

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA GESTIONALE

TESI DI LAUREA DI PRIMO LIVELLO

“METALLI NON FERROSI”

RELATORI:

CH.MO PROF. MIRTO MOZZON

CH.MO PROF. RINO A. MICHELIN

LAUREANDO:

EMIL BIASIN

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

INDICE

SOMMARIO.....	7
INTRODUZIONE.....	8
CAPITOLO 1	
Alluminio.....	10
1.1.Cenni storici.....	10
1.2.Caratteristiche.....	11
1.3.Produzione.....	13
1.4.Leghe di alluminio.....	16
1.5.Applicazioni.....	16
CAPITOLO 2	
Rame.....	18
2.1.Cenni storici.....	18
2.2.Caratteristiche.....	19
2.3.Produzione.....	20
2.4.Applicazioni.....	23
2.5.Importanza biologica e effetti sull'ambiente.....	25
CAPITOLO 3	
Stagno.....	28
3.1.Cenni storici.....	28
3.2.Caratteristiche.....	28
3.3.Produzione.....	30
3.4.Applicazioni.....	30
3.5.Effetti sulla salute e sull'ambiente.....	31

CAPITOLO 4

Piombo.....	33
4.1.Cenni storici.....	33
4.2.Caratteristiche.....	33
4.3.Produzione.....	35
4.4.Applicazioni.....	35
4.5.Tossicità.....	37

CAPITOLO 5

Mercurio.....	39
5.1.Cenni storici.....	39
5.2.Caratteristiche.....	39
5.3.Produzione.....	41
5.4.Applicazioni.....	42
5.5.Tossicità.....	43

CAPITOLO 6

Zinco.....	45
6.1.Cenni storici.....	45
6.2.Caratteristiche.....	46
6.3.Produzione.....	47
6.4.Applicazioni.....	48
6.5.Importanza biologica.....	50

CAPITOLO 7

Nichel.....	53
7.1.Cenni storici.....	53
7.2.Caratteristiche.....	53
7.3.Produzione.....	55
7.4.Applicazioni.....	57

7.5.Importanza biologica e precauzioni.....	60
---	----

CAPITOLO 8

Titanio.....	61
8.1.Cenni storici.....	61
8.2.Caratteristiche.....	61
8.3.Produzione.....	63
8.4.Applicazioni.....	65

CAPITOLO 9

Magnesio.....	68
9.1.Cenni storici.....	68
9.2.Caratteristiche.....	68
9.3.Produzione.....	70
9.4.Applicazioni.....	71
9.5.Importanza biologica.....	72

CAPITOLO 10

Tungsteno.....	73
10.1.Cenni storici.....	73
10.2.Caratteristiche.....	73
10.3.Produzione.....	75
10.4.Applicazioni.....	76
10.5.Leghe di tungsteno.....	77

CAPITOLO 11

Cromo.....	79
11.1.Cenni storici.....	79
11.2.Caratteristiche.....	79
11.3.Produzione.....	81

11.4.Applicazioni.....	82
CONCLUSIONI.....	83
BIBLIOGRAFIA.....	84

SOMMARIO

Questa tesi si propone di illustrare in maniera generale la storia, le caratteristiche, la disponibilità, le tecniche di produzione e gli utilizzi di alcuni dei più importanti metalli non ferrosi dal punto di vista chimico, economico e, talvolta, biologico.

Dopo una breve introduzione del concetto di metallo non ferroso, nel primo capitolo verranno introdotti i principali punti salienti riguardanti l'alluminio, il metallo più importante nell'economia mondiale dopo il ferro, e le applicazioni di questo elemento.

Nel secondo capitolo sarà passato in rassegna un altro metallo molto conosciuto e usato: il rame, focalizzando l'attenzione sui principali processi di produzione adottati in campo metallurgico.

Nei capitoli successivi si analizzeranno altri metalli quali lo stagno (capitolo 3), il piombo (capitolo 4), il mercurio (capitolo 5), lo zinco (capitolo 6), il nichel (capitolo 7), il titanio (capitolo 8), il magnesio (capitolo 9), il tungsteno (capitolo 10) e il cromo (capitolo 11); e per ognuno verranno illustrati i punti rilevanti per conoscere le caratteristiche chimiche, fisiche e atomiche significative, oltre ai processi di estrazione e di produzione, i punti di forza e di debolezza, le possibili leghe metalliche, ed alcuni esempi di applicazioni industriali.

Inoltre, ogni capitolo inizia con un breve resoconto sulla scoperta e sull'uso storico dell'elemento preso in considerazione, in modo da avere una prima idea sul passato e, quindi, dell'utilizzo da parte dell'uomo del metallo; in più alcuni capitoli si concludono con delle indicazioni riguardanti la biologia e, pertanto, la possibile tossicità e gli effetti sull'uomo e sull'ambiente del metallo oggetto di analisi.

INTRODUZIONE

Si chiamano materiali metallici non ferrosi tutti i materiali che non contengono ferro, ma sono costituiti da altri metalli o da loro leghe.

Secondo la loro massa volumica i materiali non ferrosi possono essere distinti in:

- pesanti (massa volumica superiore a 5000 kg/m^3), rame, piombo, nichel, stagno, cromo, zinco;
- leggeri (massa volumica compresa tra i valori 5000 e 2000 kg/m^3), alluminio, titanio;
- ultraleggeri (massa volumica inferiore a 2000 kg/m^3), magnesio.

I metalli non ferrosi si trovano sulla Terra sotto forma di minerali grezzi nella crosta terrestre. Ad esempio, la bauxite è un minerale grezzo che contiene alluminio e altri elementi chimici, tra cui l'ossigeno. Altri minerali grezzi metallici sono: la blenda, da cui si ricava lo zinco; la galena, da cui si ricava il piombo; il cinabro, da cui si ricava il mercurio.

Alcuni metalli, come il rame, l'oro e l'argento, si trovano sulla Terra sotto forma di metalli puri.

Come i metalli ferrosi, anche quelli non ferrosi possono essere utilizzati allo stato puro o in lega con altri elementi.

In generale, i metalli non ferrosi sono estratti da diversi minerali e sono trasformati mediante processi di produzione il cui ciclo produttivo, pur essendo diverso da materiale a materiale, si articola sempre nelle seguenti fasi: estrazione, macinazione, depurazione, fusione ed elettrolisi.

Il costo della maggior parte dei materiali metallici non ferrosi è elevato, sia a causa dell'onerosità dei processi di produzione che spesso comportano l'impiego di grandi quantità di energia, sia per altre cause legate all'approvvigionamento del minerale e alle tensioni speculative che spesso lo accompagnano.

Ogni metallo non ferroso è dotato, in misura più o meno grande, di specifiche caratteristiche, le più significative delle quali sono:

- leggerezza;
- resistenza all'ossidazione e alla corrosione;
- alta conducibilità termica ed elettrica;
- elevata durezza;
- alto punto di fusione;
- spiccata malleabilità.

Per quanto riguarda l'area industriale, l'Unione Europea produce almeno 42 metalli non ferrosi, oltre a ferroleghe, carbonio e grafite, impiegati in varie applicazioni nel settore metallurgico, chimico, edile, dei trasporti e della produzione e trasmissione di energia elettrica. Ad esempio, il rame di elevata purezza è essenziale per la produzione e trasmissione di energia elettrica,

mentre quantità limitate di nichel o di metalli refrattari migliorano la resistenza alla corrosione o altre proprietà dell'acciaio.

Questi metalli vengono anche impiegati in settori ad alta tecnologia, in particolare nelle industrie della difesa, dell'informatica, dell'elettronica e delle telecomunicazioni.

La produzione di metalli non ferrosi si basa sull'impiego di un gran numero di materie prime primarie e secondarie. Le materie prime primarie si ricavano da minerali estratti dalle miniere, che vengono quindi trattati prima di essere sottoposti al processo metallurgico da cui si ottiene il metallo grezzo. Il trattamento dei minerali avviene di norma in prossimità delle miniere. Le materie prime secondarie sono invece rottami e residui raccolti localmente che possono essere sottoposti a pretrattamento per eliminare le sostanze di rivestimento.

In Europa i giacimenti di minerale che contengono metalli in concentrazioni redditizie si sono progressivamente esauriti e le fonti di approvvigionamento locale sono scarse. La maggior parte dei concentrati viene pertanto importata da varie fonti in tutto il mondo.

Il riciclo costituisce un'importante fonte di approvvigionamento di materie prime per un certo numero di metalli. Rame, alluminio, piombo, zinco, metalli preziosi e metalli refrattari, tra gli altri, possono essere recuperati dai rispettivi prodotti o residui e possono essere reinseriti nei processi di produzione senza perdite di qualità. Nel complesso, le materie prime secondarie hanno un'elevata incidenza sulla produzione, consentendo così di ridurre i consumi di materie prime e di energia.

La produzione di questo settore consiste in metallo raffinato o in semilavorati, ad esempio lingotti di colata in metallo o in lega di metallo o profilati lavorati ed estrusi, lamiere, fogli, nastri, barre ecc.

La struttura dell'industria varia a seconda dei metalli. Non esistono imprese che producano tutti i metalli non ferrosi, nonostante ve ne siano alcune a livello paneuropeo che producono diversi metalli, ad esempio rame, piombo, zinco, cadmio e altri.

In Europa le dimensioni delle imprese che producono metalli e leghe di metallo variano notevolmente, da poche imprese con più di 5000 dipendenti a un grande numero di imprese con 50-200 dipendenti. Esse sono detenute da gruppi metallurgici a livello paneuropeo o nazionale, holding industriali, società pubbliche autonome e società private.

Alcuni metalli sono essenziali come elementi in tracce, tuttavia a concentrazioni superiori presentano tossicità del metallo, degli ioni o dei composti, e molti sono inseriti in vari elenchi di materiali tossici. Piombo, cadmio e mercurio sono quelli che destano maggiori preoccupazioni.

CAPITOLO 1

Alluminio

L'alluminio è l'elemento chimico di numero atomico 13. Il suo simbolo è Al. Si tratta di un metallo duttile color argento. Non esiste in natura come elemento puro, si estrae principalmente dai minerali di bauxite ed è notevole la sua morbidezza, la sua leggerezza e la sua resistenza all'ossidazione, dovuta alla formazione di un sottilissimo strato di ossido che impedisce all'ossigeno di corrodere il metallo sottostante.

L'alluminio occupa per importanza il primo posto tra i metalli non ferrosi: viene usato in molte industrie per la fabbricazione di milioni di prodotti diversi ed è molto importante per l'economia mondiale. Componenti strutturali fatti in alluminio sono vitali per l'industria aerospaziale e molto importanti in altri campi dei trasporti e delle costruzioni nei quali leggerezza, durata e resistenza sono necessarie.

1.1.Cenni storici

L'alluminio è di gran lunga il più giovane tra i metalli di uso industriale, essendo stato prodotto per la prima volta su larga scala industriale poco più di 100 anni fa.

Il suo nome deriva da *Alum*, più tardi allume, un solfato di alluminio conosciuto ed utilizzato sin dall'antichità per la preparazione di tinture e medicinali.

La "scoperta" dell'Alluminio risale al 1807 quando il chimico inglese Sir Humphrey Davy (1778–1829) ipotizzò che l'"*alum*" fosse il sale di un metallo ancora sconosciuto a cui diede il nome di "*aluminium*", successivamente modificato in "*aluminium*". Il tentativo di Davy di ottenere l'alluminio attraverso un processo di elettrolisi di una soluzione di ossido di alluminio e potassa non diede, però, esiti positivi.

Solo nel 1825 il fisico danese Hans Christian Oersted riuscì a produrre alcune gocce di alluminio, tramite l'applicazione di una fonte di calore ad un amalgama di potassio e alluminio.

