA PRODUZIONE DI ACIDO SOLFORICO: LA GENESI DELLA CHIMICA INDUSTRIALE

Ferruccio Trifirò

Il quartiere della Bovisa alle porte di Milano, dove ormai da qualche anno si è insediata una parte del Politecnico di Milano, era stato nel passato uno dei più importanti poli industriali italiani. Il primo stabilimento si era insediato nel 1882 ed all'epoca è stato uno dei primi grandi impianti di produzione di acido solforico. In questa nota si approfondirà la storia dello sviluppo delle tecnologie di produzione di acido solforico nel corso degli anni.



Introduzione

Gli organizzatori del Convegno della Divisione di Chimica Industriale e del Gruppo di Catalisi della Società Chimica Italiana, tenutosi dal 2 al 6 settembre scorsi, mi avevano chiesto di parlare della nascita dell'industria chimica alla Bovisa, quartiere periferico a nord-ovest di Milano, dove si è trasferito, nelle aree dismesse dalle industrie, una parte del Politecnico di Milano e dove si è svolto il convegno [1].

A partire dalla fine del 1800 era nato alla Bovisa uno dei più importanti poli industriali italiani [2, 3], che, alla fine del 1950, iniziò a decrescere per scomparire nel 1980. A partire dal 1994, sul terreno dismesso si sono stabiliti il Politecnico, il centro di ricerca farmaceutica Mario Negri, la nuova sede dell'Accademia di Belle Arti di Brera e, recentemente, il Bovisa Design District (distretto dedicato all'innovazione) [4] ed il polo specializzato per lo sviluppo di start up high-tech focalizzate sul tema dell'industria 4.0 [5].

In questa nota descriverò la nascita dell'industria chimica italiana avvenuta dapprima a Milano e poi allargatasi alla Bovisa: in particolare approfondirò la storia della produzione di acido solforico, che ha favorito la nascita di una chimica specialistica e dei fertilizzanti.

Non tratterò i recenti aspetti tecnici della produzione di acido solforico, di cui ho già parlato in un precedente lavoro [6].

Nascita di un polo industriale alla Bovisa

Alla fine dell'Ottocento i tracciati delle Ferrovie dello Stato e delle Ferrovie Nord (realizzati nel 1879), si incrociavano proprio alla Bovisa, consentendo a persone, materie prime e prodotti di viaggiare con una grande rapidità [2]. Inoltre la Bovisa si trovava localizzata lungo la direttrice che congiungeva Milano con le aree industriali del nord e soprattutto, grazie all'apertura del traforo del San Gottardo nel 1882 e a quella del Sempione nel 1906, era collegata direttamente con l'Europa Centrale. Il primo impianto industriale alla Bovisa è stato quello della produzione di acido solforico nel 1882, seguito dalla nascita di altre industrie chimiche, metalmeccaniche, cinematografiche, di liquori e farmaceutiche: la Bovisa diventò uno dei più importanti poli industriali di Italia Fig. 1 [2, 3].

