



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 41-51

FRANCO CALASCIBETTA* – GABRIELE FAVERO*
GIULIANO MORETTI*

L'elettrolisi: un'occasione per riflettere sulla Chimica, ma anche sulla storia, l'economia, l'ambiente

Abstract – We believe that an effective way to provide, at various levels, a correct image of Chemistry could be based on examples from the world around us, in which the procedures of the discipline, both theoretical and experimental, appear in all their interweaving with human activities. This may help to approach it without fear and without triumphalism. In the article in particular we discuss some significant electrolysis processes, highlighting their historical development and their implications from the point of view of production and the relationship with man and environment.

Riassunto – Pensiamo che partire da esempi tratti dal mondo che ci circonda, in cui le procedure della Chimica, sia teoriche che sperimentali, appaiano in tutto il loro intreccio con le attività umane, possa costituire un metodo efficace per fornire a vari livelli un'immagine della disciplina corretta. Ciò può aiutare ad avvicinarsi ad essa senza paure e senza trionfalismi. Nell'articolo in particolare si tratteranno alcuni significativi processi di elettrolisi, evidenziando il loro sviluppo storico e le loro implicazioni dal punto di vista produttivo e del rapporto con uomo e ambiente.

Introduzione

Come è noto, l'elettrolisi, il complesso di fenomeni che avvengono quando soluzioni di elettroliti o elettroliti allo stato fuso sono attraversati dalla corrente elettrica, può essere definita come un processo, grazie al quale l'energia elettrica, fornita da un generatore di corrente continua, rende possibile il verificarsi di reazioni chimiche non spontanee. Proprio per la possibilità che offre di produrre sostanze spesso molto difficili da ottenere per altra via, essa ha importantissime applicazioni tecniche e

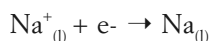
* Università degli studi di Roma «La Sapienza». E-mail: franco.calascibetta@uniroma1.it

industriali. Una riflessione su alcuni processi elettrolitici particolarmente diffusi, che rifletta anche sulle ricadute positive o negative che essi hanno sulla nostra vita e sull'ambiente che ci circonda, appare un'occasione da non trascurare per fornire un'immagine della natura fortemente interdisciplinare della Chimica.

Cenni sull'elettrolisi

Una trattazione usuale e certamente utile dell'elettrolisi parte spesso dalla descrizione di che cosa avverrebbe allorché in una cella contenente un elettrolita fuso, per esempio, cloruro di sodio (NaCl), venisse fatta passare corrente continua tra due elettrodi collegati ad una pila (Fig. 1).

Sotto l'azione del campo elettrico generato dagli elettrodi, gli ioni sodio con carica positiva migrano verso il catodo dove sono ridotti a sodio metallico



Contemporaneamente gli ioni cloruro migrano verso l'anodo, dove vengono ossidati a cloro elementare



La reazione chimica globale che avviene è la decomposizione del cloruro di sodio nei suoi elementi costituenti

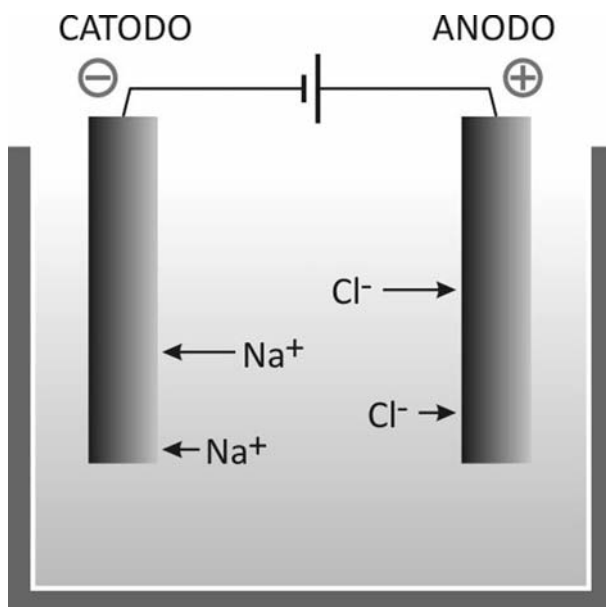
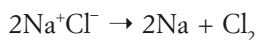


Fig. 1. Elettrolisi NaCl fuso.