Le ricerche furono proseguite in Germania da un suo discepolo, Friedrich Wohler, che dimostrò molte delle proprietà del metallo, non ultima la sua leggerezza.

Fu proprio questa scoperta ad animare il mondo scientifico e ad attrarre maggiori fondi per la ricerca.

Nel 1854, il francese Henri Sainte-Claire Deville sviluppò un complesso processo termo-chimico che permetteva una limitata produzione industriale. Tuttavia il processo, diffuso in tutta Europa, era estremamente costoso e rendeva il metallo addirittura più caro dell'oro.

Nonostante i miglioramenti conseguiti nel tempo, il metodo usato fino ad allora non consentiva la produzione a carattere industriale.

Occorre arrivare al 1886 perché l'americano Charles Martin Hall e il giovane scienziato francese Paul Héroult, scoprissero contemporaneamente, seppur in modo indipendente, il primo processo di fusione elettrolitica per la produzione di alluminio metallico dall'allumina. Le casualità non finiscono qui: i due scienziati erano nati lo stesso anno, brevettarono insieme le loro scoperte e morirono lo stesso anno.

Il loro metodo consentì la produzione di elevati quantitativi di alluminio a basso costo dati anche gli enormi progressi avvenuti nella produzione di energia elettrica dovuti alle moderne dinamo.

Il metodo di Hall-Héroult, è ancora oggi il sistema utilizzato per la produzione di alluminio ed è stato migliorato dalle successive scoperte, quale quella dell'austriaco Karl Bayer, che nel 1888 brevettò la tecnica per l'estrazione dell'ossido di alluminio dalla bauxite.

La storia dell'alluminio, tuttavia, non finisce qui poiché ancora oggi continuano la ricerca e la scoperta di nuove applicazioni di questo metallo.

1.2. Caratteristiche

L'alluminio è uno degli elementi più diffusi sulla terra (8,3% in peso), secondo solo a ossigeno (45,5%) e silicio (25,7%).

In natura si trova sempre combinato con altri elementi; è presente in numerosi minerali. Dal punto di vista industriale questo metallo leggero (la sua densità è di 2,71 g/cm³) viene prodotto a partire dalla bauxite, roccia rosso bruno o giallo, diffusa soprattutto negli Stati Uniti, in Russia, Guyana, Ungheria, nei territori dell'ex Jugoslavia.

L'alluminio è un metallo leggero ma resistente, con un aspetto grigio argento a causa del leggero strato di ossidazione che si forma rapidamente quando è esposto all'aria e che previene la corrosione in quanto non solubile.

L'alluminio ha un peso specifico di circa un terzo dell'acciaio, o del rame; è malleabile, duttile e può essere lavorato facilmente; ha una eccellente resistenza alla corrosione e durata. Inoltre non è magnetico, non fa scintille, ed è il secondo metallo per malleabilità e sesto per duttilità.

Le proprietà salienti dell'alluminio sono:

- basso peso specifico, pari a circa un terzo di quello dell'acciaio o delle leghe di rame;
- alta conducibilità termica ed elettrica;
- elevata plasticità;
- eccellente duttilità e malleabilità;
- basso potere radiante;
- difficile saldabilità (per la formazione di allumina, per saldare l'alluminio occorre isolare il giunto di saldatura dall'ossigeno dell'aria attraverso particolari paste che producono gas ionizzanti o plasma).

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido
Punto di fusione	933,47 K (660,32 °C)
Punto di ebollizione	2 792 K (2 518,85 °C)
Volume molare	$9,99 \times 10^{-6}$ m ³ /mol
Entalpia di vaporizzazione	293,4 kJ/mol
Calore di fusione	10,79 kJ/mol
Tensione di vapore	$2,42 \times 10^{-5}$ Pa
Velocità del suono	5 100 m/s a 933 K
Elettronegatività	1,61
Calore specifico	896,9 J/(kg K)
Conducibilità elettrica	$37,7 \times 10^6$ /m Ω
Conducibilità termica	237 W/(m K)
Energia di prima ionizzazione	577,5 kJ/mol
Densità	2 700 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	26,981538 amu
Raggio atomico	125 pm
Raggio covalente	118 pm
Raggio di van der Waals	227 pm
Configurazione elettronica	[Ne]3s ² 3p ¹
e⁻ per livello energetico	2, 8, 3

Stati di ossidazione	3 (anfotero)
Struttura cristallina	cubica

1.3.Produzione

Leggero, resistente agli urti e alla corrosione, durevole, a-magnetico, eccellente conduttore termico ed elettrico e, principalmente, riciclabile al 100% e all'infinito sono alcune delle proprietà e caratteristiche che fanno dell'alluminio uno dei materiali più utilizzati in diversi settori industriali e del design.

Oggi è, infatti, impossibile pensare ad un mondo senza alluminio. Il suo impiego va dall'edilizia all'ingegneria aeronautica, dal microchip al veicolo spaziale, dalle tende alla veneziana all'automobile, dalle pennellature agli arredi, dalle linee elettriche esterne o interrate alla base filettata della lampadina, dalle protezioni alle linee telefoniche agli imballaggi, dalle lattine alle bombolette spray, alle pentole.

L'alluminio si può produrre a partire:

- dal minerale, la Bauxite
- dalla rifusione del metallo stesso, ovvero dal riciclo dei rottami di alluminio.

L'alluminio prodotto a partire dal minerale è detto alluminio primario, quello ottenuto dalla rifusione dei rottami di alluminio, riciclato o secondario.

Nonostante l'alluminio sia il 3° elemento chimico in ordine di abbondanza sulla crosta terrestre (8,1%), è molto raro in forma libera, per cui in passato era considerato un metallo prezioso, con un valore superiore a quello dell'oro. È quindi relativamente nuovo come metallo industriale e la sua produzione in quantità commerciali avviene da poco più di 200 anni.

Quando venne scoperto l'alluminio era estremamente difficile da separare dalle rocce di cui faceva parte, e poiché si trovava solo legato in qualche composto era l'elemento chimico più difficile da ottenere, nonostante fosse uno dei più abbondanti disponibili sulla Terra.

1.3.1.Estrazione

Come detto l'alluminio è presente in natura sotto forma di minerali e gemme. Il più importante e diffuso minerale per la produzione di alluminio metallico è la bauxite: un ossido-idrossido misto di alluminio, dalla composizione molto variabile a seconda dei giacimenti.

Può pertanto contenere Al_2O_3 40-60%, H_2O 12-30%, SiO_2 1-15%, Fe_2O_3 7÷30%, altri composti quali ossidi di titanio, vanadio, fosforo, o fluoruri.

La bauxite, minerale molto comune, si presenta sotto forma di argilla granulosa o rocciosa di vario colore (rosa, rossa, bruna, grigia). Il nome deriva da Les Baux, località francese sui Pirenei dove fu identificata per la prima volta. Si trova principalmente nelle aree tropicali e subtropicali, è di facile estrazione ed i giacimenti sono di solito a cielo aperto.

Per produrre 1t di alluminio primario sono necessarie 4t di bauxite (da cui si estraggono 2t di allumina), 0,5t di elettrodi e 14.000kWh di energia.

Più di cento 100 milioni di tonnellate di Bauxite sono estratte ogni anno; i maggiori depositi si trovano tipicamente nella zone equatoriali - la Bauxite è attualmente estratta in Australia, nell'America centrale e del sud (Giamaica, Brasile, Suriname, Venezuela, Guyana), Africa (Guinea), Asia (India e Cina), Russia, Kazakistan e Europa (Grecia).

Il materiale è principalmente estratto in miniere a cielo aperto, nello strato superiore del terreno (da 4 a 6 metri) e successivamente trasportato alle raffinerie di Allumina.

L'alluminio è un metallo reattivo e non può essere prodotto dalla bauxite tramite riduzione con carbonio, come avviene per il ferro, ma viene invece prodotto con un procedimento in due stadi:

1. Produzione di allumina Al_2O_3 dalla bauxite (processo Bayer);
2. Elettrolisi di allumina fusa in criolite (processo di Hall-Hérout).

1.3.2.Processo Bayer

Il processo Bayer è il metodo principale, e ad oggi maggiormente usato, per produrre allumina dalla bauxite. Prende il nome da Karl Bayer che lo inventò nel 1887.

La bauxite, però, contiene solamente il 30-54% di allumina (Al_2O_3) mentre la restante parte è formata principalmente da silice (ovvero biossido di silicio, SiO_2), ossidi di ferro e diossido di titanio.

Nel processo Bayer la bauxite viene lavata con una soluzione di idrossido di sodio, NaOH, a 175 °C (fase generalmente chiamata digestione). Questa operazione converte l'allumina in $Al(OH)_4^-$, secondo la reazione:



Gli altri componenti della bauxite non possono essere dissolti nel bagno idrossilico; vengono perciò filtrati e scartati quali impurità solide. La mistura di tali impurità solide viene gergalmente chiamata fango rosso e presenta non pochi problemi di smaltimento. Successivamente il bagno idrossilico viene raffreddato, consentendo all'idrossido di alluminio di precipitare sotto forma di solido bianco e vaporoso; tale fase è detta, per l'appunto, precipitazione.



Infine, l'idrossido di alluminio viene scaldato fino a 1050 °C, temperatura alla quale inizia la decomposizione chimica in allumina (fase di calcinazione), con rilascio di vapor d'acqua:



Gran parte dell'allumina prodotto mediante processo Bayer viene successivamente fusa per la produzione di alluminio.

1.3.3. Processo di Hall-Hérout

Il processo di Hall-Hérout è l'unico processo industriale utilizzato per la produzione dell'alluminio primario.

Esso fu messo a punto in maniera indipendente e simultanea nel 1886 dal chimico statunitense Charles Martin Hall e dal francese Paul Hérout.

Il processo consiste nella dissoluzione di allumina in un bagno di criolite fusa, con la formazione di un sale fuso che viene sottoposto a elettrolisi per ottenere alluminio, ma vediamo più nel dettaglio le fasi.

Si produce anzitutto criolite sintetica dalla reazione:

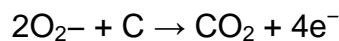


e si esegue la riduzione del metallo in una cella elettrolitica utilizzando come elettrolita una miscela di criolite 80% / allumina 10% più altri fondenti (fluoruro di calcio, carbonato di litio), necessari a causa dell'alto punto di fusione dell'allumina (oltre 2 000 °C). Grazie a questi additivi la miscela ha punto di fusione di circa 950÷980 °C, temperatura che può essere mantenuta dal calore generato dalla corrente elettrica per effetto joule durante il processo di elettrolisi. Durante il processo l'alluminio metallico, fuso, viene spillato dal fondo della cella elettrolitica (perché più denso della miscela di partenza) mentre dall'alto si introduce altra allumina da convertire.

Gli elettrodi usati nell'elettrolisi della bauxite sono entrambi di carbonio: la reazione al catodo è



Qui gli ioni di alluminio vengono ridotti, l'alluminio metallico affonda nella miscela fusa e può esser separato. All'anodo si ha invece l'ossidazione dell'elettrodo di carbonio per formare anidride carbonica:



all'anodo si ha pertanto il consumo di carbonio per l'elettrodo, che si trasforma in anidride carbonica.

Questo processo richiede, per una tonnellata di alluminio, 1,89 t di allumina, 0,07 t di criolite, 0,45 t di C per gli elettrodi e 11 500÷13 500 kWh di energia elettrica: il costo dell'energia è il fattore critico di tale processo.

Proprio a causa delle grandi quantità di energia, e le fabbriche di alluminio hanno normalmente una propria centrale elettrica nelle immediate vicinanze.

Nel 1888 Hall inaugurò il primo impianto per la produzione su larga scala dell'alluminio a Pittsburgh, il quale successivamente confluì nell'azienda Alcoa (un'azienda americana terza nel mondo come produttrice di alluminio).