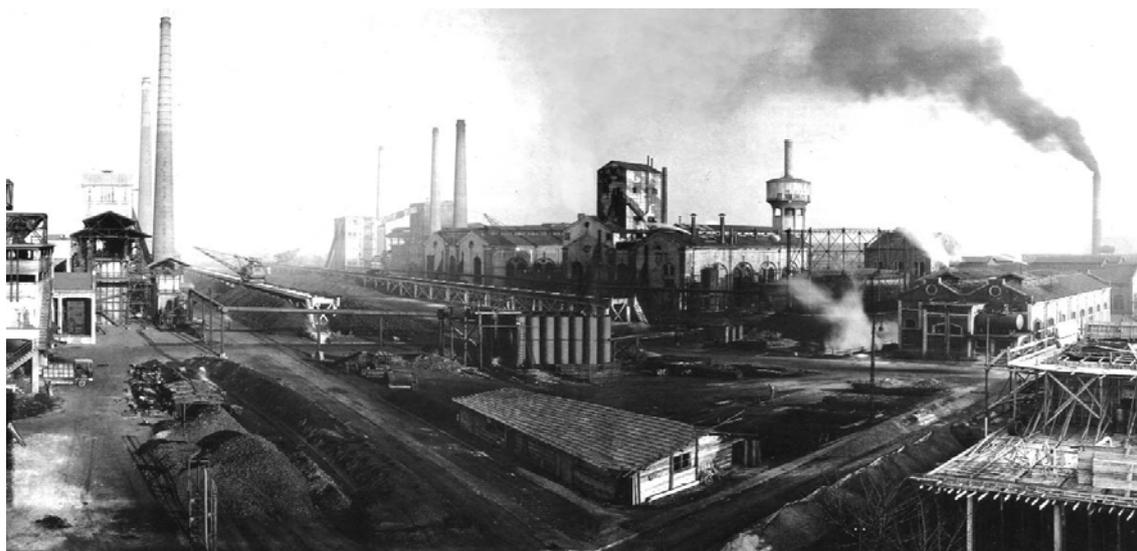


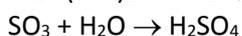
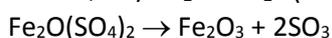
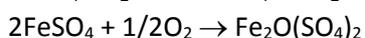
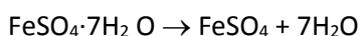
Fig. 1 - Una foto storica della zona Bovisa

In particolare nel 1883 Luigi Vogel (un ingegnere svizzero) fondò un'industria di fertilizzanti fosfatici e nel 1886 aprì anche un impianto di acido solforico per la loro produzione e per quella di acido arsenioso. Esseco [7], attuale produttore di H_2SO_4 , alla Bovisa trasformò le sue attività, passando dalla produzione di frigoriferi a quella di anidride solforosa (uno dei due proprietari era un ingegnere chimico), utilizzata allora come fluido frigorifero; nel 1958 iniziò, ma non alla Bovisa, la produzione di H_2SO_4 . Nel 1937 Rodolfo Squinzi fondò alla Bovisa M.A.P.E.I. (Materiali Autarchici Per Edilizia e Industria), una delle attuali industrie chimiche italiane più importanti, producendo una pittura sostitutiva di un prodotto francese il SILEXCOLOR, pittura al silicato [8].

Acido solforico, sostanza storica per la chimica industriale e per la catalisi

L'acido solforico è stato uno dei pochi prodotti chimici di sintesi scoperti già nell'antichità: la scoperta è attribuita all'alchimista dell'ottavo secolo l'arabo Jabir ibn Hayyan e poi approfondita dal medico del nono secolo e alchimista persiano Ibn Zakariya al-Razi che ottennero l'olio di vetriolo (l'acido solforico) dalla distillazione a secco di ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (entrambi chiamati vetrioli) [9, 10].

Le reazioni coinvolte avvenivano intorno ai 480 °C ed erano le seguenti:



L'acido solforico è storico per l'industria chimica mondiale, infatti l'industria chimica è nata con la sua produzione, essendo utilizzato come reagente per realizzare sintesi di diverse sostanze inorganiche ed organiche. A quei tempi alcuni degli utilizzi principali dell' H_2SO_4 erano i seguenti: trattando con acido solforico il sale era possibile ottenere il solfato di sodio e l'acido cloridrico e quindi per sua ossidazione il cloro; trattando il solfato di sodio con idrato di calcio si otteneva l'idrato di sodio; trattando il potassio o il nitrato di sodio con acido solforico era possibile ottenere acido nitrico. Tutte queste sostanze erano richieste dall'industria tessile e della carta, per il trattamento dei metalli, per la fabbricazione del vetro e del sapone e da altre attività industriali.

Successivamente la produzione di acido solforico è diventata importante per la produzione di fertilizzanti fosfatici e a base di solfato ammonico, di coloranti organici e poi di esplosivi. Per questo fino a cinquant'anni fa la produzione di acido solforico era considerata un indice del livello industriale e della ricchezza di un Paese (era stato chiamato barometro delle attività industriali), ed è stato il petrolio a toglierli questo primato, tuttavia anche attualmente l'acido solforico è il prodotto chimico prodotto in maggiori quantità al mondo, con 260 milioni di t/a e con gli impianti più grandi, da 5.000 t/d [11].