I processi sopra scritti sono l'opposto rispetto a quella che è la natura chimica dei due elementi. Il sodio metallico non lo troviamo in natura, stante la sua forte tendenza ad ossidarsi divenendo ione sodio come analogamente non esiste naturalmente cloro elementare ma ione cloruro. È proprio tramite l'elettrolisi che questi due elementi possono essere preparati.

La cella Downs per la preparazione del sodio

La Figura 1 per altro non descrive affatto l'effettivo processo in cui l'elettrolisi di NaCl fuso viene industrialmente realizzata. Ciò avviene nella cosiddetta cella Downs schematizzata in Fig. 2.

L'analisi dello schema consente diverse interessanti annotazioni. Innanzi tutto è importante mettere in evidenza i diversi materiali utilizzati per i due elettrodi. Entrambi ovviamente sono conduttori; mentre però il catodo è costituito da ferro, per l'anodo si adopera la grafite. Questo sottolinea ulteriormente la reattività del cloro che impedisce l'uso di un qualsiasi metallo rispetto al quale l'alogeno appena formato fosse in grado di esercitare il suo forte potere ossidante. A ciò si ricollega quella sorta di cappa che convoglia il cloro gassoso verso l'esterno, impedendo il contatto col sodio formatosi al catodo. Se ciò non fosse i due elementi ottenuti tramite elettrolisi reagirebbero spontaneamente tra loro, in base alle loro intrinseche proprietà chimiche. Si può ancora notare come alle temperature in cui il processo è realizzato sia il cloruro di sodio che il sodio metallico sono liquidi. Essi però non sono miscibili tra loro, in quanto sostanze appartenenti a classi completamente diverse, essendo il primo un composto ionico ed il secondo un metallo. Il sodio, dotato di minore densità, viene quindi raccolto in un recipiente situato in alto sopra il cloruro di sodio fuso.

Abbiamo accennato alle alte temperature in cui il processo deve essere realizzato. Dobbiamo però ora precisare che mentre il cloruro di sodio fonde a 801 °C, la temperatura nella cella Downs è comunque più bassa, all'incirca intorno ai 600 °C. Questo è possibile perché in realtà il fuso non è costituito da NaCl puro ma da una miscela usualmente formata da due sali, cloruro di sodio e cloruro di calcio. La conducibilità elettrica del fuso aumenta e la temperatura di fusione si abbassa per formazione di un eutettico, senza avere la scarica degli ioni calcio per il loro minore potenziale standard di riduzione rispetto agli ioni sodio: $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ca}^{+2}/\text{Ca}) = -2.86 \text{ V}$.

Un po' di storia sulla produzione di sodio e di alluminio

La cella Downs prende il nome da James Cloyd Downs (1886-1957), il chimico americano che la ideò ottenendone il brevetto nel 1924. Questi all'epoca lavorava per una ditta, la Roessler & Hasslacher, più tardi assorbita dalla DuPont. La sua invenzione ebbe all'epoca importanza soprattutto per la preparazione di cianuro di sodio tramite un processo che partiva da sodio elementare, carbone ed ammoniaca,