1.4. Leghe di alluminio

Pochi elementi in natura si prestano a costituire un numero così elevato di leghe come l'alluminio. Per migliorare le caratteristiche meccaniche si aggiungono all'alluminio determinati quantitativi di elementi alliganti. Quando si combina con altri elementi, le caratteristiche di questo metallo, che allo stato puro è tenero e duttile, cambiano radicalmente. Basta un solo esempio: l'ossido di alluminio (Al_2O_3) o corindone (i cristalli trasparenti della migliore qualità sono più conosciuti come zaffiri e rubini), è la sostanza naturale più dura dopo il diamante, con durezza relativa 9 nella scala di Mohs. Per quanto riguarda le leghe metalliche formate dall'alluminio, le peculiarità in comune per tutte sono:

- Bassa temperatura di fusione (compresa tra i 510 ed i 650 °C)
- Basso peso specifico, compreso tra 2,66 e 2,85 g/cm³
- Elevatissima conducibilità elettrica e termica
- Contenuto di alluminio maggiore del 95%

Gran parte degli elementi metallici sono solubili nell'alluminio, tuttavia rame (Cu), silicio (Si), magnesio (Mg), zinco (Zn), manganese (Mn) sono i leganti utilizzati per l'alluminio a costituire le leghe madri; accanto ad essi si possono impiegare elementi che migliorano alcuni aspetti prestazionali delle leghe, conosciuti come correttivi.

Si trovano aggiunte, per scopi particolari, piccole percentuali di nichel, titanio, zirconio, cromo, bismuto, piombo, cadmio, scandio ed anche stagno e ferro, quest'ultimo peraltro sempre presente come impurezza. Quando gli elementi sopra menzionati vengono aggiunti all'alluminio di base da soli si hanno leghe binarie, quando aggiunti a due a due o a tre a tre si hanno rispettivamente leghe ternarie o leghe quaternarie. Ogni elemento possiede il suo particolare effetto, per esempio:

- Silicio: migliora la colabilità e riduce il coefficiente di dilatazione;
- Magnesio: aumenta la resistenza alla corrosione in ambiente alcalino e in mare;
- Manganese: aumenta la resistenza meccanica e alla corrosione;
- Rame: accresce la resistenza meccanica, soprattutto a caldo;
- Zinco: soprattutto se associato al magnesio, conferisce un'elevata resistenza meccanica.

1.5. Applicazioni

Che venga misurato in termini di quantità o di valore, l'uso dell'alluminio oltrepassa quello di tutti gli altri metalli ad eccezione del ferro, ed è importante praticamente in tutti i segmenti dell'economia mondiale.

Le sue leghe vengono utilizzate anche in campo aeronautico e aerospaziale. Quando l'alluminio viene fatto evaporare nel vuoto forma un rivestimento che

riflette sia la luce visibile che il calore radiante. Questi rivestimenti formano un sottile strato protettivo di ossido di alluminio che non si deteriora come fanno i rivestimenti di argento. L'alluminio viene usato anche come rivestimento per gli specchi dei telescopi.

Alcuni dei molti campi in cui viene usato l'alluminio sono:

- Trasporti (in quasi ogni tipo di mezzo di trasporto)
- Imballaggio (lattine, pellicola d'alluminio, ecc.)
- Costruzioni (finestre, porte, strutture per facciate continue, rivestimenti metallici, in lamiera sciolata alla pressopiegatrice ecc.)
- Beni di consumo durevoli (elettrodomestici, attrezzi da cucina, ecc.)
- Linee elettriche
- Macchinari
- Ottiche, quali cannocchiali e binocoli portatili
- Armi da sparo e parti di esse. Fusti, carcasse, telai, componenti di scatto, mira, calciature, basi e anelli per sistemi di puntamento e mira, ecc. Utilizzato ove possibile per il peso ridotto e la resistenza agli agenti atmosferici, oggi è in parte soppiantato da materiali plastici e compositi
- Bossoli e proiettili per munizioni. Poco utilizzati e diffusi.

Il suo ossido, l'allumina, si trova in natura sotto forma di corindone, smeriglio, rubino e zaffiro ed è usato nella produzione del vetro. Rubini e zaffiri sintetici sono usati nei laser per la produzione di luce coerente.

CAPITOLO 2

Rame

Il rame è l'elemento chimico di numero atomico 29. Il suo simbolo è Cu, che deriva dal nome "cuprum" datogli da Plinio il Vecchio in epoca romana.

Il rame è un metallo rosato o rossastro, di conducibilità elettrica e termica elevatissime, superate solo da quelle dell'argento; è molto resistente alla corrosione (per via di una patina aderente che si forma spontaneamente sulla superficie, prima di colore bruno e poi di colore verde o verde-azzurro) e non è magnetico.

Con ogni probabilità il rame è il metallo che l'umanità usa da più tempo: sono stati ritrovati oggetti in rame datati 8700 a.C.

2.1.Cenni storici

Il rame era già noto ad alcune delle più antiche civiltà di cui abbiamo testimonianze, la storia del suo impiego si stima vecchia di almeno 10.000 anni.

Un pendente in rame nativo datato attorno al 9500 a.C. è stato trovato in una grotta dei monti Zagros, in Iraq. In Turchia sono stati ritrovati altri oggetti in rame risalenti al 7000 a.C. Segni di attività del raffinamento del rame a partire dai suoi ossidi minerali (la malachite e l'azzurrite) risalgono al 5000 a.C., mille anni prima di quelli relativi all'uso dell'oro.

Manufatti in rame e bronzo di origine sumera sono stati trovati in siti di città risalenti al 3000 a.C. ed alla stessa epoca risalgono pezzi prodotti con lega di rame e stagno dagli antichi egizi. Una piramide ospita un sistema di tubi di scarico in lega di rame vecchia di circa 5000 anni. Al museo Statale di Berlino si può vedere il primo tubo di rame per l'acqua risalente al 2750 a.C. L'uso del rame nella Cina antica risale al 2000 a.C., la cui produzione di bronzo raggiunge l'eccellenza attorno al 1200 a.C.

In Europa, l'uso del rame è confermato dal ritrovamento dell'*uomo del Similaun* (noto anche come *Ötzi*), il fossile di un uomo risalente al 3200 a.C. rinvenuto sulle Alpi, la cui ascia ha una punta costituita da rame puro al 99,7%. L'elevato tenore di arsenico trovato nei suoi capelli fa presumere che tra le attività dell'uomo rientrasse anche quella di produrre il rame. Verso la fine del III millennio a.C., a Saint-Véran (Francia) era nota la tecnica per staccare un pezzo del minerale, batterlo e scaldarlo presso una miniera di rame ad un'altitudine di 2500 metri. I reperti storici recuperati, risalenti ad una fase avanzata dell'Età del bronzo (inizio II millennio a.C.), comprendono ugelli in ceramica e strutture in pietra a secco, interpretabili come un forno metallurgico preistorico.

L'uso del bronzo, lega di rame e stagno, è stato talmente diffuso nella storia da dare il nome ad uno stadio dell'evoluzione della civiltà umana: l'età del bronzo. Il periodo di transizione tra il precedente neolitico e l'età del bronzo è chiamato

calcolitico ed è contraddistinto dalla presenza di utensili in pietra ed utensili in rame.

L'ottone, una lega di rame e zinco, era già noto agli antichi greci e fu ampiamente utilizzato dai romani.

2.2.Caratteristiche

Il rame è facilmente lavorabile, estremamente duttile e malleabile, ma non è idoneo a lavorazioni con asportazione di truciolo, perché ha una consistenza piuttosto pastosa; può essere facilmente riciclato e i suoi rottami hanno un alto valore di recupero; si combina con altri metalli a formare numerose leghe metalliche (si calcola che se ne usino almeno 400), le più comuni sono il bronzo e l'ottone, rispettivamente con lo stagno e lo zinco; tra le altre, anche i cupronichel e i cuprallumini (detti anche bronzi all'alluminio). I suoi impieghi possono essere per motori elettrici, rubinetti in ottone e per campane di bronzo. Inoltre il rame è batteriostatico, cioè combatte la proliferazione dei batteri sulla sua superficie.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	Solido
Punto di fusione	1357,6 K (1084,6 °C)
Punto di ebollizione	2840 K (2567,2 °C)
Volume molare	$7,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	300,3 kJ/mol
Calore di fusione	13,05 kJ/mol
Tensione di vapore	0,0505 Pa a 1358 K
Velocità del suono	3570 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,9 (Scala di Pauling)
Calore specifico	385 J/(kg·K)
Conducibilità elettrica	$59,6 \times 10^6 \text{ S/m}$
Conducibilità termica	390 W/(m·K)
Energia di prima ionizzazione	745,5 kJ/mol

Densità	8920 kg/m ³
----------------	------------------------

Proprietà atomiche

Peso atomico	63,546 uma
Raggio atomico	135 (145) pm
Raggio covalente	138 pm
Raggio di van der Waals	140 pm
Configurazione elettronica	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰
e⁻ per livello energetico	2, 8, 18, 1
Stati di ossidazione	+1, +2 , +3, +4 (debolmente basico)
Struttura cristallina	cubica a facce centrate

2.3. Produzione

Si distinguono due livelli di produzione del rame:

- rame primario;
- rame raffinato.

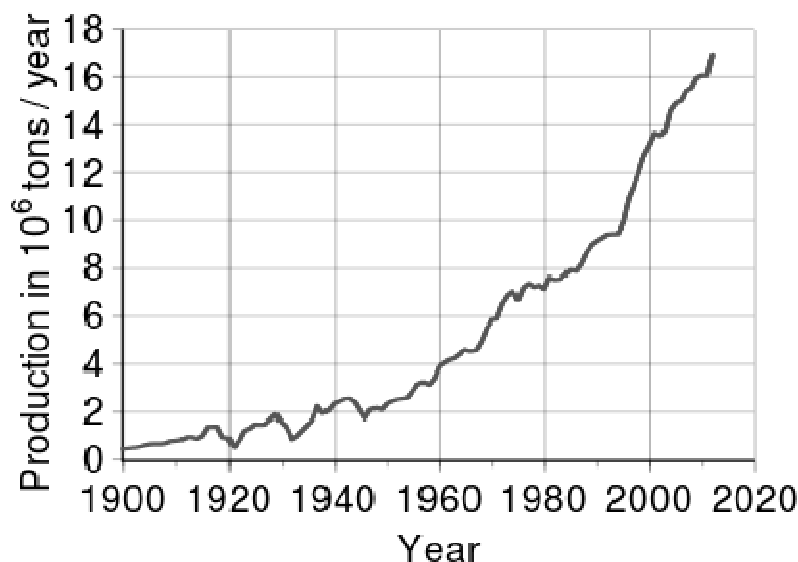
Il rame primario (detto anche minerario) è il contenuto di rame estratto dalle miniere, che può essere raffinato in loco oppure spedito alle raffinerie sotto forma di concentrati. Il rame raffinato è invece il prodotto della raffinazione, generalmente elettrolitica, non solo di quello primario proveniente dalla miniera, ma anche di quello ottenuto dal riciclo di rottami. Si calcola che il 17 % in media della produzione di raffinato derivi da rottami. Si noti che una parte notevole dei rottami di rame e delle sue leghe viene utilizzato direttamente in fonderia, senza necessità di passare attraverso cicli di raffinazione.

La quantità di rottame disponibile dipende dal consumo di rame di 2-3 decenni prima: questa è infatti la durata media della vita utile di un manufatto in rame. Il rottame può essere di due tipi:

- *di primo tipo o di recupero*, quando proviene dallo smantellamento e demolizione di manufatti al termine della loro vita utile (es.: linee di contatto ferroviarie, impianti elettrici, tubazioni, avvolgimenti di motori, monete, ecc...);
- *di secondo tipo o di produzione*, quando proviene da sfridi e ritagli dal ciclo di produzione dei semilavorati e nelle lavorazioni a valle dei semilavorati stessi (es.: asportazione di truciolo per rubinetteria e valvolame, tranciatura del nastro per le monete, ecc...).