L'acido solforico è storico per la catalisi, perché nella sua produzione si è utilizzato il primo ed unico catalizzatore omogeneo in fase gas, l'NO. Inoltre la sua produzione è stata il primo processo catalitico eterogeneo industriale ed è stato chiamato a contatto perché si otteneva SO_3 mettendo a contatto $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ con un letto di Pt, a quei tempi la parola catalizzatore non era ancora molto nota. Infine l' H_2SO_4 stesso è stato il primo catalizzatore omogeneo acido in fase liquida, utilizzato da Valerius Cordus (medico tedesco) nel 1552 per produrre per i suoi pazienti etere da alcool etilico [12].

L'acido solforico è anche storico per l'industria chimica italiana, nata a Milano con la messa in funzione del primo impianto di acido solforico a Milano nel 1800 da parte di Francesco Bossi (farmacista), che fu poi acquistato da Michele Fornara (costruttore dell'impianto) che attivò nel 1808 un secondo impianto più grande sempre a Milano (dopo la chiusura del primo), che nel 1862 fu acquistato da Giuseppe Candiani che, nel 1882, costruì l'impianto di acido solforico alla Bovisa [13, 14]. L'importanza di questi impianti a Milano e alla Bovisa per la chimica italiana si può capire ricordando che nel 1885 la produzione di acido solforico in Italia era di 40.000 t/a, di cui 20.000 t/a prodotte fra Milano e la Bovisa [15]. L'acido solforico è anche storico per la chimica industriale italiana, infatti nel libro di Trinchieri "Industrie chimiche in Italia. Dalle origini al 2000" il primo capitolo è dedicato proprio all'*olio di vetriolo* (l'acido solforico) [15]. Inoltre la Marchi Industriale SpA [16], che attualmente ha un impianto di produzione di acido solforico a Marano Veneziano, è nata a Pescia (FI) nel 1877 per produrre fertilizzanti fosfatici per reazione fra ossa di animali ed H_2SO_4 , e nel 1899 creò un impianto proprio a Marano Veneziano per produrre acido solforico e successivamente fertilizzanti a partire, questa volta, da fosfati minerali. Quindi, anche se non ho fatto un'analisi storica approfondita, credo che sia possibile considerare questa azienda produttrice di acido solforico una delle più vecchie aziende chimiche italiane ancora attive e potrebbe anche essere la più vecchia azienda italiana chimica rimasta con lo stesso nome e con la stessa famiglia di gestori.

Storia delle tecnologie di produzione di acido solforico

Le tecnologie di produzione di H_2SO_4 sviluppatasi nel corso degli anni sono le seguenti: il processo al *Salnitro*, il processo alle *Camere di piombo*, il processo a *Contatto con Pt*, il processo a *Contatto con V_2O_5* ed il processo a *Doppio contatto con V_2O_5* . La prima tecnologia di produzione industriale di H_2SO_4 è stata quella al Salnitro (KNO_3 e successivamente al NaNO_3 proveniente dal Cile) [9,17] sviluppata nel 1650 da J.R. Glauber (tedesco-olandese) chimico e farmacista e considerato anche il primo ingegnere chimico a scoprire la seguente reazione:

riproposto le Camere di piombo per ossidare SO_2 ad SO_3 con concentrazioni da 0,3% a 3% in emissioni in impianti di produzione di energia e metallurgici e produrre in loco acido solforico [20]. Inoltre in un articolo del 2014 è riportato che in Tanzania hanno costruito un impianto di acido solforico alla camere di piombo a partire dalle pirite ed hanno utilizzato questa tecnologia perché che avevano necessità solo di acido solforico diluito per produrre fertilizzanti e, dunque, per queste applicazioni, la vecchia tecnologia era ancora considerata conveniente [21].

Veniamo adesso agli ultimi processi sviluppati, quelli con catalizzatori eterogenei.

Nel 1831 Phillips (inglese, venditore di aceto), brevettò il Pt come catalizzatore di ossidazione della SO_2 [22, 23, 24, 25, 26]:



Nel 1875 fu costruito da C. Winkler a Friburgo (D) e da R. Messel in Inghilterra il primo impianto con catalizzatore a base di Pt, ottenendo una concentrazione di H_2SO_4 del 98%. Nel 1915 Basf realizzò il primo impianto in Germania, utilizzando V_2O_5 come catalizzatore meno costoso e più stabile del Pt. Nel 1930 tutti i catalizzatori erano a base di V_2O_5 . Nel 1964 la Bayer in Germania mise a punto il processo a doppio contatto con assorbimento intermedio della SO_3 fra il terzo e quarto strato del reattore raggiungendo una resa del 99,8%.