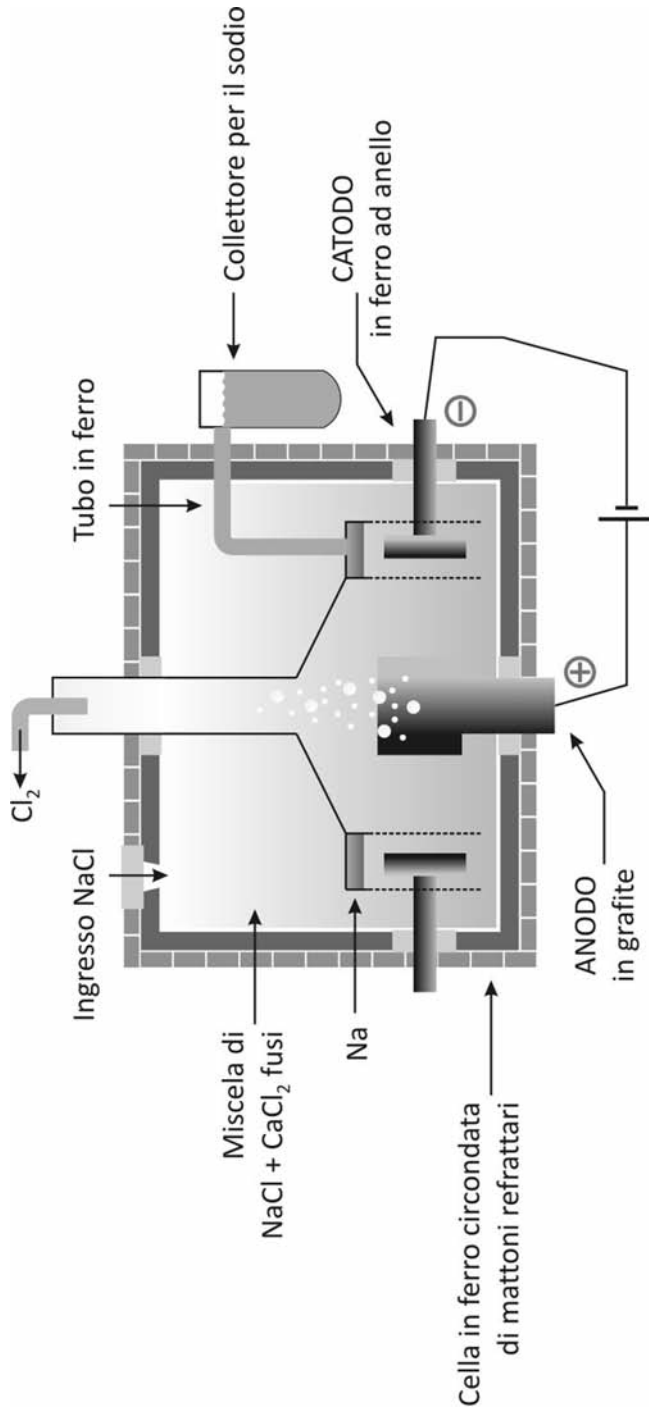


Fig. 2. Cella Downs.

passando per la sodio ammido NaNH_2 e la cianammide H_2NCN [2]. Il metodo di Downs andava a soppiantare dopo qualche decina di anni un altro processo per la produzione di sodio, brevettato anche questo da un chimico statunitense, Hamilton Young Castner (1858-1899). Costui era uno studente della Columbia University, che aveva però lasciato gli studi, senza raggiungere la laurea, per diventare libero professionista e consulente, acquistando rapidamente buona fama e reputazione per le sue qualità. Uno dei suoi primi successi fu proprio la messa a punto nel 1886 di un nuovo metodo per preparare il sodio e gli altri metalli alcalini. Al tempo in cui Castner propose il suo metodo, ottenere sodio industrialmente a buon mercato appariva in realtà importante soprattutto come mezzo per arrivare ad una buona, larga ed economicamente vantaggiosa produzione di alluminio [6].

In realtà, per quasi tutta la seconda metà del XIX secolo dal punto di vista industriale la produzione di sodio ed alluminio risultarono strettamente connesse.

Come è noto l'alluminio è uno degli elementi più abbondanti sulla Terra (presente all'incirca per l'8% in peso) ma si trova solo combinato in composti e non come metallo libero a causa della sua notevole tendenza ad ossidarsi ($E^\circ(\text{Al}^{+3}/\text{Al}) = -1.66 \text{ V}$). Il suo isolamento allo stato elementare si ebbe, dopo decenni di tentativi che coinvolsero molti chimici, solo grazie a Friedrich Wöhler (1800-1882) che nel 1827 ottenne alluminio come polvere, non esente da impurezze, mettendo a reagire potassio e cloruro di alluminio anidro. Lo stesso Wöhler riuscì diversi anni dopo nel 1845 ad ottenerne una massa maggiore e più pura sulla quale poté iniziare a determinare alcune delle proprietà del metallo, innanzi tutto la sua bassa densità [12]. Fu solo però nove anni più tardi, che un altro scienziato, il francese Henri Sainte-Claire Deville, (1818-1881), ripetendo il metodo di Wöhler, ottenne globuli voluminosi di alluminio [7]. Esso apparve bianco brillante, inalterabile all'aria, in grado di decomporre l'acqua allo stato di vapore, resistente all'acido nitrico e all'acido solfidrico, ma facilmente attaccato dall'acido cloridrico e dall'idrossido di potassio, con formazione di idrogeno.

