



Fare di più con meno. Breve storia dell'acido solforico

di Giorgio Nebbia

Tutti i problemi con cui dobbiamo fare i conti oggi --- scarsità di materie prime, inquinamento, riciclo dei rifiuti, eccetera --- sono già stati incontrati e risolti con invenzioni e innovazioni, col progresso tecnico-scientifico. Un esempio è offerto dalla storia dell'acido solforico, una delle sostanze chimiche prodotte su larga scala nel mondo, quasi 200 milioni di tonnellate all'anno, indispensabile per la produzione di concimi, lubrificanti, materie plastiche, semiconduttori, detersivi e infinite altre cose. Al punto che il grande chimico Justus von Liebig (1803-1873), nella metà dell'Ottocento, scrisse, con una certa enfasi, che la "civiltà di un paese" si poteva dedurre dalla quantità di acido solforico che esso produceva, il che non è certamente vero oggi, anche se la produzione di questa sostanza ha avuto un ruolo importantissimo nella storia delle società umane.

In tale produzione hanno messo le mani tutti, una multinazionale del sapere. Dell'acido solforico parla lo scienziato arabo Ibn Hayyan nell'ottavo secolo dopo Cristo, ma è stato il persiano al-Razi che, un secolo dopo, ne ha descritto la preparazione per riscaldamento dei minerali solfato ferroso (vetriolo verde) e solfato di rame (vetriolo azzurro) idrati. Col calore questi sali si decompongono nei rispettivi ossidi di ferro e rame, in acqua e anidride solforica che, combinandosi, formano una soluzione diluita di acido solforico. Anche questo, come le stesse parole alchimia e chimica, abbiamo ricevuto dal mondo islamico attraverso le traduzioni dall'arabo in latino. Il metodo si diffuse in Europa attraverso la traduzione degli scritti di fonte islamica, per questo l'acido solforico era noto agli alchimisti europei nel medioevo con nomi come *olio di vetriolo* o *spirito di vetriolo*.

Che il vetriolo --- oggi il termine è applicato soltanto all'acido solforico in cui gli assassini sciolgono i cadaveri per farli scomparire --- avesse delle proprietà straordinarie sapevano bene gli alchimisti medievali che videro che dalla combinazione dello zolfo con salnitro si formava qualcosa di terribilmente corrosivo per i metalli e la stessa materia organica. Furono quindi fatti molti sforzi per produrre il vetriolo; al monaco e alchimista tedesco Basilio Valentino si attribuisce (circa 1450) la tecnica di produzione dell'acido solforico per trattamento dello zolfo con il salnitro (nitrato di potassio o di sodio), recuperato dalle efflorescenze dei muri e delle grotte e nelle nitriere, e assorbimento in acqua dei vapori che si formano.

Nel 1600 cominciò la produzione di acido solforico a Nordhausen, in Sassonia, per riscaldamento del solfato di ferro; l'anidride solforosa e l'anidride solforica che si formavano venivano fatte assorbire in una soluzione diluita di acido solforico, fino ad arrivare, più tardi, ad avere l'"acido di Nordhausen", quello che chiamiamo *oleum*, acido solforico con anidride solforica.

Il processo di fabbricazione dell'acido solforico da zolfo e salnitro fu applicato alla produzione commerciale, intorno al 1650, dal chimico olandese-tedesco Johann Glauber (1604-1670); oggi sappiamo bene che dalla reazione si formano acido solforico e ossidi di azoto, ma allora contava soltanto recuperare quel liquido acido e i fumi maleodoranti venivano buttati via, con notevole disturbo per i "chimici" e per gli abitanti delle vicinanze.



Nel 1666 i francesi Nicaise Lefebvre (1615-1669) e Nicolas Lemery (1645-1715) perfezionarono il processo; erano ugonotti e vivevano bene in Francia grazie all'editto di Nantes (1598) che assicurava a tutti libertà di culto. Nel 1685 l'arrogante Luigi XIV revocò l'editto di Nantes e i due chimici dovettero cercare rifugio in Inghilterra portandosi dietro le loro conoscenze. Ne approfittò l'inglese Joshua Ward (1685-1781) che applicò nel 1733 le innovazioni dei due francesi su scala commerciale; così l'industria chimica passò dalla Francia all'Inghilterra, un po' come successe quando Hitler, mandando via gli scienziati ebrei, fornì all'odiato nemico le conoscenze che avrebbero fatto grandi i paesi anglosassoni e che avrebbero determinato la giusta distruzione di Hitler stesso.

Ward impiantò la prima fabbrica di acido solforico a Richmond, presso Londra: una miscela di zolfo e salnitro veniva accesa in cucchiai di ferro e introdotta in storte di vetro di circa 300 litri, contenenti acqua sul fondo; in questo modo il prezzo dell'acido solforico diminuì notevolmente anche se la produzione era limitata a piccole quantità per volta e se le storte di vetro erano fragili e pericolose.