In conclusione è stato realizzato nel 1735 il primo processo al KNO_3 (detto al salnitro) come ossidante dello S che aveva il problema di creare enormi emissioni di NO_x all'aria e produrre H_2SO_4 al 38%. Nel 1849 è stato messo a punto il processo catalitico con NO come catalizzatore (detto alle camere di piombo) che aveva solo il problema di produrre H_2SO_4 al 78%. Nel 1875 è stato messo a punto il processo con catalizzatore a base di Pt (detto processo a contatto) che aveva l'inconveniente dell'alto costo del Pt e della sua facile disattivazione, ma produceva H_2SO_4 al 98%. Nel 1915 è stato messo a punto il processo a contatto con V_2O_5 come catalizzatore che all'inizio aveva l'inconveniente di avere emissioni di SO_2 , ma che a partire dal 1964 la Bayer con il processo a doppio contatto (con un assorbimento intermedio), raggiungendo una conversione del 99,8 %, le ha fortemente ridotto [25] (Fig. 3).

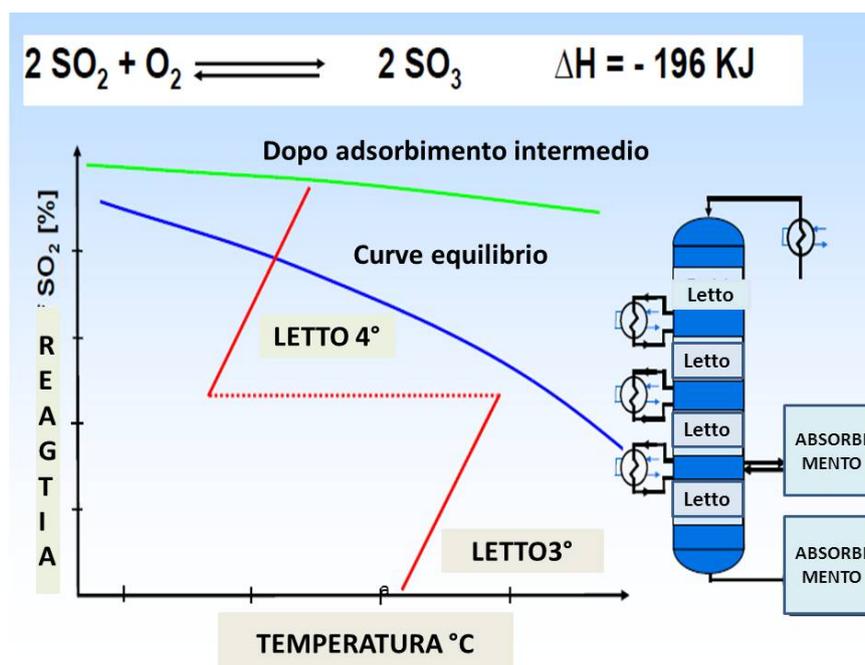


Fig. 3 - Impianto a doppio contatto

Infine proprio recentemente, nel 2016 [27], la Basf ha utilizzato nell'impianto di Leuna (D) un nuovo catalizzatore con forma geometrica completamente diversa dai precedenti chiamato "O4-115 Quattro" (hanno usato la parola italiana per indicare la presenza nel pellet di quattro buchi). In Fig. 4 è riportata l'evoluzione della morfologia del catalizzatore nel corso degli anni. Il catalizzatore "O4.115 Quattro" ha il 30% di area superficiale maggiore dei precedenti, minore volume occupato, maggiore attività, maggiore resistenza meccanica e durezza e quindi maggiore vita dei precedenti catalizzatori. Il nuovo catalizzatore permette di lavorare con il 16% di SO₂ ed è utilizzato nel primo o nell'ultimo letto catalitico. È attivo a 375-385 °C ed ha la composizione V₂O₅-K-Na-Cs.

