



Franco Calascibetta^a, Matteo Paolieri^b, Nicola Vecchini^c

^aGruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
franco.calascibetta@fondazione.uniroma1.it

^bChimico e consulente qualità settore Aerospazio e Difesa
matpaolieri@gmail.com

^cGruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
nicola.vecchini@versalis.eni.com

L'EDTA E LE SUE APPLICAZIONI: DALLA TINTURA DEI TESSUTI ALLA FUNZIONALIZZAZIONE DEI MOF

L'articolo ricostruisce la storia dell'EDTA: dalla prima sintesi di Ferdinand Münz del 1935 per la tintura tessile, alle applicazioni in medicina, alimenti e detersivi, fino all'uso recente nei MOF per catturare metalli pesanti e sviluppare materiali avanzati.



Introduzione

Da alcuni numeri, come appartenenti alla comunità di storici della chimica, abbiamo preferito contribuire alla rubrica “Pagine di storia” con articoli che fossero comunque legati al tema centrale a cui era dedicato ciascun fascicolo de “La Chimica e l’Industria”; citiamo, ad esempio, la storia dell’estratto di carne Liebig nel numero dedicato a “Chimica e Alimenti” o anche le origini del metodo di Marsh per la determinazione dell’arsenico nel fascicolo che trattava la chimica forense.

Il numero dedicato ai MOF rende però arduo mantenere questa linea.

Con l’acronimo MOF (Metal-Organic Frameworks) si indicano come noto materiali reticolari in cui nodi metallici (ioni o cluster) sono connessi da leganti organici, generando reti estese spesso dotate di cavità e canali. Una definizione standard è

quella proposta da IUPAC: un MOF è una rete di coordinazione con leganti organici che contiene “vuoti potenziali” [1]. Questa scelta terminologica nasce dall’esigenza di distinguere i MOF dall’insieme più ampio dei polimeri di coordinazione e dalle reti di coordinazione, e, al contempo, di riconoscere che molte strutture sono dinamiche e possono cambiare porosità con temperatura, pressione o presenza di molecole ospiti. Dal punto di vista storico i MOF moderni affondano le radici in tempi abbastanza recenti (nei primi anni Novanta) grazie al lavoro di ricerca e progettazione di uno dei premi Nobel per la chimica 2025: il chimico giordano statunitense Omar Yaghi. Prima che la sigla MOF diventasse d’uso comune, la chimica dei composti di coordinazione estesi aveva già fornito esempi di polimeri di coordinazione e reticoli di coordinazione. Nel secondo dopoguerra si ottengono reti cristalline a base metallica, ma spesso fragili e/o non porose una volta rimosse le molecole “ospiti”. Negli anni Ottanta e Novanta, lavori pionieristici misero in evidenza il potenziale delle reti 3D, pur sottolineandone i limiti di stabilità e l’inclinazione al collasso o all’interpenetrazione [2]. L’aspetto sfidante che riguarderà gli anni successivi sarà quello di ottenere materiali cristallini e porosi anche dopo la desolvatazione, cioè dopo la rimozione del solvente che ne riempie i canali durante la sintesi. Ci è venuta però in aiuto la lettura di alcuni articoli in cui vengono introdotti MOF modificati con EDTA, con conseguente aumento della loro ef-



ficienza. Oltretutto questo ci ha fatto riflettere su come in fondo EDTA e MOF, pur avendo poco in comune, visto che appartengono a due categorie di composti diversi, condividono quanto meno un terreno comune: la chimica di coordinazione.

Nell'articolo parleremo quindi dell'EDTA e delle molteplici applicazioni che ha trovato nei quasi circa novant'anni trascorsi dalla sua sintesi come possibile alternativa all'acido citrico per la fissazione dei coloranti sui tessuti fino a questo suo inserimento all'interno della chimica dei MOF.