La vera svolta verso minor consumo di materie prime, maggiori rese, e minori perdite di sottoprodotti inquinanti, ma riciclabili, si ebbe con l'inglese John Roebuck (1718-1794), un autodidatta svelto e intraprendente, che osservò che il piombo non è attaccato dall'acido solforico e sostituì le fragili storte di vetro con delle "camere di piombo"; La prima produzione si ebbe nel 1746 a Birmingham da dove poi Roebuck trasferì la sua fabbrica a Prestonpans, in Scozia. Il processo consisteva ancora nel trattare lo zolfo con il salnitro, nell'assorbire l'acido in acqua, ma la produzione di ciascun impianto era molto maggiore. Attraverso uno sportello a chiusura ermetica una miscela di zolfo e salnitro, posta in un recipiente di ferro, era introdotta all'interno della camera e veniva accesa. Terminata la reazione si riapriva lo sportello per far uscire i gas formati e introdurre aria fresca. Si ripeteva l'operazione parecchie volte per far aumentare la concentrazione dell'acido solforico nell'acqua posta sul pavimento della camera. Si otteneva così dell'acido solforico chiamato "inglese", ma si continuava a perdere l'azoto del costoso salnitro; la fuoriuscita nell'atmosfera dei gas contenenti ossidi di zolfo e azoto provocò i primi fenomeni di inquinamento industriale e le prime contestazioni "ecologiche" degli abitanti e dei contadini che si trovavano vicino alle nuove fabbriche.

Il metodo delle camere di piombo fu introdotto in Francia, a Rouen, dall'inglese John Holker (1719-1786). Sempre a Rouen nel 1774 Guillaume De La Folie (1739-1780) perfezionò il processo facendo passare nelle camere di piombo una corrente di vapor d'acqua durante la combustione e Nicolas Clement (1779-1842) e Charles Desormes (1771-1862) pensarono di far passare aria nei recipienti di reazione, rendendo così continuo il processo. In Francia il processo di combustione continua fu applicato dal solito Holker nel 1813 nella sua fabbrica di Nanterre.

Negli stessi anni nasceva l'industria tedesca dell'acido solforico a Cassel e anche la prima fabbrica italiana a Milano, nel 1805, nell'ex chiesa di San Vincenzo al Prato concessa gratuitamente da Napoleone I a Francesco Fornara di Massimo, di Arona, quello che aveva rilevato la fabbrica del povero Francesco Bossi, lo sfortunato imprenditore chimico milanese. Bossi dall'anno 1800 produceva acido solforico col vecchio sistema che era anche molto inquinante, tanto che per la protesta dei vicini fu cacciato via dalla sede di Via Magenta a Milano e dovette abbandonare l'impresa. Per Fornara le cose andarono meglio tanto che nel 1815 ebbe una medaglia d'argento come "premio d'industria" con la motivazione: "L'industrioso Signor Fornara sa parimenti trarre profitto dai residui e dalle lavature di



quest'acido (solforico) colle quali e coll'intervento del ferro e del rame fabbrica dei solfati di cotesti due metalli". Due secoli fa gli industriali non dormivano.

Nonostante le varie importanti innovazioni il prezzo dell'acido restava alto per l'elevato consumo del costoso salnitro. Per recuperare i vapori nitrosi, sottoprodotti inquinanti e di valore, nel 1827 Joseph Gay Lussac (1778-1858) trovò il modo di far passare i vapori attraverso una torre, che prese il suo nome, che veniva percorsa controcorrente da una pioggia di acido solforico. In questo modo i vapori nitrosi potevano essere rimessi in ciclo, proprio come raccomanda oggi l'ecologia per tanti sottoprodotti e rifiuti: recupera e ricicla. La torre di Gay-Lussac fu applicata a partire dal 1837: siamo nel lungo secolo della rivoluzione industriale e delle guerre imperialiste e di indipendenza e il mondo aveva bisogno di acido solforico per gli esplosivi, ma anche per il trattamento dei tessuti e per la fabbricazione dei concimi necessari per la produzione di alimenti richiesti da una popolazione mondiale in aumento.

Nel frattempo, intorno al 1840, qualcuno scoprì che nell'altopiano cileno, nel sud America, esistevano grandissime estensioni di nitrato di sodio che poteva essere impiegato, per la produzione dell'acido solforico, al posto del salnitro. Un'ondata di ricchezza invase il Cile il quale, per avidità, applicò una imposta sulle esportazioni di nitrati.

Nello stesso tempo l'avidità di guadagno invase anche la Sicilia che, nella metà dell'Ottocento, era l'unico produttore e esportatore di zolfo. A riprova del principio che l'avidità non rende, i produttori di acido solforico andarono a cercare altre fonti di zolfo e le trovarono nelle piriti (solfuri di ferro) spagnole o nei sottoprodotti della produzione della soda Leblanc, col che un rifiuto inquinante come il solfuro di calcio, trasformato in zolfo, diventava utile materia seconda per l'acido solforico.