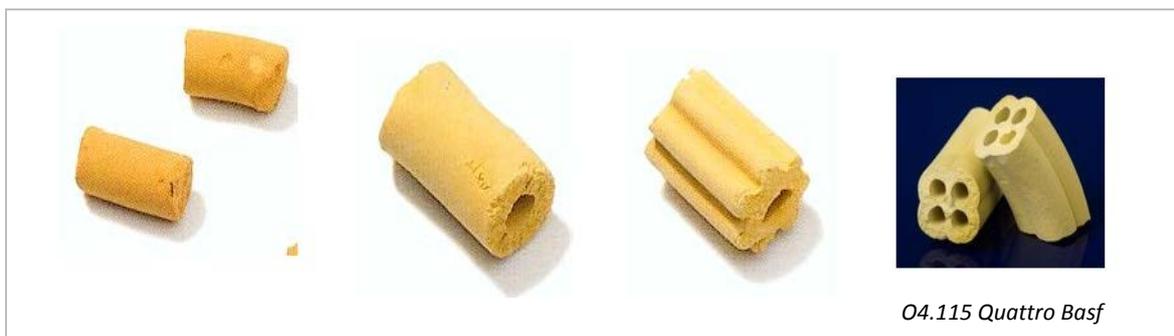


Fig. 4 - Modifica della morfologia del catalizzatore nel corso degli anni

L'acido solforico è anche uno dei catalizzatori acidi omogenei in fase liquida più utilizzati [28], in particolare: nella produzione di biodiesel per transesterificazione con metanolo di oli vegetali perché, diversamente dalla basi, non è avvelenato dagli acidi presenti nell'olio; nelle reazioni di esterificazione perché sequestra l'acqua formata; nella nitratura del benzene e nella conversione di cicloesanonossima in caprolattame; nelle raffinerie nella reazione di isobutano con isobutene per fornire isoottano, per aumentare il numero di ottano della benzina. È stato inoltre recentemente utilizzato come catalizzatore acido solforico supportato su carbone attivo [29].

Storia della produzione di H₂SO₄ in Italia

La produzione di acido solforico con il processo al salnitro è stata anche la prima produzione industriale chimica italiana. È nata nel 1800 presso il convento di San Girolamo a Milano da parte di Francesco Bossi (farmacista), sessant'anni dopo l'avvio del primo impianto in Inghilterra [13, 14, 30], seguita da quella di Michele Fornara (costruttore del primo impianto) ancora a Milano nel 1808, da quella di Vittorio Felice Sclopis nel 1812 a Torino e da quella del 1829 di Giovanni Battista Schiapparelli, che alcuni anni prima aveva fondato, sempre a Torino, una delle prime industrie chimico-farmaceutiche del nostro Paese. Bossi, presso la chiesa di San Girolamo, oltre all'acido solforico produceva anche acido cloridrico, acido nitrico, cloruro di ammonio, solfati di sodio, di potassio, di magnesio e di rame. Ben presto la fabbrica fece sentire la sua presenza con la produzione di fumi di NO e SO₂ che provocarono la protesta dei cittadini vicini. Nel 1802 l'impianto fu acquistato da Fornara (dopo che Bossi padrone dell'impianto si bruciò a contatto con H₂SO₄) e che nel 1807 fu costretto, a causa delle proteste dei cittadini a seguito dell'inquinamento, a chiudere l'impianto e trasferirsi alla chiesa di San Vincenzo a Prato distante dalle abitazioni, costruendo un nuovo impianto che andò in marcia nel 1808.

Nel 1862 Giuseppe Candiani (chimico farmaceutico) acquistò con il collega e cognato Antonio Biffi l'impianto di Fornara, dove produssero acido solforico, nitrico e cloridrico ed altri prodotti chimici. Questo divenne l'impianto chimico più importante di Milano. In tutti questi impianti era stato utilizzato come materia prima zolfo proveniente dalla Romagna. Nel 1882 il sodalizio tra Giuseppe Candiani e Antonio Biffi si ruppe; Biffi aprì uno stabilimento per la produzione di