Ferdinand Münz e la sintesi dell'EDTA

La prima sintesi dell'acido etilendiamminotetraacetico si deve al chimico Ferdinand Münz. Questi nacque a Cracovia il 23 giugno 1888, quando la città era ancora parte dell'Impero austro-ungarico. La sua famiglia, di origine ebraica, si trasferì a Vienna quando Ferdinand aveva dieci anni. Alla Technische Hochschule di Vienna, oggi TU Wien, si formò come chimico tecnico. Nel 1910 ottenne il titolo di ingegnere, l'anno seguente quello di *Dr. Techn.*, con una tesi che riguardava il tioindaco, un

colorante organosolfato legato alla grande famiglia dell'indaco: già allora Münz guardava al mondo dei tessuti e delle tinture.

Dopo gli studi si spostò in Germania. Lavorò prima a Viersen, poi dal 1914 alla Leopold Cassella & Co. di Fechenheim, vicino a Francoforte, una delle aziende chimiche che sarebbero poi confluite nella tragicamente famosa I.G. Farben. Ma l'Europa precipitò nella Prima Guerra Mondiale. Münz venne incorporato nell'esercito austro-ungarico e nel 1916 fu ferito gravemente, riportando come conseguenza l'irrigidimento permanente di un braccio. Gli anni Trenta furono per Münz il tempo più fecondo e insieme il più oscuro. In laboratorio lavorò su ausiliari per tintura come i *wetting agents* (agenti umettanti), composti capaci di migliorare il trattamento di lana e cotone. La chimica che praticava non era astratta: serviva a far aderire meglio un colore, a evitare difetti nella stoffa e a controllare l'acqua e i suoi sali. Proprio in questo contesto, nel 1935, sintetizzò l'acido etilendiamminotetraacetico, in modo da sopperire al recente embargo dell'acido citrico.

Eppure il nome di Münz cominciò proprio allora a sparire. Il brevetto tedesco sulla sostanza fu pubblicato senza indicare l'inventore, il cui nome compare invece nella estensione del brevetto negli Stati Uniti (Fig. 1). Non fu una dimenticanza innocente: per il regime nazista Münz era ebreo, e un ebreo non doveva essere riconosciuto come autore di progresso scientifico. La persecuzione degli scienziati ebrei non passò soltanto attraverso l'espulsione dalle università, gli arresti, la fuga o la deportazione. Passò anche attraverso una forma più sottile e crudele di furto: cancellare una firma e trasformare un'invenzione in un prodotto senza padre, in una vera e propria *damnatio memoriae*.

La vita privata fu travolta insieme alla carriera. Münz era sposato con Maria Ewald, indicata nei documenti come "ariana". Ebbero due figli, Ilse e Ferdinand junior. Maria rimase accanto a lui quando restargli accanto significava esporsi. Secondo la memoria familiare e orale, il fratello di lei, ariano e sindaco di una piccola città tedesca, si oppose a quel matrimonio; lei, invece, scelse Ferdinand e per lui finì più volte in carcere.

Dal 25 novembre al 1° dicembre 1938 Münz fu internato a Buchenwald. Ne uscì vivo, ma chi lo vide