Le statistiche pongono in evidenza la crescente produzione mineraria e di rame raffinato degli ultimi anni:

Anno	Produzione mineraria	Produzione rame raffinato
2006	14,990	17,291
2007	15,485	17,933
2008	15,527	18,239
2009	15,906	18,270
2010	16,024	19,003
2011	16,019	19,651

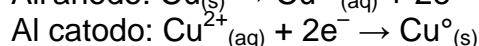
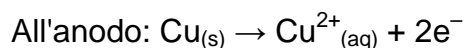


Andamento della produzione mondiale del rame a partire dal 1900 (in milioni di tonnellate all'anno).

2.3.1. Raffinazione elettrolitica

La raffinazione elettrolitica del rame viene svolta in una cella elettrolitica in cui l'anodo è costituito dal rame da purificare mentre il catodo è costituito inizialmente da una sottile lastra di rame puro, sulla quale si va a depositare durante il processo altro rame puro proveniente dall'anodo. Gli elettrodi sono immersi in una soluzione elettrolitica acquosa contenente acido solforico (H₂SO₄) e solfato di rame (CuSO₄).

All'anodo avviene la dissoluzione del rame metallico (Cu_(s)) in ioni rameici (Cu²⁺_(aq)), mentre al catodo avviene la riduzione degli ioni rameici a rame metallico puro (Cu⁰_(s)). Dunque nella cella avvengono le seguenti semireazioni:

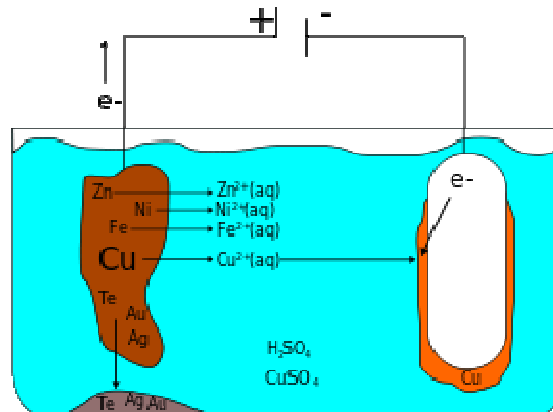


Durante la dissoluzione del rame, le impurezze costituite da metalli meno nobili (tra cui arsenico, bismuto e nichel) restano in soluzione, mentre quelle costituite da metalli più nobili (tra cui oro, argento e platino) precipitano in corrispondenza dell'anodo formando i cosiddetti "fanghi anodici".

Per il funzionamento della cella è necessaria una differenza di potenziale elettrico di pochi decimi di volt (circa 0,25 V); tale valore così basso è dovuto al fatto che il potenziale standard di riduzione dei due elettrodi è pressoché uguale, essendo entrambi costituiti principalmente da rame; quindi la differenza di potenziale richiesta serve solo a vincere la sovratensione di concentrazione (dovuta alla differenza di concentrazione di specie elettroattiva nelle due semicelle) e le cadute ohmiche (associate alla resistenza elettrica della soluzione). Si ha in particolare un consumo di energia elettrica pari a circa 0,25 kWh per chilogrammo di rame prodotto.

I catodi ottenuti sono costituiti da rame con purezza maggiore del 99,99%, in genere in lastre di 96x95x1 cm, dal peso di circa 100 kg. Il rame elettrolitico così ottenuto non è ancora pronto per essere lavorato direttamente; deve infatti

essere rifuso per farne billette, placche o vergelle, da cui si ottengono per lavorazione plastica i vari semilavorati (come fili, tubi, barre, nastri o lastre).



Schema di funzionamento di una cella per la raffinazione elettrolitica del rame (a sinistra: l'anodo di rame da raffinare e i fanghi anodici; a destra: il catodo in rame puro).

2.4.Applicazioni

Per le sue doti il rame è diffuso nell'impiantistica idrotermosanitaria, nella rubinetteria, nelle attrezzature per la nautica, nell'elettrotecnica e nell'elettronica, in lattoneria e in architettura, nella monetazione, nell'artigianato e nell'oggettistica, nei trasporti, in edilizia e in molti altri settori.

Gli usi più comuni sono:

- Fili e cavi elettrici, negli avvolgimenti di elettromagneti, motori elettrici e relè elettromeccanici;
- Tubature per il trasporto dell'acqua potabile (DM 174 del 2004, del Ministero della Salute), gas, combustibili liquidi, fluidi refrigeranti, gas medicali, ecc.; tubature per gli scambiatori di calore
- Lastre e nastri per l'edilizia nella produzione di elementi per tetti e facciate, gronde, scossaline, pluviali.
- Maniglie, pomelli e altre finiture di arredamento;
- Scultura: la Statua della Libertà, per esempio, contiene 62000 libbre, pari a circa 28,1 tonnellate di rame;
- Supporto pittorico, come nel dipinto ad olio *San Francesco di Paola* del Moretto;
- Nelle macchine a vapore;
- Parti di interruttori e collettori di corrente elettrica;
- Valvole termoioniche tubi a raggi catodici e i magnetron dei forni a microonde;
- Guide d'onda per apparati radio e radar a microonde;
- In leghe per il conio di monete;
- In cucina, per fare padelle e altre pentole;
- Buona parte delle posate da tavola (coltelli, forchette, cucchiai) contiene una percentuale di rame;

- L'argenteria Sterling, se deve poter essere usata a tavola, deve contenere una piccola percentuale di rame;
- Come parte di ceramiche, e in forma di sali per colorare il vetro;
- Strumenti musicali, soprattutto ottoni;
- Negli ospedali come superficie batteriostatica;
- Sulla parti esterne sommerse delle navi per evitare che mitili e molluschi marini vi aderiscano;
- I suoi composti, come la soluzione di Fehling, hanno importanti usi in chimica;
- Il verderame (solfato di rame(II)) si usa come fungicida in agricoltura e per depurare l'acqua;
- L'aggiunta di rame nell'acciaio, fino allo 0,6%, ne aumenta la resistenza alla corrosione atmosferica.
- Dissipatori per componenti elettronici.

Il rame, puro e ridotto in fili, trova la sua maggiore applicazione per la produzione e l'utilizzo dell'energia elettrica (ma non per il trasporto: i cavi sospesi degli elettrodotti a media ed alta tensione non sono di rame ma di alluminio, per via del minor peso specifico di questo metallo; il compito di sostegno del cavo è affidato a una fune d'acciaio che ne costituisce l'anima) e nella manifattura dei circuiti stampati per elettronica.

In architettura il rame è impiegato per eseguire tetti e coperture, gronde, scossaline, pluviali ed altri elementi di lattoneria. Questo metallo è apprezzato per il suo colore, che cambia nel tempo se esposto agli agenti atmosferici: prima imbrunisce, fino a diventare marrone scuro, poi con l'ossidazione diventa gradualmente verde.

I tubi di rame vengono usati per trasportare acqua potabile, gas combustibili, gas medicali, acqua per il riscaldamento e fluidi per condizionamento e refrigerazione; infatti il rame è impermeabile ai gas, è facilmente piegabile, resiste alla corrosione e non invecchia se esposto alla radiazione solare. Grazie alla sua eccellente conduttività termica è uno dei materiali che rende più efficiente lo scambio di calore: per questo lo si utilizza negli scambiatori di calore, nei pannelli solari e nei pannelli radianti a parete e a pavimento.

Il rame è molto usato dagli artigiani, dagli artisti e dai designer per il suo colore e la sua facile lavorabilità che lo rendono adatto per molti usi ornamentali: si può facilmente ricavarne piastre, cornici, medaglie e oggetti da arredamento.

Il rame è usato per coniare monete fin dall'antichità: già Servo Tullio (IV secolo a.C.) ordinò di coniare monete di rame, le "pecuniae". Al giorno d'oggi le monete da 10, 20 e 50 centesimi e da 1 e 2 euro sono in lega di rame, mentre quelle da 1, 2 e 5 centesimi sono semplicemente di acciaio ramato esternamente.

Un'automobile può contenere, a seconda del modello, dai 15 ai 28 kg di rame, che si trovano soprattutto nei cavi e nelle apparecchiature elettriche.

Il rame, insieme ad alluminio e zinco, viene utilizzato anche in applicazioni tecnologicamente avanzate, come per esempio nelle leghe a memoria di forma, che assumono due forme diverse a seconda se sono al di sopra o al di sotto di una certa temperatura. Un'altra applicazione particolare è nel campo della superconduzione; nei materiali superconduttori ad alta temperatura la superconduzione è spesso dovuta all'esistenza di piani atomici paralleli di rame e ossigeno.

2.5.Importanza biologica e effetti sull'ambiente

Il rame, anche se presente in tracce, è un metallo essenziale per la crescita e lo sviluppo del corpo umano. Gioca un ruolo importante all'interno del metabolismo: dalla normale attività del cervello, del sistema nervoso e cardiovascolare al trasporto del ferro e alla protezione delle cellule contro l'ossidazione. C'è bisogno del rame anche per rafforzare le ossa e assicurare il funzionamento del sistema immunitario.

Il rame si trova negli enzimi, che sono quelle proteine che aumentano la velocità di reazione delle reazioni chimiche all'interno delle cellule. Sono circa una trentina gli enzimi (ed i co-enzimi che sono altre proteine che aiutano gli enzimi) contenenti rame.

Il rame, una volta assunto attraverso il cibo e l'acqua, viene assorbito dallo stomaco e dal primo tratto dell'intestino; da qua passa nel sangue, legandosi ad una proteina, la *ceruloplasmina* e quindi portato verso il fegato e da qui distribuito ai vari organi. Si noti che il fegato (il "laboratorio chimico" del corpo umano) ha una delle maggiori concentrazioni di rame del corpo umano; oltretutto proprio il fegato svolge la funzione di regolare il contenuto di rame nel corpo umano attraverso un processo chiamato omeostasi.

Il rame si trova un po' ovunque nel corpo. Il rame è richiesto per la formazione e il mantenimento della mielina, lo strato protettivo che copre i neuroni; enzimi a base di rame intervengono nella sintesi dei neurotrasmettitori, i messaggeri chimici che permettono le comunicazioni attraverso le cellule nervose.

Il rame attraverso la superossido dismutasi, combatte l'ossidazione cellulare, aiutando a neutralizzare i radicali liberi che altrimenti causerebbero danni alle cellule stesse.

Le manifestazioni principali di una grave carenza di rame nell'uomo sono a livello del sistema emopoietico con la comparsa di anemia, variabilmente associata a leucopenia e piastrinopenia e a livello del sistema nervoso, con la comparsa di una grave alterazione del midollo spinale (prevalente a livello dei cordoni posteriori e fasci piramidali) e dei nervi periferici: mieloneuropatia.

Il rame è importante anche per la pelle e lo scheletro. Infatti attraverso l'enzima tirosinasi catalizza la formazione della melanina e attraverso la lisil ossidasi ha un ruolo importante nella formazione del collagene, proteina pressoché ubiquitaria nel nostro organismo: da qui alterazioni a carico dello scheletro, cutanee ecc. Alcune ricerche evidenziano che fratture, anomalie scheletriche e osteoporosi sono più frequenti se vi è carenza di rame.