solfato di rame e acidi minerali a Milano; Candiani acquistò un terreno alla Bovisa e costruì una nuova fabbrica di acido solforico a partire da pirite che venivano dalla valle Seriana, con NO come catalizzatore omogeneo in fase gas, che assurgerà a rinomanza internazionale con i forni Perrel e Maletra per l'arrostimento delle pirite. Questo è stato uno dei primi impianti alle camere di piombo con NO come catalizzatore realizzato in Italia che ha utilizzato FeS_2 come materia prima (23 anni dopo quello in Inghilterra). Candiani (1930-1910) è una figura storica della chimica italiana, infatti è considerato il padre della chimica industriale italiana, come ha ricordato Gianfranco Scorrano nel libro "La chimica italiana" [31], che ha anche ricordato il figlio Ettore Candiani chimico [32] nel libro "La chimica italiana all'inizio del secolo XX" per le loro attività industriali nel settore chimico. Giuseppe Candiani si laureò nel 1856 a Pavia in Chimica farmaceutica, subito dopo fondò a Milano un'industria chimica per produrre coloranti, la prima in Italia, a base di arsenito di rame, giallo cromo, ferrigine (solfato ferroso giallo) tutti coloranti per la lana e la seta. Nel 1859 avviò una fabbrica di coloranti all'anilina, detti fucsina o roseina, il primo impianto in Italia. In Italia il primo processo catalitico con Pt come catalizzatore è stato realizzato nel 1902 da Dinamite Nobel ad Avigliana (TO) per la produzione di nitroglicerina (27 anni dopo il primo in Germania). Il fatto che sia stato costruito il primo impianto da un'azienda che produceva esplosivi evidenzia la proprietà importante di questi impianti, ossia la produzione di acido solforico concentrato, necessario per produrre esplosivi.

Infine il primo impianto dimostrativo della Montecatini (la più grande produttrice di acido solforico in Italia) da 8 t/d con catalizzatori a base di V_2O_5 è stato realizzato alla Bovisa nel 1934 (19 anni dopo il primo in Germania) ed è stato successivamente costruito un impianto da 40 t/d [15].

È interessante ricordare anche il ruolo della disponibilità di materie prime per la produzione di acido solforico nel nostro Paese. La presenza di miniere di zolfo in Sicilia ed in Romagna, le uniche esistenti a quei tempi in tutto il mondo, non favorì la nascita dell'industria dell' H_2SO_4 in Italia, ma solo l'aiuto delle navi inglesi a Garibaldi durante l'invasione della Sicilia allo scopo di garantire l'approvvigionamento dello zolfo all'Inghilterra. Lo zolfo è stata la sola materia prima usata fino al 1835, ma è stato importante solo fino al 1862. La presenza invece di pirite facilitò la nascita degli impianti di H_2SO_4 in diverse regioni italiane e, in particolare, la trasformazione della Montecatini da industria mineraria a industria chimica. Infatti le miniere di pirite di proprietà della Montecatini spinsero l'azienda ad entrare in chimica con la produzione di H_2SO_4 , con l'acquisto nel 1920 dei due impianti della Bovisa ed altri in Italia arrivando, nel 1926, a possederne 27 ed altri 15 insieme ad alcune consociate. Nello stesso periodo in Italia esistevano ulteriori 19 impianti appartenenti ad altre società [15]. Quindi la Montecatini, la più grande industria italiana del passato ed una delle più importanti nel mondo è nata con la produzione di acido solforico ed è stata la più importante produttrice di acido solforico nel nostro Paese.

Nel 1857 a Torino la ditta Sclopis realizzò il primo impianto in Italia che impiegava le pirite come materie prime provenienti da miniere del Piemonte, comprate già nel 1839. Alla Bovisa nei primi anni gli ossidi di ferro ottenuti come coprodotti dalle pirite erano stati utilizzati come fondo per le costruzioni di abitazioni ed edifici industriali e successivamente sono stati venduti all'industria metallurgica. Attualmente lo zolfo proviene in gran parte dal trattamento depurativo dei combustibili fossili (come S solido o liquido) ed in minore misura dal recupero di acido solforico e di solfati dopo il loro utilizzo e dal trattamento di solfuri metallici minerali (Cu, Zn, Ni e Fe), utilizzati per produrre metalli diversi.