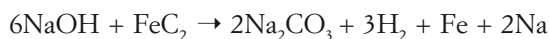
Sainte-Claire Deville realizzò immediatamente l'importanza della sua scoperta, come risulta dalle conclusioni dell'articolo che immediatamente pubblicò: «*Sarebbe estremamente utile che un metallo, bianco e inalterabile come l'argento, che non annerisce all'aria, che fonde a temperature relativamente basse, altamente malleabile e duttile, che presenta la particolare proprietà di avere una densità inferiore al vetro, possa essere prodotto con facilità. Se inoltre si considera che questo metallo si trova abbondantemente in natura, essendo presente nell'argilla, è auspicabile che esso possa divenire un giorno di uso comune*» [9].

A questo si dedicò Sainte-Claire Deville negli anni successivi. Egli, come detto, aveva inizialmente utilizzato, come già Wöhler, il potassio come riducente del cloruro di alluminio anidro. Il potassio però all'epoca costava 900 franchi al kilogrammo ed era inoltre piuttosto pericoloso da maneggiare, data la sua elevata reattività. Sainte-Claire Deville pensò che si sarebbe potuto utilizzare sodio al posto del potassio. Composti del sodio in natura sono abbondanti ma all'epoca il sodio elementare non

veniva preparato e il suo costo era quindi estremamente alto, circa 2000 franchi per kg. Le sue proprietà erano state per altro poco studiate. D'altro canto, date le due diverse masse atomiche, il sodio come reagente appariva più conveniente, se solo si fosse riusciti a prepararne maggiori quantità, visto che per ottenere 1 Kg di alluminio occorrevano circa 3.9 kg di potassio e solo 2.3 Kg di sodio. Saint Claire Deville quindi progettò una preparazione del sodio che per altro ricalcava quella già messa a punto molti anni prima da Louis-Jacques Thénard (1777-1857) e Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) [10]. Essa consisteva nella reazione ad alta temperatura di un miscuglio di carbone e carbonato di sodio, in un rapporto in peso uno a quattro, che generava sodio allo stato di vapore, condensato poi mediante un dispositivo di raffreddamento. Tramite questo metodo si ebbe comunque una notevole riduzione del costo al chilogrammo del sodio e ciò rese possibile a sua volta allo stesso Sainte-Claire Deville la realizzazione di una prima produzione dell'alluminio su scala industriale. Ciò aveva consentito negli anni dal 1854 al 1884 una riduzione di circa dieci volte del prezzo dell'alluminio [13].

Torniamo ora al 1886 ed all'entrata in scena di Hamilton Youg Castner e del suo innovativo brevetto. Lo scopo del chimico statunitense era appunto di abbassare ulteriormente i costi della produzione del sodio, per ottenere da esso alluminio ad un prezzo ancor più competitivo.

Egli era partito dall'osservazione che nel precedente metodo messo a punto da Sainte-Claire Deville, poiché il carbone a causa della sua minore densità galleggiava sul carbonato di sodio, la riduzione non risultava molto efficiente. Poiché invece carburo di ferro e soda caustica avevano all'incirca la stessa densità, il loro contatto era più efficace. Con questi due diversi reagenti Castner poteva condurre il processo in crogioli di acciaio a temperature meno elevate e questo comportava un riutilizzo dei crogioli stessi per molti cicli di lavorazione. L'equazione con cui descrisse il processo era la seguente [8]:



Grazie al metodo messo a punto Castner contava di abbassare moltissimo il prezzo del sodio e di ridurre ulteriormente quello dell'alluminio che sarebbe auspicabilmente finito per costare circa un dollaro al chilogrammo.

Trovando difficoltà nel reperire capitali per costruire un impianto negli Stati Uniti, Castner si trasferì in Inghilterra durante l'inverno del 1886-1887, e lì mise in funzione un piccolo impianto sperimentale per la produzione di sodio col suo metodo. La cosa inizialmente ebbe successo e poco dopo venne costituita la Aluminum Company, Ltd., ad Oldbury, nei pressi di Birmingham, con Castner consigliere delegato. Questi per due anni monopolizzò il mercato dell'alluminio portando il prezzo del metallo a 85 centesimi di dollaro al chilogrammo. Ma all'improvviso il processo perse valore e la fabbrica di Castner fu costretta ad una brusca chiusura [6] a causa dell'irrompere sulla scena di un altro metodo per la produzione di alluminio, brevettato da Charles Martin Hall, (1863-1914) uno scienziato dell'Ohio.

Il metodo elettrolitico Hall-Hérault per la preparazione dell'alluminio

Charles Martin Hall nel febbraio 1886 condusse un esperimento in cui effettuò l'elettrolisi dell'ossido di alluminio dopo averlo disciolto nella criolite (fluoruro di sodio e di alluminio) [3]¹.