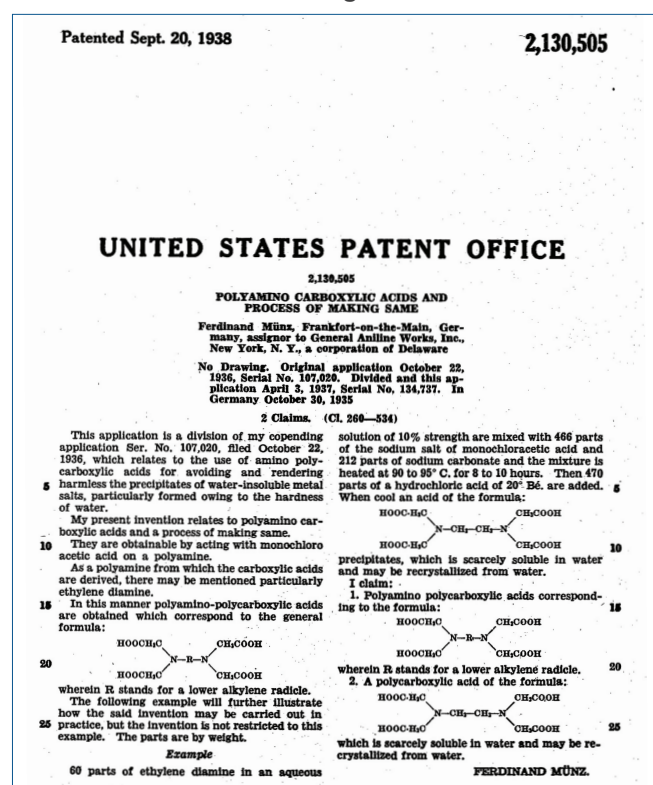


Fig. 1 - F. Münz: Brevetto USA per la sintesi dell'acido etilendiamminotetraacetico



Fig. 2 - Ferdinand Münz negli anni Sessanta. Colorizzata. Gentile concessione di SG/MP/DS

dopo ricordò un uomo rasato e tumefatto. Negli indirizzari di Francoforte, intanto, anche il nome diventava marchio: da Dr. Ferdinand Münz a Dr. Ferdinand *Israel* Münz, secondo l'obbligo imposto agli ebrei di assumere "Israel" o "Sara" come secondo nome. Prima ancora della stella cucita sugli abiti, c'era la stella burocratica impressa sui documenti. Nel febbraio 1945 arrivò Theresienstadt, dove fu deportato il 18 febbraio. Ne uscì il 9 aprile, poche settimane prima della liberazione del campo. Theresienstadt fu prigione, ghetto, luogo di transito, strumento di propaganda: un inganno costruito sopra la fame, la paura e la morte. Otto Bayer, collega e amico, avrebbe poi definito quel luogo "l'inferno". Per Münz fu anche un ritorno nella zona più buia della sua storia familiare: sua madre era morta lì due anni e mezzo prima, a 84 anni.

Dopo la guerra, Münz fece ciò che molti sopravvissuti fecero: tornò, per quanto possibile, al lavoro. Nel 1945 abitava a Francoforte; poi si trasferì vicino a Colonia e riprese l'attività nei laboratori di Leverkusen, accanto a Otto Bayer. Infine, nel 1956 andò in pensione (Fig. 2). Morì il 16 agosto 1969 a Glashütten e fu sepolto nel cimitero principale di Francoforte. La tomba oggi non esiste più [3-6]. Resta però la sua principale scoperta, la sostanza

che dal dopoguerra i chimici indicano abitualmente col nome EDTA, presente in prodotti e processi che usiamo senza pensarci. Ma dietro quella sigla c'è un uomo nato a Cracovia, formato a Vienna, ferito nella Grande Guerra, tradito dalla Germania in cui aveva creduto, derubato del proprio nome scientifico, sopravvissuto a Buchenwald e Theresienstadt. Il nazismo non voleva soltanto uccidere gli uomini: voleva cancellare il fatto che fossero esistiti, avessero amato, pensato, inventato. Münz invece è esistito. E qualcosa di lui, nella materia del mondo, continua a ricordarlo.

Una molecola versatile

Dopo la prima sintesi operata da Münz, altri studiarono procedimenti differenti per ottenere la sostanza (vedi Fig. 3). Essa cominciò abbastanza rapidamente a trovare applicazioni. Tra le prime fu il suo utilizzo nei casi di avvelenamento da piombo. Durante la Seconda Guerra Mondiale, le navi della marina statunitense erano verniciate con vernici a base di piombo. Alla fine della guerra, un numero significativo di marinai e operai dei cantieri navali responsabili della manutenzione di queste navi soffriva di grave avvelenamento da piombo. La Marina degli Stati Uniti iniziò a trattare i marinai avvelenati con EDTA* per via endovenosa per "eliminare il piombo". Il trattamento si rivelò estremamente efficace, portando all'adozione dell'EDTA come trat-