L'evoluzione nell'uso del processo a contatto nel corso degli anni in Italia è stato il seguente: nel 1953 veniva impiegato solo dal 36,3% degli impianti, nel 1960 dal 57,7%, nel 1966 dal 75,1% e nel 1970 dall'85%. Attualmente non è attivo nessun impianto alle camere di piombo [15]. Nel mondo l'evoluzione è stata la seguente: nel 1910 dal 20% degli impianti, nel 1930 dal 25%, nel 1946 dal 75% e nel 1960 dall'85% [33]. Quindi il processo a camere di piombo in Italia è durato più a lungo che nel resto del mondo, tuttavia è molto probabile che dopo il 1950 siano stati costruiti solo impianti a contatto, almeno in Europa e negli Stati Uniti, con qualche eccezione in

altri Paesi, come avvenuto recentemente nella costruzione di un impianto a camere di piombo in Tanzania [23].

Attualmente l' H_2SO_4 viene utilizzato nella produzione di almeno 100 sostanze diverse ed è in gran parte un reagente che non rimane nel prodotto finale. Le percentuali di utilizzo dell' H_2SO_4 sono le seguenti: fertilizzanti 61%, prodotti chimici 25%, titanio e pigmenti 6%, acciaio 2%, petrolio 2%, rayon e pellicole 3%.

In particolare l' H_2SO_4 è utilizzato nelle solfonazioni in chimica organica, nel trattamento delle acque di scarico, nella produzione di acidi inorganici, nell'industria alimentare (zuccherifici, distillerie, ecc.), nelle concerie, nel tessile, nelle cartiere, nella detergenza, nella produzione di batterie per le auto, nell'industria farmaceutica, nel settore delle vernici e dei pigmenti, nella produzione di fitofarmaci, resine e materie plastiche (Fig. 5) [34, 35].



Fig. 5

Le aziende produttrici attuali di H_2SO_4 in Italia sono le seguenti: Fluorsid 300.000 t/a ad Assemini (CA), Nuova Solmine 600.000 t/a a Scarlino (GR), Essemar (Esseco e Marchi) 150.000 t/a a San Martino di Trecate (NO), Nuova Solmine 70.000 t/a a Serravalle Scrivia(AL); da trattamento rifiuti, Gruppo Marchi 170.000 t/a a Marano Veneziano (VE), Glencore 200.000 t/a a Portovesme (CA), chiuso momentaneamente. Quindi in totale la produzione di acido solforico in Italia ammonta a 1.290.000 t/a. Il 1970 è stato l'anno con la maggiore produzione di acido solforico in

Italia, con 3.330.000 t/a e nel 1975 [15], quando la produzione era scesa solo di poco, a 3.000.600 t/a, erano presenti in Italia 25 aziende divise equamente fra Nord e Sud (fra queste era ancora attiva la Bovisa) [36], tra le quali anche le aziende attualmente attive e quella di Portovesme, ad ecce-

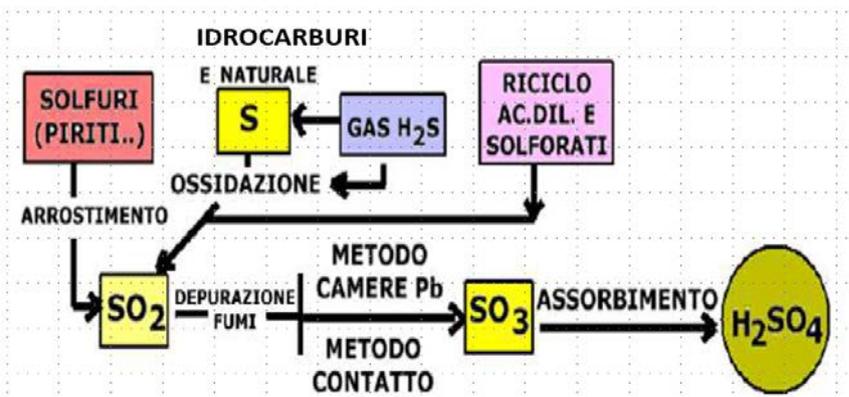


Fig. 6 - Metodi di produzione attuali dell'acido solforico

zione dell'azienda presente ad Assemini il cui impianto è stato realizzato nel 2000. In Fig. 6 sono riassunti gli stadi coinvolti nella produzione attuale di H₂SO₄.