Questo metodo ebbe rapidamente successo. Già due anni dopo grazie ad un gruppo di investitori, venne messo in funzione un impianto pilota a Pittsburgh. Fu fondata la Reduction Company che divenne in seguito la Aluminum Company of America e successivamente Alcoa, di cui Hall fu vicepresidente fino alla sua morte. Il metodo, con cui anche oggi l'alluminio viene preparato, è noto sotto il nome Hall-Hérault in quanto sempre nel 1886 venne proposto indipendentemente da uno scienziato francese Paul Louis Toussaint Héroult (1863-1914) ed i due (che per coincidenza nacquero e morirono nello stesso anno) finirono per condividere nei vari paesi del mondo la paternità del brevetto [5].

Lo schema dell'impianto è riportato in Fig. 3.

Su di esso sarebbe possibile svolgere dal punto di vista chimico considerazioni non molto diverse rispetto a quelle già fatte per la cella di Downs, che non ripetiamo per motivi di spazio

A prima vista sembrerebbe difficile sottovalutare l'importanza dell'alluminio o avere perplessità rispetto al suo utilizzo.

La produzione mondiale di questo metallo è stata nel 2013 di 51.4 milioni di tonnellate ed è stimata in ulteriore crescita negli anni a venire². Del resto molteplici sono i suoi utilizzi: in oggetti ed utensili in cucina e nella casa; per infissi e porte; in mezzi di trasporto aerei, marini e terrestri; come materiale da imballaggio; per linee elettriche al posto del rame etc. etc.

Eppure qualche aspetto su cui riflettere non manca³.

Innanzitutto la produzione di alluminio richiede grandi quantità di energia elettrica e termica, è in sostanza un settore «energy intensive»: ciò rappresenta un peso tanto più per un paese come il nostro, in cui i costi dell'energia sono elevati. È stato questo come noto il fattore più importante che ha portato alla crisi del polo Alcoa di Portovesme, in Sardegna, che era l'unico insediamento finalizzato a produrre alluminio in Italia.

Inoltre l'allumina che viene utilizzata nel processo Hall-Hérault deve essere pura e ciò richiede un trattamento del minerale, la bauxite, da cui essa viene ricavata.

¹ Anche in questo caso la formazione di un eutettico, come abbiamo già visto per la cella Downs, abbassa la temperatura di fusione della miscela ossido di alluminio-criolite rispetto all'ossido di alluminio puro. In realtà, per motivi pratici, sia nella cella Downs, sia in quella Hall-Hérault, la concentrazione nella miscela fusa non è esattamente uguale a quella eutettica.

² Il dato è ripreso dal sito <http://www.mps.it/NR/rdonlyres/760879DA-A54F-4810-989A-26C441CEB3DF/0/NEWfinaleAnalisinonferrosialluminioMAR2014.pdf>

³ Tralasciamo, tra le considerazioni svolte nel paragrafo, di soffermarci su un ulteriore aspetto, ancora controverso, di una possibile relazione tra la concentrazione di alluminio nelle acque potabili ed il morbo di Alzheimer [11].