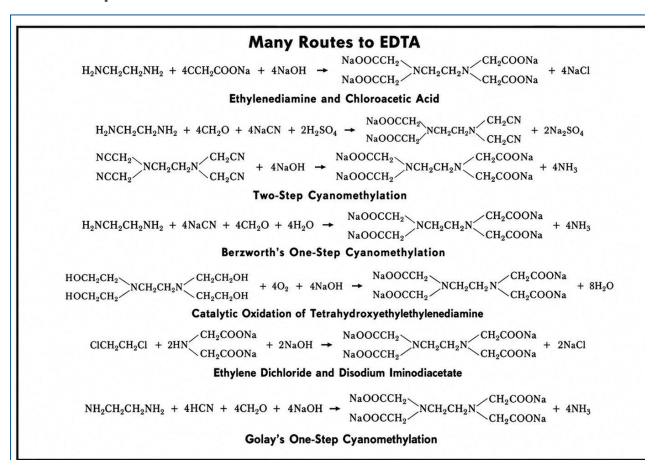


Fig. 3 - Diverse procedure di sintesi per l'EDTA (vedi [7])

*L'uso di chiamare l'acido etilendiamminotetraacetico con la sigla EDTA, non è dovuto a Münz. Esso si diffuse nella letteratura scientifica internazionale all'inizio degli anni Cinquanta del XX secolo. Tra coloro che lo introdussero viene in genere citato il chimico svizzero Gerold Schwarzenbach (1904-1978). A questi si deve l'uso dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) e dei coloranti metallocromici come indicatori e la sistematizzazione delle titolazioni complessometriche per il dosaggio quantitativo di cationi metallici in soluzione. Di questo aspetto, pure importante per la storia dell'EDTA, non parleremo in questo articolo, in cui preferiamo soffermarci sull'uso dell'EDTA in molti campi e prodotti della vita quotidiana.



tamento di prima scelta per l'avvelenamento acuto da piombo. Negli anni successivi si aggiunsero altre possibili applicazioni della sostanza, anche se inizialmente il suo uso prevalente fu nella lavorazione tessile, dove era utilizzato per complessare gli ioni metallici estranei presenti sul tessuto o nel bagno di tintura, impurità che altrimenti reagivano con il colorante rovinandone l'azione [7].

La situazione cambiò nei decenni successivi, rendendo l'EDTA e i suoi sali una classe di prodotti utilizzati con successo in molti diversi settori della vita quotidiana.

Come esempio di questo successo possiamo citare un articolo del 1985 [8]. L'autore, Roger J. Hart era un chimico industriale noto per la sua competenza nel campo degli agenti chelanti e del marketing chimico. Nell'articolo egli elencava tutti i settori in cui l'EDTA appariva svolgere un ruolo: dalla maionese e dai condimenti per insalate, fino ai legumi in scatola; dai detersivi e detergenti per ogni tipo di uso fino ai prodotti per lo sviluppo fotografico; dai fertilizzanti ai prodotti per la cura della persona quali shampoo, creme, lozioni. Nell'articolo egli descriveva i motivi dell'uso dell'EDTA nei vari campi. Ad esempio la sua presenza nei prodotti oftalmici si spiegava con la sua azione contro i batteri *Pseudomonas*. Questi sono protetti da una parete cellulare esterna composta da lipopolisaccaridi, uniti tra loro in una rete di tipo polimerico da ioni calcio e magnesio. L'EDTA, rimuovendo questi ioni alcalino-terrosi, è in grado di distruggere l'intera parete cellulare. Nei condimenti come la maionese, l'azione dell'EDTA, solitamente sotto forma di sale disodico del suo complesso di calcio (Na_2CaEDTA) è quella di prevenire la formazione di sapori e odori rancidi. La presenza di tracce di rame, ferro e manganese nell'acqua, nell'aceto, negli oli e in altri ingredienti provoca la formazione di perossidi, causa di irrancidimento e deterioramento. Questo effetto è molto più pronunciato quando l'olio è fortemente disperso in una fase acquosa, come in un'emulsione. Sostituendo il calcio, che è legato più debolmente, e convertendo questi ioni metallici in complessi anionici di EDTA, i condimenti per insalata vengono stabilizzati contro il deterioramento precoce.