BIBLIOGRAFIA

- ¹https://www.eko.polimi.it/public/files/gic-dichin2018/Book_of_Abstracts_GIC_DiChIn.pdf
- ²http://aim.milano.it/it/pubblicazioni/archivio-pubblicazioni/dd_588_551/libretto-conoscere-milano-2005-la-bovisa-che-cambia
- ³http://www.ansa.it/canale_lifestyle/notizie/societa_diritti/2018/04/18/la-nuova-bovisa-dopo-la-crisi-delle-fabbriche-e-ora-il-polo-milane-dell'innovazione_6bfd556-934a-40f8-8408-de6abbf71af0.html
- ⁴<http://bovisadesigndistrict.it/>
- ⁵<https://www.giornaledibrescia.it/rubriche/industria-4/polimi-alla-bovisa-un-polo-specialistico-per-start-up-hi-tech-1.3209583>
- ⁶F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2011, **92**(10), 84.
- ⁷<http://www.essecogroup.com/index.cfm?cont=storia>
- ⁸<https://www.mapei.com/it/it/chi-siamo/il-gruppo/la-nostra-storia/37-46>
- ⁹http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Sulfuric_acid
- ¹⁰A. Mousavi, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2012, **3**(2) 391.
- ¹¹<https://ihsmarkit.com/products/report-peperview-2018-08-sulfuric-acid.html>
- ¹²<http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/upload/blog/file/2008/10/200810102212944318.pdf>
- ¹³<https://ilblogdellasci.wordpress.com/2015/04/15/la-premiata-ditta-bossi/>
- ¹⁴<http://www.boscarol.com/blog/?tag=candiani>
- ¹⁵G. Trinchieri, *Industrie Chimiche in Italia dalle Origini al 2000*, Mira Venezia, 2001, pagg. 9-75.
- ¹⁶<http://www.marchi-industriale.it/it/storia/le-origini>
- ¹⁷<https://www.infoplease.com/encyclopedia/science-and-technology/chemistry/compounds-and-elements/sulfuric-acid/history-of-sulfuric-acid>
- ¹⁸M. Taddia, *Impatto tecnologico e pubblica utilità della chimica nell'opera di Anselme Payen*, in *Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, Serie V, Vol. XXIX, Parte II, Tomo II, Roma, 2005, pp. 99-109.
- ¹⁹http://sulphur.atomistry.com/lead_chamber_process.html
- ²⁰<http://www.aiche-cf.org/Clearwater/2008/Paper2/8.2.7.pdf>
- ²¹M. Fhiji, J.W. Ntalikwa, S.A Vuai, *American Journal of Chemistry and Applications*, 2014, **1**(4), 40.
- ²²<https://www.chimica-online.it/composti/produzione-acido-solforico.htm>
- ²³<http://ml2rconsultancy.com/sulfuric-acid-history/>
- ²⁴http://www.ittfocaccia.gov.it/docenti/docenti/siano/Acido_solforico.doc.pdf
- ²⁵<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1968.10469134>
- ²⁶<https://pubs.acs.org/subscribe/archive/tcaw/10/i09/html/09chemch.htm>
- ²⁷<https://www.basf.com/en/company/news-and-media/news-releases/2017/11/p-17-298>
- ²⁸<https://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/acidcat.html>
- ²⁹<https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1337/1/2EAAOP-Nicosia-2009.pdf>
- ³⁰http://www.musilbrescia.it/minisiti/la_chimica_in_italia/contenuti/racconti_di_chimica_in_Italia_e_nel_mondo/2.Fare_di_piu_con_meno_Breve_storia_dell-acido_solforico_Nebbia.pdf
- ³¹<https://www.soc.chim.it/sites/default/files/Chimici%20Italiani.pdf>
- ³²<http://www.chimica.unipd.it/gianfranco.scorrano/pubblica/lachimicaitaliana1919-28.pdf>
- ³³http://fertilizerseurope.com/fileadmin/user_upload/publications/tecnic_publications/BATs/Booklet_3_final.pdf
- ³⁴<http://federchimica.it/industria-chimica-in-cifre/il-ruolo-essenziale-della-chimica/gli-alberi-della-chimica>
- ³⁵https://www.federchimica.it/docs/default-source/eventi_0618_chemmultimodal/4-pazzagli.pdf?sfvrsn=4a7b7e93_2
- ³⁶R. Ferrara, *La localizzazione degli impianti dell'industria chimica*, 1975, Cassa di Risparmio delle Provincie Lombarde e servizio studi e statistica e serie quaderni.