I produttori di acido solforico cercarono anche di perfezionare il processo in modo da consumare una minore quantità dei costosi nitrati. La soluzione fu offerta dal chimico inglese John Glover (1817-1902) che aggiunse, alla torre di Gay Lussac, una seconda "torre" nella quale era possibile recuperare la maggior parte degli ossidi di azoto. Nella torre di Glover l'anidride solforosa proveniente dall'"arrostitimento" delle piriti incontrava una pioggia di nitrosa, HSO_4NO , disciolta in acido solforico; la nitrosa si scomponeva producendo acido solforico concentrato e ossidi di azoto che entravano nelle camere di piombo. Qui dalla reazione fra anidride solforosa, ossidi di azoto e acqua e ossigeno dell'aria si formava acido solforico diluito. Gli ossidi di azoto in eccesso e gli altri gas venivano avviati alla torre di Gay Lussac dove, per reazione con acido solforico, si formava altra nitrosa da avviare alla torre di Glover. Il ciclo aveva il vantaggio che bastava una piccola quantità di acido nitrico, da reintegrare, poiché il recupero degli ossidi di azoto era quasi completo; il che significava, per questo settore dell'industria chimica, la liberazione dalle importazioni del nitrato cileno. Inoltre con la torre di Glover era possibile ottenere direttamente acido solforico concentrato del tipo necessario per la fabbricazione dei nuovi potenti esplosivi come la nitroglicerina e la nitrocellulosa. Nel frattempo gli apparentemente sterminati giacimenti di nitrato cileno andavano esaurendosi e poi le potenze europee volevano liberarsi dalla dipendenza da un paese sottosviluppato, lontano e avido.

D'altra parte, alla fine dell'Ottocento, l'industria delle sintesi organiche richiedeva crescenti quantità di oleum (soluzione di anidride solforica in acido solforico), la cui produzione era monopolio della famiglia Starck, che lo otteneva nei suoi stabilimenti in Boemia (attuale Repubblica Ceca) con gli antichissimi metodi per distillazione di miscele di solfati.



La risposta definitiva venne dalla invenzione di un nuovo sistema di fabbricazione dell'acido solforico per ossidazione diretta con ossigeno, in presenza di un catalizzatore, dell'anidride solforosa.

Anche qui emerge un singolare personaggio, Peregrine Phillips, commerciante di aceto, che aveva scoperto e descritto, intorno al 1830, la possibilità di ossidare direttamente l'anidride solforosa con ossigeno ad alta temperatura in presenza di platino; nessuno gli dette retta, fino a che le condizioni tecniche, di mercato e geopolitiche non hanno spinto ad applicare il processo catalitico alla produzione industriale.

Dopo molti tentativi infruttuosi, nel 1875 Rudolf Messel (1847-1920) in Inghilterra e Clemens Winkler (1838-1904) in Germania giunsero indipendentemente alla ossidazione con catalizzatori di platino dell'anidride solforosa (ottenuta "arrostando" le piriti o bruciando lo zolfo, che ormai, a partire dal 1900, arrivava puro dagli Stati Uniti, estratto dal sottosuolo col processo Frasch). Per ossidazione l'anidride solforosa si trasformava in anidride solforica che veniva assorbita in acido solforico concentrato. Il processo catalitico divenne efficiente dopo la pubblicazione, nel 1901, degli studi del tedesco Rudolf Knietsch (1854-1906) contenenti molte informazioni sulla catalisi, ma rimase marginale a causa dell'alto prezzo del platino e dal fatto che il catalizzatore poteva essere "avvelenato", reso inefficace, da elementi come l'arsenico, presenti come impurità nell'anidride solforosa. Il successo del processo catalitico divenne rapido a partire dal 1915 quando fu scoperto che, come catalizzatore al posto del platino, si poteva usare l'anidride vanadica e oggi tutto l'acido solforico nel mondo è prodotto col sistema catalitico.

Niente più torri di Glover e di Gay Lussac, niente più dipendenza dalla Sicilia o dal Cile. Del resto da tempo sono chiuse le miniere di zolfo della Sicilia, sono esauriti i giacimenti di salnitro cileno, si sono esauriti perfino i giacimenti sotterranei di zolfo estraibile col processo Frasch negli Stati Uniti, in Polonia e altrove, e lo zolfo viene ottenuto oggi dalla depurazione --- ancora l'ecologia --- del gas naturale e dei prodotti petroliferi, contenenti zolfo e come tali non utilizzabili direttamente perché inquinano l'atmosfera. Si parla tanto di "picchi" di crescita e declino di materie prime e di processi, ma qui rapidi aumenti, e poi "picchi" di produzione, seguiti da declino, si trovano per il processo delle camere di piombo, per lo zolfo siciliano, per il processo Leblanc, per il nitrato cileno, per lo zolfo Frasch, per il processo catalitico al platino. Dopo ogni picco, il mondo non torna indietro ma inventa qualcosa di nuovo o cerca qualche altra cosa --- e in genere finisce anche meno inquinato. Come si vede, molti dei problemi ambientali e di scarsità di materie prime, anche attuali, possono essere risolti, meglio che con le guerre, con la conoscenza, il coraggio e la fantasia