Il rame è coinvolto nella funzionalità del sistema immunitario. La carenza di rame ha notevoli ripercussioni su certi tipi di cellule, come i macrofagi e i neutrofili. La funzionalità del sistema immunitario è stata studiata in bambini carenti di rame, prima e dopo la cura. È stato rilevato che la attività dei fagociti (cellule che inglobano materiale estraneo) è aumentata dopo l'assimilazione di rame. Oltre che per il collagene, la lisil ossidasi entra in gioco anche per l'elastina ed entrambe le proteine sono importanti per il cuore e i vasi sanguigni. Tra gli effetti collaterali dovuti alla carenza di rame si registrano anche l'ingrossamento cardiaco, le arterie con muscolatura liscia degenerata e *aneurismi* alle arterie ventricolari e coronariche.

Il rame influenza anche il metabolismo del colesterolo: adulti sottoposti ad una dieta povera di rame hanno registrato un aumento dei livelli del colesterolo LDL (Low Density Lipoprotein quello 'cattivo') e una diminuzione del colesterolo HDL (High density Lipoprotein quello 'buono'). Basse assunzioni di rame influenzano negativamente il corretto metabolismo del glucosio e la pressione sanguigna. Il rame è necessario anche durante la gravidanza. Il feto dipende completamente dalla madre per il suo fabbisogno di rame. Il feto accumula rame alla velocità di 0,05 mg/giorno (soprattutto nell'ultimo trimestre) e alla nascita ha mediamente 15 mg di rame, di cui più della metà immagazzinata nel fegato. Queste riserve sono importanti nella *primissima infanzia*, quando l'assunzione di rame è relativamente bassa. Gran parte del restante rame si trova nel cervello.

Per i neonati, il rame si trova nel latte materno. La concentrazione media di rame nel latte materno è 0,32 mg/litro; sebbene questa concentrazione sia più bassa rispetto al latte artificiale, il rame del latte materno viene assorbito meglio essendo maggiormente biodisponibile. A dimostrazione dell'importanza del rame, il latte artificiale per i neonati prematuri arriva a contenere fino a 1-2 mg/litro: questo è necessario poiché hanno avuto meno tempo per accumulare rame durante la gestazione.

Si noti che non esistono malattie professionali legate al rame. Esistono invece solo due malattie genetiche, la malattia di Wilson e la sindrome di Menkes. La prima è dovuta ad un difetto nel gene della ATPasi che interviene nel trasporto e nell'escrezione biliare del rame attraverso l'incorporazione nella ceruloplasmina; di conseguenza il metallo si accumula in organi quali il cervello, l'occhio, il rene e il fegato. Il morbo di Menkes invece rappresenta l'incapacità del rame di essere assorbito dall'intestino, provocando una forte carenza all'interno del corpo.

Ecco in sintesi la funzione di alcuni enzimi in cui è presente il rame:

- *Diammina-ossidasi*: inattiva l'istidina rilasciata durante le reazioni allergiche e le poliammine coinvolte nella proliferazione cellulare.
- *Monoamina-ossidasi*: è importante per la degradazione della serotonina e per catecolammine come la epinefrina, la norepinefrina e la dopamina.
- *Lisil-ossidasi*: usa la lisina e l'idrossilisina che si trovano nel collagene e nell'elastina per produrre le reticolazioni necessarie per lo sviluppo dei tessuti connettivi delle ossa, denti, pelle, polmoni e sistema vascolare.
- *Ferrossidasi*: sono gli enzimi che si trovano nel plasma, con la funzione di ossidare gli ioni ferrosi e facilitare il legame del ferro alla transferrina (la molecola che lega e trasporta il ferro). Tra questi ricordiamo:
- *Ceruloplasmina*: chiamata anche ferrossidasi I, è il principale enzima a base rame che si trova nel sangue; possiede anche funzioni antiossidanti, prevenendo il danneggiamento dei tessuti associato alla ossidazione degli ioni ferrosi. Si stima che la frazione di ceruloplasmina nel sangue vari dal 60 al 90%. La ceruloplasmina aiuta a regolare l'efflusso del ferro immagazzinato dai tessuti ai siti di produzione dell'emoglobina.
- *Ferrossidasi II*: anch'essa catalizza l'ossidazione del ferro(2+).
- *Citocromo-C-ossidasi*: presente nei mitocondri, catalizza la riduzione dell'ossigeno ad acqua, permettendo la sintesi dell'adenosin trifosfato

(ATP). L'attività della citocromo-C-ossidasi è massima nel cuore ed è alta nel cervello e nel fegato.

- *Dopamina-beta-idrossilasi*: catalizza la conversione della dopamina a norepinefrina nel cervello. La carenza di rame può portare a bassi livelli di norepinefrina in uomini e animali.
- *Rame/zinco Superossido-dismutasi (Cu/Zn SOD)*: presente nella maggior parte delle cellule del corpo umano, protegge i composti intracellulari dai danni ossidativi. Concentrazioni alte nel cervello, nella tiroide e nel fegato.
- *Tirosinasi*: catalizza la conversione della tirosina in dopamina e l'ossidazione della dopamina a dopachinone, intermedi nella sintesi della melanina.
- *PAM (Peptidoglicina Alpha-amilante Monoossigenasi)*: necessaria per la bioattivazione dei peptidi.
- *Fattori di coagulazione V (proaccelerina) e VIII (Fattore antiemofilico A)*: sono componenti nonenzimatici del processo di coagulazione del sangue.

In alcuni animali come granchi e lumache, la molecola trasportatrice di ossigeno è una emocianina, una proteina contenente rame. Le emocianine rappresentano il terzo sistema in natura (insieme alle *emoglobine* e alle *emeritrine*) in grado di trasportare ossigeno dai punti in cui viene prelevato a quello, nei tessuti, dove viene ceduto. Analogamente all'emoglobina, le emocianine contengono sub-unità nella molecola completa; i siti attivi sono costituiti da due atomi di rame che legano congiuntamente una molecola di O₂.

Nel quadro normativo dell'Unione europea e del regolamento REACH, nel 2000 l'Industria del rame ha dato il via ad una valutazione volontaria dei rischi (*VRA, Voluntary Risk Assessment*) connessi al rame e a quattro suoi composti: l'ossido rameico, l'ossido rameoso, il solfato di rame(II) pentaidrato e l'ossicloruro di rame. L'Istituto Superiore di Sanità dell'Italia (in qualità di *review Country*) ha rivisto il processo e i rapporti per conto della Commissione europea. Sono stati analizzati i livelli di esposizione al rame nell'uomo e nell'ambiente, a seguito dei processi produttivi, del riciclo e dello smaltimento nonché all'uso dei semilavorati e dei prodotti finiti.

Le principali conclusioni raggiunte dalla Commissione europea e dagli esperti degli Stati Membri, contenute in un dossier di 1800 pagine, sono le seguenti:

- L'utilizzo dei prodotti di rame risulta, in generale, sicuro per l'ambiente e per la salute dei cittadini dell'Europa.
- Per l'acqua potabile, il valore soglia perché si verificano effetti acuti è di 4,0 mg/l, mentre il livello cui il grande pubblico è in generale esposto risulta di 0,7 mg/l. Ciò è coerente con il livello guida del rame di 2,0 mg/l, stabilito dall'Organizzazione Mondiale della Sanità.
- Per gli adulti, l'assunzione minima giornaliera di rame attraverso la dieta è di 1 mg, con una soglia massima di 11 mg. L'assunzione media reale si colloca tra 0,6 e 2 mg, suggerendo così che un aspetto problematico possa essere quello di una carenza.
- Il rame non è un materiale *CMR* (cancerogeno, mutageno, dannoso per la riproduzione) o *PBT* (persistente, bio-accumulante, tossico).

CAPITOLO 3

Stagno

Lo stagno è l'elemento chimico di numero atomico 50. Il suo simbolo è Sn. Questo metallo di post-transizione argenteo e malleabile, che non si ossida facilmente all'aria e resiste alla corrosione, si usa in molte leghe e per ricoprire altri metalli più vulnerabili alla corrosione. In natura si trova raramente allo stato libero, generalmente è sotto forma di composti corrispondenti al suo stato di ossidazione +4, e in particolare nel suo unico importante minerale, la cassiterite SnO_2 (un minerale in cui è presente sotto forma di ossido), a costituire complessivamente circa lo $3 \cdot 10^{-4}$ % della crosta terrestre.

3.1.Cenni storici

Lo Stagno fu impiegato, non puro, ma in lega soprattutto con il rame (nei bronzi) e con il piombo e altri metalli, forse fino dalla preistoria, sicuramente a partire almeno dal 3500 a.C.; il suo uso come metallo puro è però più recente e risale forse all'epoca romana.

I romani lo importavano dalla Cornovaglia e lo chiamarono dapprima "plumbum candidum", quindi "stannum", da cui il nome attuale.

Gli alchimisti lo associavano al pianeta Giove.

Lo stagno puro non venne usato in metallurgia fino al 600 a.C.

Nel 1900 la Malesia produceva la metà di tutto lo stagno a livello mondiale; l'estrazione vi ebbe inizio dopo che nel 1853 l'Inghilterra soppresse l'imposta su questo metallo.

In epoca moderna l'alluminio ha soppiantato alcuni usi dello stagno, ma il termine *stagnola* è ancora, a volte, impropriamente usato per ogni metallo argenteo in forma di fogli sottili.

3.2.Caratteristiche

Lo stagno è un metallo malleabile e duttile bianco argenteo, con una struttura cristallina particolare che provoca uno stridio caratteristico quando una barra di stagno viene piegata (il rumore è causato dalla rottura dei cristalli): se riscaldato, perde la sua duttilità e diventa fragile. Questo metallo resiste alla corrosione da acqua marina, da acqua distillata e da acqua potabile, ma può essere attaccato da acidi forti, da alcali e da sali acidi. Lo stagno agisce da catalizzatore in presenza di ossigeno disciolto nell'acqua, che accelera l'attacco chimico.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido
Punto di fusione	505,08 K (231,93 °C)
Punto di ebollizione	2875 K (2602 °C)
Volume molare	$16,29 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	295,8 kJ/mol
Calore di fusione	7,029 kJ/mol
Tensione di vapore	$5,78 \times 10^{-21} \text{ Pa}$ a 505 K
Velocità del suono	2500 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,96 (Scala di Pauling)
Calore specifico	228 J/(kg*K)
Conducibilità elettrica	$9,17 \times 10^6 \text{ /(m}\cdot\Omega)$
Conducibilità termica	66,6 W/(m*K)
Energia di prima ionizzazione	708,6 kJ/mol
Densità	7310 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	118,710 amu
Raggio atomico (calc.)	145 (145) pm
Raggio covalente	141 pm
Raggio di van der Waals	217 pm
Configurazione elettronica	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 18, 18, 4

Stati di ossidazione	4,2 (anfotero)
Struttura cristallina	tetragonale

3.3. Produzione

Ci sono pochi minerali contenenti stagno, ma soltanto uno è importante dal punto di vista commerciale ed è la cassiterite. La zona estrattiva principale si trova nell'area che va dalla Cina attraverso la Thailandia, Birmania e la Malesia fino alle isole dell'Indonesia. La Malesia produce il 40% dello stagno del mondo. Le altre aree estrattive principali sono Bolivia e Brasile. La produzione globale è al di sopra delle 140,000 tonnellate all'anno e le riserve realizzabili ammontano a più di 4 milioni di tonnellate. I concentrati dello stagno sono prodotti intorno alle 130,000 tonnellate all'anno.

La maggior parte dello stagno viene estratta da depositi alluvionali di cassiterite mediante processi di levigazione e infine di flottazione per eliminare i solfuri di altri metalli. Si possono così ottenere concentrati a elevato tenore (90-95%) in SnO₂, i quali, dopo arrostitimento in aria, possono essere utilizzati per la riduzione con carbone.

Una notevole quantità di stagno viene anche recuperata da rottami di leghe (bronzi, residui di saldature) che vengono di norma rifusi o riciclati a qualche stadio del processo di produzione del metallo, e soprattutto dai rottami ferrosi stagnati (latta). I rottami possono venire trattati con cloro a temperatura ambiente recuperando lo stagno volatile come SnCl₄ oppure trattati con soluzioni alcaline ottenendo una soluzione contenente stagno che viene sottoposta a elettrolisi.