Questo uso ad ampio spettro dell'EDTA, descritto da Hart e spunto per l'immagine che abbiamo co-

struito come copertina dell'articolo, si è in buona parte mantenuto fino ai giorni nostri; tuttavia il largo impiego della sostanza in tutto il mondo, con tante applicazioni domestiche e industriali, lo ha reso uno dei composti antropogenici con le più alte concentrazioni nelle acque interne, soprattutto nel nostro continente. A livello di laboratorio, l'EDTA risulta biodegradabile, ma in ambienti naturali gli studi rilevano una scarsa biodegradabilità. Questo rende l'EDTA una sostanza persistente nell'ambiente e il suo contributo alla biodisponibilità dei metalli pesanti e ai processi di loro rimobilizzazione nell'ambiente può rappresentare un fattore di preoccupazione. Questo spingerebbe verso la sua sostituzione con chelanti biodegradabili e meno impattanti come ad esempio il Tetrasodio Glutammato Diacetato (GLDA) [9].

Diversa è la situazione per ciò che concerne l'uso terapeutico dell'EDTA. Se resta incontestata la sua azione nel caso di avvelenamento da piombo o da altri metalli pesanti, molte giustificate riserve sono state avanzate dalla medicina ufficiale rispetto a pratiche, prive di basi scientifiche, portate avanti dalla cosiddetta medicina alternativa che per molti anni ha voluto proporre la terapia chelante per ogni tipo di malattia, dalle malattie cardiache all'autismo, dalla sclerosi multipla all'artrite reumatoide [10].

Combinazioni tra EDTA e MOF

Torniamo ora ai MOF e al loro legame con l'EDTA. Venendo ad anni più a noi vicini i MOF sono stati e sono oggetto di studio per numerose applicazioni che vanno dallo stoccaggio di gas (ad es. H_2 o cattura CO_2), purificazione di acqua e suolo, catalisi, membrane ed altro ancora. In alcuni di questi casi l'EDTA è presente con un ruolo fondamentale. Ad esempio, uno studio [11] riporta l'utilizzo dell'EDTA nella sintesi di MOF per ottenere una trappola per ioni di metalli pesanti ad ampio spettro. La ricerca mirava a superare, infatti, il limite di specificità di assorbimento verso ioni di metalli pesanti, di alcune tecnologie di rimozione degli stessi. Questo è stato ottenuto funzionalizzando il MOF 808 (un MOF basato sullo zirconio come metallo) con EDTA. Sono state poi condotte prove di cattura su 22 ioni di metalli pesanti mostrando un'efficienza di rimozione superiore al 99% sia per il mono

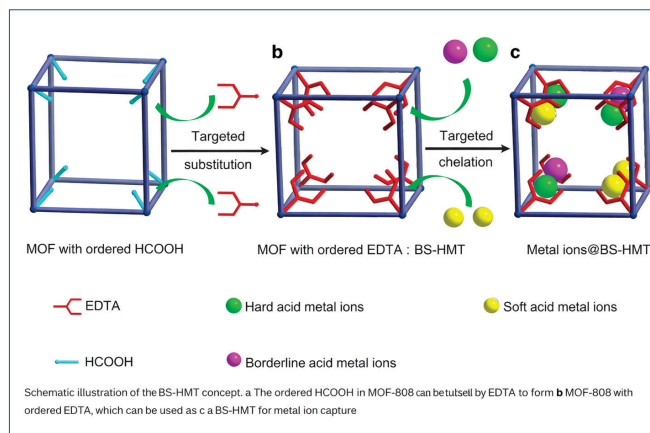


Fig. 4 - Illustrazione schematica del funzionamento della “trappola per ioni” (vedi [11])