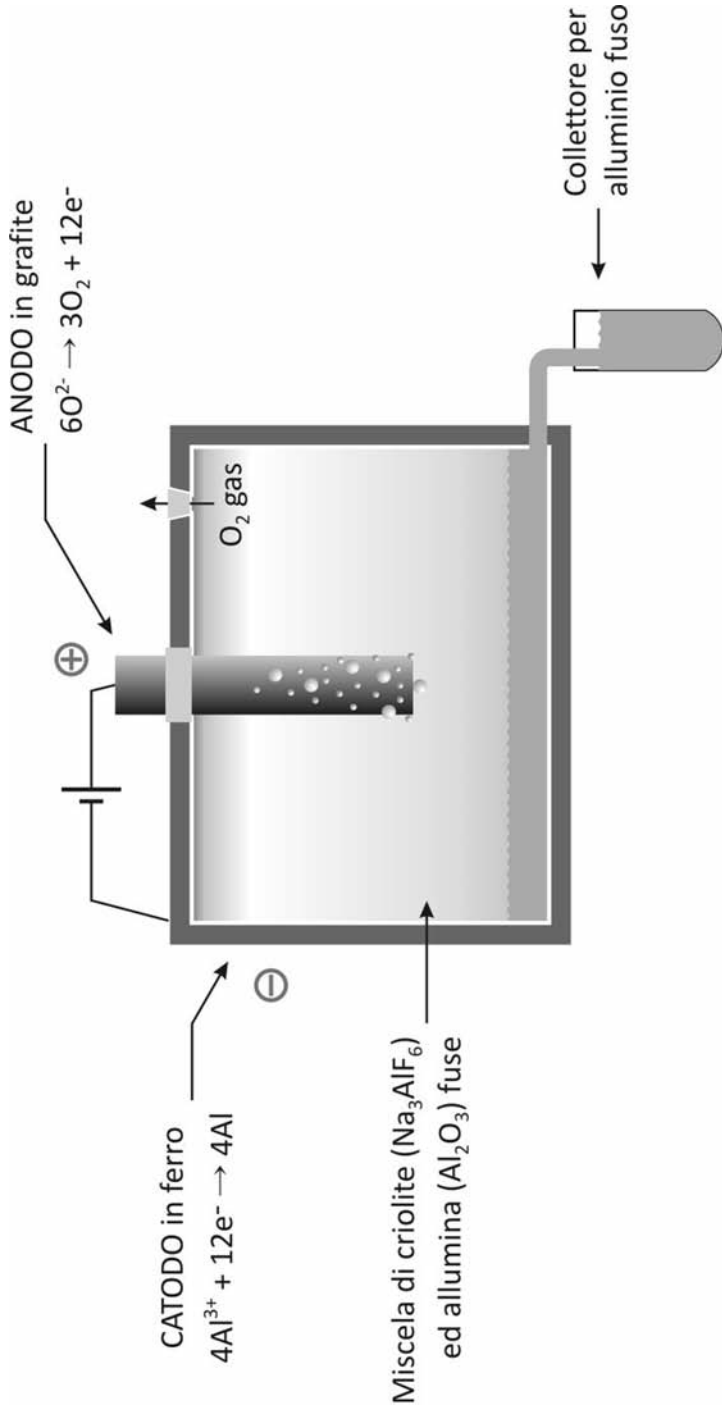


Fig. 3. La cella Hall-Héroult.