3.4. Applicazioni

Lo stagno si lega facilmente col ferro ed è stato usato in passato per rivestire piombo, zinco e acciaio per impedirne la corrosione.

I contenitori, lattine e scatolette, in banda stagnata (lamierino di acciaio stagnato) sono tuttora largamente usati per conservare i cibi, un uso che copre gran parte del mercato mondiale dello stagno metallico. Oltre alla forma metallica trovano largo impiego industriale diversi dei numerosi composti, organici ed inorganici, dello stagno IV.

Altri usi:

- Alcune importanti leghe dello stagno sono: il bronzo nelle sue varie formulazioni (come la lega campanaria e il bronzo fosforoso), il metallo di Babbitt, leghe die casting, il peltro, la lega da saldatore, il princisbecco e il White metal.
- Il sale di stagno più importante è il cloruro di stagno, che si usa come agente riducente e come mordente nella stampa calico. Quando dei sali di stagno vengono spruzzati sul vetro, si forma un rivestimento elettricamente conduttivo: questo fenomeno viene sfruttato nella fabbricazione di pannelli luminosi e per frangivento antighiaccio.

- Il vetro delle finestre è molto spesso fabbricato raffreddando il vetro fuso facendolo galleggiare sopra una massa di stagno fuso, per ottenere una superficie piatta (è il famoso processo Pilkington).
- Lo stagno si usa anche nelle saldature per unire tubi di piombo ed entra nella composizione delle più diffuse leghe per saldatura utilizzate per componenti e circuiti elettronici, in leghe per bronzine, nella fabbricazione del vetro e in una vasta gamma di processi chimici.
- Fogli di stagno (*carta stagnola*) erano un imballaggio per cibo e medicinali (ormai sono stati soppiantati da sottilissimi fogli di alluminio laminato).
- Composti dello stagno si usano nelle vernici antivegetative con cui è dipinta l'opera viva delle navi, per impedire il proliferare di alghe, crostacei e molluschi su di essa.

Lo stagno diventa superconduttore al di sotto dei 3,72 K: è stato uno dei primi superconduttori scoperti (il primo è Hg allo stato solido), e l'effetto Meissner, una delle caratteristiche dello stato di superconduttività, è stato osservato per la prima volta in cristalli superconduttori di stagno. La lega niobio-stagno Nb₃Sn è usata commercialmente per fabbricare cavi per magneti superconduttori grazie all'alta temperatura critica (18 K) e l'alto valore critico di campo magnetico (25 T). Un magnete superconduttore di un paio di kilogrammi di massa può generare lo stesso campo di un magnete convenzionale pesante molte tonnellate.

3.5. Effetti sulla salute e sull'ambiente

Lo stagno è applicato in varie sostanze organiche. I legami organici dello stagno costituiscono la forma di stagno più pericolosa per gli esseri umani. Malgrado il pericolo essi sono applicati in tantissime industrie, come l'industria di vernici e l'industria di plastiche e in agricoltura attraverso gli antiparassitari. Il numero di applicazioni dei composti di stagno organico sta ancora aumentando, nonostante siamo a conoscenza delle conseguenze dell'avvelenamento da stagno. Gli effetti dei composti organici dello stagno possono variare. Dipendono dal tipo di sostanza presente e dell'organismo che vi è esposto. Trietilstagno è il composto organico dello stagno più pericoloso per gli esseri umani. Ha legami idrogeno relativamente corti. Quando i legami a idrogeno diventano più lunghi il composto di stagno diventa meno pericoloso per la salute umana. Gli esseri umani possono assorbire i legami dello stagno attraverso gli alimenti, la respirazione ed attraverso la pelle. L'assorbimento dei legami di stagno può causare effetti acuti così come effetti di lunga durata.

Gli effetti acuti sono:

- Irritazione a occhi e pelle
- Mal di testa
- Mal di pancia
- Malessere e stordimento
- Forte sudorazione
- Assenza di respiro

Gli effetti a lungo termine sono:

- Depressione
- Danni al fegato
- Malfunzionamento del sistema immunitario
- Danno ai cromosomi
- Scarsità di globuli rossi
- Danni al cervello (causanti rabbia, disturbi al sonno, vuoti di memoria e mal di testa)

Lo stagno come in singoli atomi o molecole non è molto tossico per alcun tipo di organismo, la forma tossica è la forma organica. I componenti organici dello stagno possono mantenersi nell'ambiente per un lungo periodo di tempo. Sono molto persistenti e non abbastanza biodegradabili. I microrganismi hanno molta difficoltà a scindere i composti di stagno organico che si sono accumulati nell'acqua del terreno in molti anni. Le concentrazioni di stagno organico aumentano ancora a causa di ciò.

Lo stagno organico può diffondersi attraverso i sistemi idrici una volta adsorbito sulle particelle di fango. Sono note per causare moltissimi danni agli ecosistemi acquatici, poiché sono molto tossiche per i funghi, le alghe ed il fitoplancton. Il fitoplancton è un collegamento molto importante nell'ecosistema acquatico, poiché fornisce ossigeno ad altri organismi acquatici. È inoltre una parte importante del ciclo alimentare acquatico.

Esistono molti tipi differenti di stagno organico che possono variare notevolmente in tossicità. Tributilstagno è il composto di stagno più tossico per pesci e funghi, mentre il trifenilstagno è molto più tossico per il fitoplancton. Lo stagno organico è noto per disturbare lo sviluppo, la riproduzione, i sistemi enzimatici ed i modelli di alimentazione degli organismi acquatici. L'esposizione principalmente avviene nello strato superiore dell'acqua, dove i composti di stagno organico si accumulano.

CAPITOLO 4

Piombo

Il piombo è l'elemento chimico di numero atomico 82. Il suo simbolo è Pb. È un metallo tenero, denso, duttile e malleabile. Di colore bianco azzurrognolo appena tagliato, esposto all'aria si colora di grigio scuro. E' noto sin dall'antichità ed è relativamente abbondante sulla crosta terrestre (13gr/ton, al 36° posto), dove si trova nel minerale galena (PbS). Sia il piombo che i suoi composti sono nocivi; esso possiede anche una relativamente bassa conducibilità elettrica. È molto resistente alla corrosione; non viene intaccato dall'acido solforico, si scioglie però in acido nitrico. Si presume che tutto il piombo esistente sia derivato dal decadimento dell'uranio (U) 238 che si trasforma in piombo (Pb) con un tempo di dimezzamento di circa 4.51 miliardi di anni.

4.1.Cenni storici

Il piombo fu scoperto in epoca molto antica, se ne parla in papiri egizi del 1550 a.C. e nel libro dell'Esodo, probabilmente perché i suoi minerali sono diffusi ovunque e sono facili da fondere, nonché perché il piombo stesso è un materiale facile da lavorare. Tubazioni e strutture di piombo risalenti all'impero romano sono ancora esistenti ed in servizio oggi. La metallurgia del piombo è parte della storia industriale di moltissimi paesi. Gli alchimisti pensavano fosse possibile trasformare il piombo in oro utilizzando la cosiddetta pietra filosofale. Il suo nome deriva dal latino *plumbum* che presumibilmente proviene dal greco πέλιος, (*pélíos*, blu-nerastro), oppure dal sanscrito *bahu-mala* (molto sporco). Dal nome latino deriva anche il suo simbolo, Pb. Fino agli anni ottanta il piombo tetraetile è stato un componente della benzina, usato come additivo per aumentarne il numero di ottano. Data la sua tossicità e la sua capacità di "avvelenare" i catalizzatori usati per ridurre l'inquinamento generato dagli scarichi delle automobili, è stato abbandonato in favore di altri additivi.

4.2.Caratteristiche

Il piombo è un metallo brillante ed argenteo con una leggerissima sfumatura di blu in un ambiente asciutto. A contatto con l'aria, comincia a offuscarsi formando una miscela complessa di composti a seconda delle condizioni. Il colore dei composti può variare. Lo strato di appannamento può contenere significative quantità di carbonati e idrossidi carbonati.

Le sue proprietà caratteristiche includono alta densità , morbidezza, duttilità e malleabilità, scarsa conducibilità elettrica rispetto ad altri metalli, elevata resistenza alla corrosione, e la capacità di reagire con prodotti chimici organici.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido
Punto di fusione	600,61 K (327,46 °C)
Punto di ebollizione	2022 K (1749 °C)
Volume molare	$1,826 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	177,7 kJ/mol
Calore di fusione	4,799 kJ/mol
Tensione di vapore	$4,21 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ a 600 K
Velocità del suono	1260 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,8
Calore specifico	129 J/(kg*K)
Conducibilità elettrica	$4,81 \times 10^6 \text{ /(m}\cdot\Omega)$
Conducibilità termica	35,3 W/(m*K)
Energia di prima ionizzazione	715,6 kJ/mol
Densità	11340 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	207,2 amu
Raggio atomico	180 (154) pm
Raggio covalente	147 pm
Raggio di van der Waals	202 pm

Configurazione elettronica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 18, 32, 18, 4
Stati di ossidazione	4, 2 (anfotero)
Struttura cristallina	cubica a facce centrate

4.3. Produzione

Il piombo allo stato nativo esiste, ma è piuttosto raro. In genere viene trovato associato allo zinco, all'argento e principalmente al rame, viene quindi estratto insieme a questi metalli. Il più importante minerale del piombo è la galena (solfuro di piombo, PbS), che ne contiene l'86,6%. Altri minerali comuni sono la cerussite (carbonato di piombo, PbCO₃) e l'anglesite (solfato di piombo, PbSO₄).

La galena è estratta in Australia, che produce il 19% del piombo mondiale, seguito da Stati Uniti, Cina, Perù e Canada. Una parte è inoltre estratta in Messico ed in Germania. La produzione mondiale di nuovo piombo è di 6 milioni di tonnellate all'anno, ed le riserve totali sono stimate intorno a 85 milioni di tonnellate, che garantiscono una riserva per meno di 15 anni. Gran parte del piombo in uso oggi proviene però da fonti riciclate.

Nelle miniere i minerali di piombo sono estratti per perforazione o per esplosione, vengono quindi macinati. Il minerale viene quindi separato dalla roccia inerte per flottazione e quindi fuso, separando così la scoria (che galleggia per minore densità) e i fumi solforati dal piombo concentrato al 97% o piombo d'opera. Questo dev'essere ulteriormente raffinato per via elettrolitica o termica. Nel primo caso si procede alla fusione del piombo in anodi (lastre di circa 1 m² di superficie per 5–6 cm di spessore) e si procede all'elettrolisi verso catodi di piombo elettrolitico (stessa superficie ma 2–5 mm di spessore) usando come elettrolita l'acido fluosilicico. Il piombo elettrolitico può raggiungere una purezza del 99,99%. Nel secondo, si procede all'estrazione dei metalli costituenti le impurezze mediante fusioni successive del piombo d'opera asportando dalla superficie prima il rame (sotto forma di ossido), poi il bismuto e l'argento. Il grado di purezza raggiunto, quantunque alto, è comunque inferiore a quello del piombo elettrolitico.

4.4. Applicazioni

Il piombo viene usato nell'edilizia, nella produzione di batterie per autotrazione e di proiettili per armi da fuoco e, allo stato liquido, come refrigerante nei reattori nucleari, a volte in lega eutettica con il bismuto. Il piombo è un componente del peltro e di leghe metalliche usate per la saldatura.

Tubazioni in piombo che portano le insegne degli imperatori romani, usate per gli scarichi dei bagni, sono ancora in servizio. Le leghe includono peltro e saldatura.