componente che per i multi componente (Fig. 4). I MOF possono anche essere, attraverso varie tecniche, depositati su tessuti e/o membrane ampliandone il campo di utilizzo. Una di queste tecniche è presentata in un lavoro [12] in cui un MOF (UiO-66) viene fissato su tessuto di cotone. Le fibre del tessuto subiscono dapprima un trattamento con soluzione alcalina, liberando gruppi ossidrilici, ed in un secondo momento il fissaggio del MOF sulla fibra. Per effettuare questo passaggio, nel lavoro citato, si utilizza un MOF contenente gruppi funzionali $-NH_2$ e la di anidride dell'EDTA come agente di cross-link. In questo modo l'anidride reagisce da una parte col gruppo $-OH$ e dall'altra col gruppo $-NH_2$ “ancorando” il MOF alla fibra.

Nell'accezione più generale entrambe le storie (EDTA e MOF) raccontano come la scelta di atomi donatori (N, O) e la geometria possano governare stabilità, selettività e funzione di un complesso metallico. La logica che sottende a livello molecolare in soluzione il comportamento dell'EDTA, nei MOF assume estensione più complessa ed articolata sulla scala solida, generando reticoli cristallini porosi in cui i nodi metallici sono collegati da leganti multidentati sino all'utilizzo in alcuni casi dell'EDTA stesso come legante.

Concludendo, la storia dell'EDTA dimostra come una molecola nata per esigenze industriali e analitiche nel XX secolo possa evolvere fino a diventare un elemento nella chimica dei materiali avanzati; le proprietà che un tempo ne hanno determinato il successo come agente chelante sono oggi reinterpretate alla luce di nuove sfide, come la sostenibilità, la separazione e lo stoccaggio di molecole. Questo percorso sottolinea come l'innovazione

non nasca mai isolata e abbia radici anche nella storia, dove ogni scoperta rappresenta una tappa fondamentale verso applicazioni future e sempre più sofisticate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), voce ‘metal-organic framework’, versione online 5.0.0 (2025), DOI: [10.1351/goldbook.12824](https://doi.org/10.1351/goldbook.12824).
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/yaghi/lecture/>
- [3] M. Paolieri, *ACS Bulletin for the History of Chemistry*, 2017, **42**(2), 1.
- [4] D. Schahinian, Auf der Spur des großen Unbekannten: Italienischer Student sucht nach Spuren eines Chemikers, der von den Nazis verfolgt wurde und in Glashütten starb, *Taunus Zeitung*, 2018, p. 20.
- [5] D. Schahinian, Der Chemie-Pionier, den die Welt vergaß: Die Entdeckung von Ferdinand Münz wird von jedem benutzt, doch über den Mann ist kaum etwas bekannt, *Frankfurter Neue Presse*, 2018, p. 17.
- [6] D. Schahinian, Nur Verdrängung half beim Weiterleben: Auch der Sohn des Chemie-Pioniers Dr. Ferdinand Münz wurde als “Halbjude” diskriminiert, *Taunus Zeitung*, 2019, p. 19.
- [7] E.V. Anderson, J.A. Gaunt, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1960, **52**, 190.
- [8] R.J. Hart, *Journal of Chemical Education*, 1985, **62**, 75.
- [9] C. Oviedo, J. Rodriguez, *Quimica Nova*, 2003, **26**, 901
- [10] G. Crisponi *et al.*, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **284**, 278.
- [11] Y. Peng *et al.*, *Nature Communications*, 2018, **9**, 187.
- [12] Y. Gao *et al.*, *Environmental Pollution*, 2023, **316**(2), 1.

EDTA and its Applications: from Textile Dyeing to the Functionalization of MOFs

The article reconstructs the history of EDTA: from Ferdinand Münz's first synthesis in 1935 for textile dyeing, to its applications in medicine, food, and detergents, up to its recent use in MOFs to capture heavy metals and develop advanced materials.