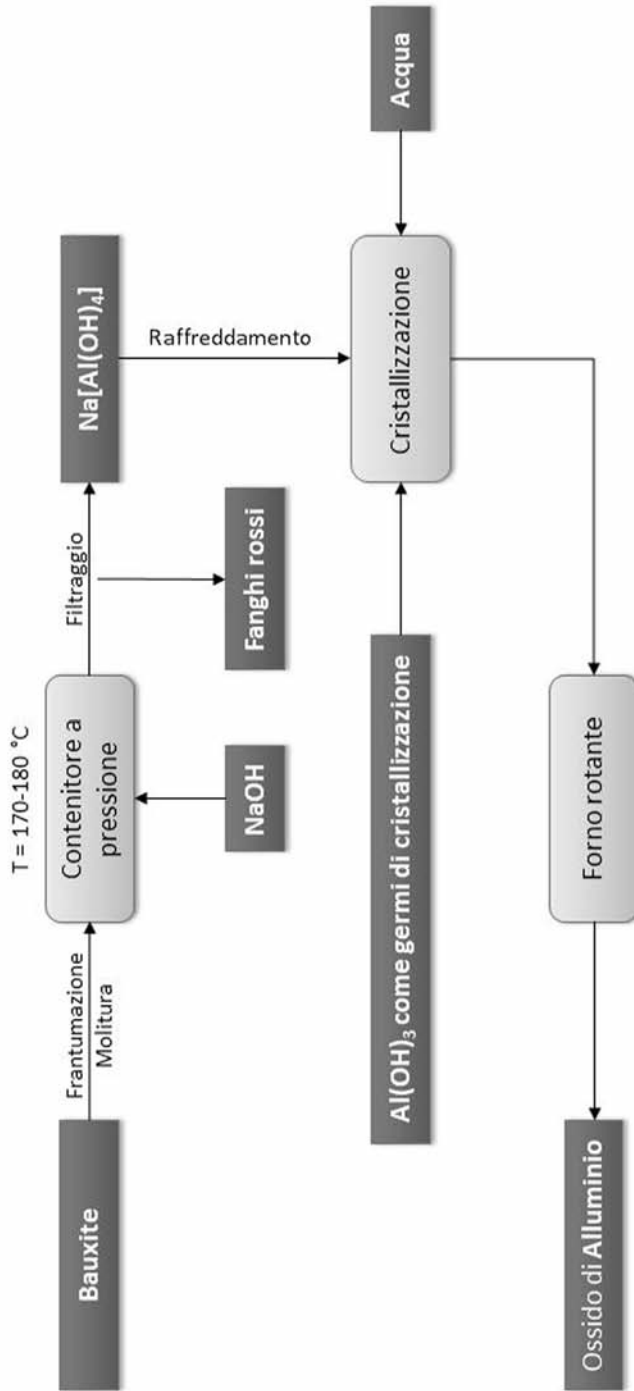


Fig. 4. Il processo Bayer.

La bauxite contiene infatti allumina in una percentuale che può variare dal 30 al 54% mentre la restante parte è formata principalmente da silice, ossidi di ferro e diossido di titanio. Lo schema del processo di purificazione utilizzato, noto come processo Bayer, è riportato in Fig. 4.

Il problema più grande che esso comporta è la formazione come prodotto collaterale dei cosiddetti fanghi rossi, una miscela di ossidi metallici (di ferro, di titanio, ecc.) che esce dal processo con una basicità assai elevata. I fanghi non possono essere smaltiti facilmente e di solito vengono conservati in vasche. Queste occupano vaste aree, su cui non è possibile né costruire né coltivare, nemmeno quando il fango si asciuga. Sono in corso ricerche volte ad esempio ad utilizzare tali fanghi, una volta neutralizzati e seccati, come materiale di riempimento per costruzioni [1].

Nel 2010 circa un milione di metri cubi di fango rosso da un impianto di allumina vicino Kolontár in Ungheria sono stati accidentalmente rilasciati nella campagna circostante contaminando una vasta area [4].

Conclusioni

Crediamo che dalla lettura di questo articolo possa comprendersi come nell'insegnamento o nella divulgazione della Chimica, a qualsiasi livello sia possibile dare di essa un'immagine più veritiera al di là di pregiudizi o di trionfalismi. Essa appare comunque imprescindibilmente inserita nelle attività umane ed in esse coinvolta oggi come ieri. Il suo ruolo non può essere definito né positivo né negativo, come del resto per qualsiasi altra disciplina, scientifica e non. La Chimica offre benefici e crea problemi, in un intreccio inevitabile che occorre volta per volta essere in grado di affrontare, pronti nel caso, alla luce di nuove informazioni e di nuove conoscenze, a modificare idee, scelte e decisioni prese in passato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chandra S., 1996. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, Delhi, 292-295.
- [2] Christianson S., 2011. *The Last Gasp. The Rise and Fall of the American Gas Chamber*, Oakland, CA.
- [3] Craig N.C., 1986. Charles Martin Hall - The young man, his mentor, and his metal. *Journal of Chemical Education*, 63, 557-559.
- [4] Enserink M., 2010. After red mud flood, scientists try to halt wave of fear and rumors. *Science*, 330, 432-433.
- [5] Kumar V., L. Milewski, 1987. Charles Martin Hall and the great aluminum revolution. *Journal of Chemical Education*, 64, 690-691.
- [6] Lord V. H., 1942. Hamilton Young Castner (1858-99) A forgotten pioneer of the aluminum industry. *Journal of Chemical Education*, 19, 353-356.
- [7] Morachevskii A.G., 2006. Henri Étienne Sainte-Claire Deville. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79, 1731-1735.

- [8] Richards J.W., 1896. *Aluminium: its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including its Alloys* (Third Edition), London, 203-207.
- [9] Sainte-Claire Deville H.É., 1854. De l'aluminium et ses combinaisons chimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1854, 38, 279-281.
- [10] Thenard L.J., J.L. Gay-Lussac, 1808. De plusieurs notes sur les métaux de la potasse et de la soude. *Annales de Chimie*, 66, 205-217.
- [11] Tomljenovic L., 2011. Aluminum and Alzheimer's disease: after a century of controversy, is there a plausible link?. *Journal of Alzheimer's Disease*, 23, 567-598.
- [12] Weeks M.E., 1932. The discovery of the elements. XII. Other elements isolated with the aid of potassium and sodium: beryllium, boron, silicon, and aluminum. *Journal of Chemical Education*, 9, 1386-1412.
- [13] Wisniak J., 2004. Henri Étienne Sainte-Claire Deville: a physician turned metallurgist. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 13, 117-128.