Il piombo tetraetilico ($PbEt_4$) è ancora usato in alcuni tenori di benzina (gasolina) ma sta venendo eliminato per motivi ambientali.

Il piombo è il maggiore costituente delle batterie ad acido di piombo ampiamente usate nelle batterie delle automobili. E' usato come elemento colorante nei vetri ceramici, nei proiettili, in alcune candele per trattare la cera. Costituisce la tradizionale base metallica per tubi per organi ed e' usato come elettrodo nei processi di elettrolisi. Una delle sue maggiori applicazioni è nel vetro di schermi di computer e televisori, dove scherma l'utente dalle radiazioni. Altri usi sono in cavi, saldature, vetri in cristalli al piombo, munizioni, cuscinetti e nei pesi dell'attrezzatura sportiva.

4.4.1. Uso del piombo nei carburanti

Va precisato che fino ad un recente passato (periodo antecedente al 1° Gennaio del 2002) il principale additivo utilizzato per innalzare il numero di ottano delle benzine era il piombo (Pb tetrametile e/o Pb tetraetile) che conferiva alla miscela un tipico colore rossastro (la "benzina rossa"). Tuttavia, a causa dell'elevata tossicità del piombo e dei gravi effetti ambientali che la presenza del piombo provoca, si è deciso per l'eliminazione di tale additivo. In particolare, l'eliminazione del piombo si è resa necessaria anche a seguito dell'introduzione sulle automobili di dispositivi anti-inquinamento come le marmitte catalitiche, che servono a garantire la combustione completa degli incombusti e che basano il loro funzionamento sulla presenza di agenti catalizzatori, i quali verrebbero irrimediabilmente avvelenati dal piombo stesso.

[tratto da "IL PETROLIO: il motore della società industriale contemporanea", capitolo 3 "prodotti della raffineria", tesi di F. Barufatto, 2013]

4.4.2. Uso del piombo nelle schermature

Quanta più massa è concentrata in un dato spazio tanto più sarà probabile che abbia luogo l'assorbimento di una data particella vagante in quello spazio: questo è il motivo per cui in genere si usa un rivestimento di piombo, molto denso e assorbente, per schermare oggetti, contenitori e quant'altro dalla radioattività. Il piombo ha inoltre il vantaggio di essere l'elemento finale del decadimento dell'uranio e della sua famiglia, quindi nuclearmente molto stabile e poco soggetto a trasmutarsi, in tempi "umani", in altri elementi.

Fermare completamente emissioni di raggi alfa e beta è molto semplice e richiede pochi millimetri di un qualunque materiale solido o qualche decina di centimetri di aria; un efficace schermo contro i fotoni costituenti dei raggi X e gamma deve essere più spesso, e di materiale molto denso, come acciaio o piombo.

Uno schermo per raggi γ richiede una massa notevole. Per ridurre del 50% l'intensità di un raggio gamma occorrono 1 cm di piombo, 6 cm di cemento o 9 cm di materiale pressato.

4.5.Tossicità

Il piombo è un metallo velenoso, che può danneggiare il sistema nervoso (specialmente nei bambini) e causare malattie del cervello e del sangue. L'esposizione al piombo o ai suoi sali, soprattutto a quelli solubili, o all'ossido PbO_2 , può causare nefropatie, caratterizzate dalla sclerotizzazione dei tessuti renali, e dolori addominali colici. Alcuni storici attribuiscono al piombo (per tubazioni per acqua potabile e all'uso di diacetato di piombo, detto *zucchero di piombo*, per addolcire il vino) la causa della demenza che afflisse molti degli imperatori romani. Nefropatie croniche ed encefalopatie sono state rilevate sia in forti bevitori di whisky di contrabbando, in quanto la saldatura delle serpentine di distillazione è costituita da piombo, sia in utilizzatori di stoviglie smaltate a piombo.

Per quanto riguarda il metabolismo cellulare, il piombo può inibire alcuni enzimi agendo sui gruppi sulfidrilici liberi impedendo che possano essere utilizzati da enzimi a cui sono indispensabili. Il piombo ostacola la sintesi dell'eme che nel sangue conduce ad un rallentamento ad una diminuzione dei globuli rossi e dell'emoglobina racchiusa in ogni globulo. Un malato intossicato da piombo produce globuli rossi alterati, definiti "punteggiati" e questo fatto può condurre all'anemia.

Le preoccupazioni per il ruolo del piombo nel ritardo mentale nei bambini ha portato ad una generale riduzione del suo uso (l'esposizione al piombo è stata collegata anche alla schizofrenia); le vernici contenenti piombo sono state ritirate dal commercio in tutti i paesi industrializzati. Tuttavia molte vecchie case contengono ancora piombo nelle loro vernici, e in caso di lavori di ristrutturazione non si dovrebbero mai togliere i vecchi strati di vernice carteggiandoli perché si produrrebbero polveri sottili, contenenti piombo, che finirebbero per essere respirate.

È capitato a volte che i sali di piombo usati negli smalti per vasellame abbiano causato degli avvelenamenti, quando bevande particolarmente acide come certi succhi di frutta hanno estratto ioni di piombo dallo smalto. Si pensa che fosse questa la causa delle "coliche del Devon", dove si usavano presse con parti di piombo per estrarre il succo di mela per farne sidro. Il piombo è considerato anche estremamente dannoso per la fertilità delle donne.

L'intossicazione da piombo può avvenire sia nell'ambiente lavorativo sia occasionalmente. Gli esposti al rischio professionale sono:

- Addetti alla estrazione o alla fusione del piombo
- Addetti alla saldatura
- Addetti alla produzione o smaltimento di accumulatori
- Addetti alla produzione o all'uso di vernici
- Addetti alla produzione e verniciatura di ceramiche
- Addetti alla produzione di oggetti di cristallo
- Addetti alla produzione di pallini da caccia
- Addetti alla produzione di leghe od oggetti contenenti piombo

- Tiratori con armi da sparo utilizzando proiettili in piombo e/o leghe di piombo, inneschi (primers) contenenti piombo
- Direttori, commissari e istruttori di tiro utilizzando armi da sparo utilizzando proiettili in piombo e/o leghe di piombo, inneschi (primers) contenenti piombo. Soggetti a rischio anche se minore gli addetti alla pulizia e manutenzione di armi e poligoni di tiro

Accidentalmente, l'esposizione cronica da piombo può avvenire con il consumo di distillati (talora anche aceto) stoccati in vecchi contenitori di ceramica o contenenti piombo. Altre volte il piombo si trova in:

- Aria: uso di pesticidi contenenti piombo
- Suolo e acqua: processi industriali e pallini da caccia
- Cibi e bevande: per conservazione in contenitori con piombo

Particolare attenzione deve essere rivolta ai bambini per la possibile ingestione di oggetti contenenti piombo e soprattutto per la maggiore sensibilità all'effetto tossico del metallo.

CAPITOLO 5

Mercurio

Il mercurio è l'elemento chimico di numero atomico 80. Il suo simbolo è Hg (dal greco Hydrargyros, "hydr-" acqua e "argyros" argento).

Si tratta di un metallo di transizione pesante, avente colore argenteo. È uno degli elementi della tavola periodica a essere liquido a temperatura ambiente, insieme al bromo e ad altri elementi.

Si trova raramente come metallo nativo e più spesso nel cinabro, nella corderite, nella livingstonite e in altri minerali. Il cinabro (chimicamente solfuro mercurico, HgS) è il più comune di essi.

5.1.Cenni storici

Il mercurio era già noto in tempi antichi in Cina e India; fu anche rinvenuto in tombe dell'Antico Egitto risalenti al 1500 a.C. In Cina, India e Tibet si riteneva che il mercurio prolungasse la vita, curasse le fratture e aiutasse a conservare la buona salute. Si narra che il primo imperatore della Cina, Qin Shi Huang Di, sia impazzito e quindi morto per l'ingestione di pillole di mercurio che nelle intenzioni avrebbero dovuto garantirgli vita eterna. Gli antichi greci e romani lo usavano negli unguenti e come cosmetico.

Per gli alchimisti, il mercurio era spesso visto come uno degli elementi primordiali che costituiscono la materia; la parola indù per "alchimia" è *rasavātam* che significa letteralmente "la via del mercurio"; si riteneva che cambiando il tipo e tenore di zolfo, il mercurio poteva essere trasformato in qualsiasi altro metallo, in special modo l'oro.

L'elemento prese il nome del dio romano Mercurio per via della sua scorrevolezza e mobilità.

Tra la seconda metà del XVIII secolo e la prima del XIX la produzione di cappelli di feltro passava attraverso un processo chiamato "carotatura" che consisteva nell'immergere le pelli di animali in una soluzione color arancione di nitrato di mercurio, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Questo processo separava il pelo dalla pelle, compattandolo. La tossicità della soluzione e dei suoi vapori causarono moltissimi casi di avvelenamento tra i fabbricanti di cappelli che si manifestarono con sintomi quali tremori, instabilità emotiva, insonnia, demenza e allucinazioni.

5.2.Caratteristiche

Il mercurio è l'unico metallo che è liquido a condizioni standard di temperatura e pressione; l'unico altro elemento che è liquido a queste condizioni è il bromo, sebbene metalli quali cesio, gallio, e rubidio sciolgono appena sopra la temperatura ambiente.

Rispetto ad altri metalli, è un cattivo conduttore di calore, ma un buon conduttore di elettricità.

Con un punto di congelamento di $-38,83\text{ }^{\circ}\text{C}$ e punto di ebollizione di $356,73\text{ }^{\circ}\text{C}$, il mercurio ha uno dei range più stretti per il suo stato liquido rispetto a qualsiasi altro metallo.

Il mercurio non reagisce con molti acidi, sebbene acidi ossidanti come acido solforico e acido nitrico o acqua regia si dissolvono per dare sali come solfato, nitrato e cloruro.

Il mercurio reagisce anche con fiocchi di zolfo solido, che vengono utilizzati nei kit di perdita di mercurio per assorbire vapori di mercurio.

Il mercurio scioglie molti metalli, come l'oro e l'argento per formare amalgame. Il ferro è un'eccezione e fiasche di ferro sono state tradizionalmente utilizzate per il commercio di mercurio.

Il mercurio si combina facilmente con l'alluminio per formare l'amalgama di mercurio-alluminio quando i due metalli puri vengono in contatto. Poiché l'amalgama distrugge l'ossido di alluminio che protegge l'alluminio metallico da ossidanti in profondità, anche piccole quantità di mercurio possono seriamente corrodere l'alluminio. Per questo motivo, il mercurio non è consentito a bordo di un aereo a causa del rischio di formazione di un amalgama con parti in alluminio nel velivolo.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	liquido
Punto di fusione	234,32 K ($-38,83\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Punto di ebollizione	629,88 K ($356,73\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Volume molare	$1,409 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	59,229 kJ/mol
Calore di fusione	2,295 kJ/mol
Tensione di vapore	0,0002 Pa a 234,32 K
Velocità del suono	1407 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	2,00
Calore specifico	140 J/(kg K)
Conducibilità elettrica	$1,04 \times 10^6\text{ /m ohm}$
Conducibilità termica	8,34 W/(m K)
Energia di prima ionizzazione	1007,1 kJ/mol

Densità	liquido: 13579 kg/m ³ solido: 15600 kg/m ³
----------------	---

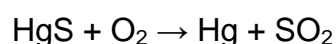
Proprietà atomiche

Peso atomico	200,59 amu
Raggio atomico	150 (171) pm
Raggio covalente	149 pm
Raggio di van der Waals	155 pm
Configurazione elettronica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 18, 32, 18, 2
Stati di ossidazione	1, 2 (mediamente basico)
Struttura cristallina	romboedrica

5.3. Produzione

Il mercurio è un elemento raro nella crosta terrestre, presente in ragione di solo 0,08 ppm, tuttavia, a causa di una sua relativa inerzia nel combinarsi con gli altri elementi chimici della crosta terrestre, i suoi minerali sono particolarmente ricchi, arrivando a contenere mercurio fino al 2,5% (persino i giacimenti più poveri hanno una concentrazione di mercurio dello 0,1%, 12.000 volte maggiore della concentrazione media). Ciò fa del mercurio uno dei metalli meno onerosi da purificare. È abbastanza certo che le ultime miniere di mercurio sfruttabili siano state scoperte in Algeria a metà degli anni '70; da allora la produzione mondiale annua di mercurio è scesa da 9.000 tonnellate/anno alle attuali 1.600 tonnellate/anno.

Viene principalmente ottenuto per riduzione del cinabro **HgS**, un minerale appartenente alla classe dei solfuri dall'aspetto rossiccio, tramite arrostitimento in aria e successiva condensazione dei vapori:



I maggiori produttori odierni sono la Spagna, il Kirghizistan, la Cina e il Tagikistan. Dalle miniere di Huancavelica, in Perù, sono state estratte nel corso di tre secoli oltre 100.000 tonnellate di metallo, sin dall'apertura delle miniere nel 1563. Il mercurio peruviano fu essenziale per la produzione dell'argento nelle colonie spagnole d'America. Vi sono indizi che miniere di cinabro erano attivamente sfruttate in Cina, in Asia Minore, in Perù già due o tre millenni fa.

Molte delle miniere che in Italia, Slovenia, Stati Uniti e Messico contribuivano alla maggior parte della produzione mondiale sono oggi esaurite o comunque non più coltivate in quanto antieconomiche. L'Italia con le miniere del Monte Amiata in Toscana (e fino al 1943 di Postumia) ha avuto fino agli anni 50 del secolo scorso un ruolo predominante nella produzione del mercurio. Oggi esiste un museo minerario ad Abbadia San Salvatore, paese dove avveniva in prevalenza l'estrazione del mercurio dal suo minerale (cinabro) mentre un altro museo minerario si trova a Santa Fiora. Il Museo delle Miniere di Mercurio del Monte Amiata a Santa Fiora, situato al piano terreno del Palazzo Sforza Cesarini, ripropone le vicende legate all'attività mineraria tra '800 e '900, e fornisce ampia documentazione sulle tecniche di estrazione sin dai tempi più antichi, sugli strumenti usati e sui siti minerari dell'intera zona.

5.4.Applicazioni

Il mercurio trova principale impiego nella preparazione di prodotti chimici industriali e in campo elettrico ed elettronico. Viene usato nei termometri, barometri, sfigmomanometri, coulombometri, pompe a diffusione e molti altri strumenti da laboratorio, scelto perché liquido, opaco e di alta densità. Tra i suoi impieghi in campo elettrico ed elettronico rientrano la realizzazione di interruttori, elettrodi, pile.

Nelle "celle a mercurio" viene utilizzato un elettrodo di mercurio liquido per condurre l'elettrolisi del cloruro di sodio in acqua, per produrre cloro gassoso e idrossido di sodio.

Il mercurio è stato usato anche come liquido di raffreddamento in alcuni tipi di centrale elettronucleare e per realizzare telescopi a specchio liquido.

I vapori di mercurio sono usati in alcuni tipi di lampade a fluorescenza.

Grazie alla elevata tensione superficiale è un liquido che non penetra nelle porosità aperte dei comuni materiali da costruzione. Questo permette di misurare la distribuzione della porosità aperta dei materiali mediamente porosimetria ad intrusione di mercurio.

Ancora più vasti sono gli utilizzi dei composti chimici del mercurio: catalizzatori, coloranti, insetticidi. Molti degli usi comuni in passato, compresi erbicidi e farmaci, sono stati abbandonati per la tossicità del mercurio.

5.4.1. Uso del mercurio nella medicina

Molti dei composti del mercurio sono stati usati nei secoli scorsi a scopo terapeutico e profilattico. Oggi sono molto meno diffusi, data la maggiore consapevolezza dei loro effetti tossici.

Il cloruro mercurioso (noto anche come "calomelano") è stato usato tradizionalmente come diuretico, disinfettante locale e lassativo. Il cloruro

mercurico (o "sublimato corrosivo") era usato anch'esso come disinfettante, nonché nel trattamento della sifilide, anche se gli effetti collaterali erano tali da andare a confondersi con i sintomi della malattia stessa.

Disinfettanti locali per uso esterno a base di sali di mercurio (ad esempio il "Mercurocromo") trovano ancora impiego in numerose nazioni, benché in altre siano stati messi al bando.

In odontoiatria il mercurio metallico è l'ingrediente principale degli amalgami mercurio-argento per realizzare le otturazioni dentali.

La tossicità dell'amalgama è oggetto di controversia sin dall'introduzione; in tempi recenti è sempre più spesso sostituito dal polimetilmetacrilato.

5.4.2. Uso del mercurio nella manifattura

Tra la seconda metà del XVIII secolo e la prima del XIX la produzione di cappelli di feltro passava attraverso un processo chiamato "carotatura" che consisteva nell'immergere le pelli di animali in una soluzione color arancione di nitrato di mercurio, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Questo processo separava il pelo dalla pelle, compattandolo. La tossicità della soluzione e dei suoi vapori causarono moltissimi casi di avvelenamento tra i fabbricanti di cappelli che si manifestarono con sintomi quali tremori, instabilità emotiva, insonnia, demenza e allucinazioni.

5.5. Tossicità

Il mercurio è fortemente tossico; l'introduzione nell'organismo può avvenire sia per ingestione, sia per inalazione dei vapori, sia per semplice contatto (è in grado di attraversare la pelle). Per quanto riguarda il mercurio elementare (il metallo liquido), il rischio maggiore di intossicazione acuta è legato ai vapori, in quanto l'assorbimento cutaneo è trascurabile, così come anche quello intestinale. Discorso diverso invece per i sali di mercurio, facilmente accumulabili attraverso la catena alimentare.

La tossicità del mercurio è nota sin dall'antichità: i Romani erano infatti a conoscenza dei sintomi nervosi dell'esposizione all'elemento. Le fonti storiche di allora citano che Mitridate, re del Ponto, era uso prevenire i potenziali tentativi di avvelenamento attraverso un filtro composto da una cinquantina di sostanze naturali. E tra queste sostanze vi erano sia il mercurio che l'arsenico. Nel Medioevo, gli alchimisti furono attratti dalle proprietà dell'elemento e la sua tossicità era già nota da essere utilizzato per avvelenamenti; alcune prove spingono a ritenere che Napoleone, Ivan il Terribile e Carlo II d'Inghilterra siano morti per avvelenamento da mercurio.

Nell'età moderna, la tossicità del mercurio ed i suoi effetti nocivi sulla salute della mente si fecero palesi in particolare nell'Inghilterra dell'Ottocento, quando disordini mentali si diffusero tra i produttori di cappelli, che utilizzavano grandi quantità dell'elemento per lavorare il feltro. La diffusione di tali sintomi ispirarono con tutta probabilità lo scrittore e matematico Lewis Carroll nell'ideazione della figura del Cappellaio Matto, resa celebre dal romanzo

Alice nel Paese delle Meraviglie.

Nella storia recente si ricorda il disastro ambientale nella baia di Minamata provocato da metilmercuriali. Tracce di mercurio sono state trovate nei fondali adiacenti ai grossi impianti petrolchimici. La contaminazione è dovuta alle acque di scarico derivanti dalle vecchie celle a mercurio del processo cloro-soda.

La fonte principale di assunzione di mercurio è formata dal cibo, oltre agli impieghi negli antisettici, nelle vernici, nelle cere per pavimenti, nei lucidanti per mobili, negli ammorbidenti e nei filtri per i condizionatori di aria.

Studi rigorosi sulla tossicità dell'elemento, in ogni caso, presero il via solo all'inizio del Novecento. Da ricordare il testo *I pericoli dei vapori di mercurio e dell'amalgama* (titolo originale *Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes*, 1926) del chimico tedesco Alfred Stock, che poté studiare gli effetti acuti dell'esposizione al mercurio in seguito ad un accidentale rovesciamento nel suo studio di un flacone contenente copiose quantità dell'elemento.

È stato più volte ipotizzato che alcuni sali di mercurio in particolare il Thimerosal, utilizzati nella preparazione dei vaccini, possano avere un ruolo, mai tuttavia dimostrato, nell'insorgenza dei disturbi autistici. Sebbene il Thimerosal faccia uso di composti organo-mercuriali (e non di metilmercurio) che l'organismo umano riesce a metabolizzare, negli Stati Uniti, nell'Unione europea e in alcuni altri paesi viene progressivamente eliminato dai vaccini ad uso pediatrico, per ridurre la potenziale sovra-esposizione al mercurio nei bambini.

Il metilmercurio renderebbe l'organismo incapace di provvedere alla disintossicazione dei metalli pesanti, che si accumulerebbero così nell'organismo con grave effetto neurotossico, inoltre anche l'attività di alcuni enzimi verrebbe seriamente compromessa e si originerebbero così gravi scompensi metabolici, inoltre induce atassia, insonnia, parestesie, restringimento del campo visivo, disartria, ipoacusia.

Occorre tener presente che il mercurio è presente nelle otturazioni dentali in amalgama (di colore argenteo). Le stesse case farmaceutiche produttrici specificano nelle avvertenze sui rischi di avvelenamento da mercurio da amalgama.

A partire dal 3 aprile 2009 il termometro a mercurio, a causa della sua tossicità, è stato bandito dal mercato italiano, secondo quanto previsto da una direttiva dell'Unione Europea, attuata con l'emanazione del decreto ministeriale del 30 luglio 2008.

Come alternativa si sono quindi diffusi i termometri digitali, o termometri a liquido contenenti galinstan.

CAPITOLO 6

Zinco

Lo zinco è l'elemento chimico di numero atomico 30. Il suo simbolo è Zn. E' solido a temperatura ambiente. E' un metallo moderatamente reattivo, che si combina con l'ossigeno e altri non metalli; reagisce con acidi diluiti generando idrogeno.

Lo zinco è un elemento in traccia essenziale, presente nell'organismo in quantità superiore a quella di qualsiasi altro oligoelemento al di fuori del ferro. Lo zinco è il ventitreesimo elemento più abbondante nella crosta terrestre; i giacimenti di zinco più sfruttati contengono di solito il 10% di ferro e il 40%-50% di zinco. I minerali da cui si estrae lo zinco sono la sfalerite, la blenda, la smithsonite, la calamina e la franklinite. L'unico stato di ossidazione dello zinco è +2.

6.1.Cenni storici

Leghe di zinco sono state usate per secoli: l'ottone è senza dubbio la più antica, e si ritrovano manufatti in tale lega in Palestina a partire dal 1400 al 1000 a.C. Oggetti di zinco puro all'87% sono stati rinvenuti nella Transilvania preistorica. A causa del basso punto di ebollizione e della reattività chimica di questo metallo (lo zinco puro tende ad evaporare piuttosto che a raccogliersi in forma liquida) la vera natura metallica di questo elemento non fu riconosciuta dagli antichi.

La fabbricazione dell'ottone era nota ai Romani circa fin dal 30 d.C., con una tecnica che prevedeva il riscaldamento di rame e calamina in un crogiolo. Il calore riduceva gli ossidi di zinco della calamina, e lo zinco libero veniva catturato dal rame, formando l'ottone, che veniva poi colato in stampi o forgiato. L'estrazione e l'uso di forme impure di zinco era praticato già nel 1000 a.C. in Cina ed in India; per la fine del XIV secolo gli indù erano a conoscenza dell'esistenza dello zinco come metallo a sé stante, diverso dai sette metalli noti agli antichi. In Occidente la scoperta dello zinco puro metallico pare sia dovuta al tedesco Andreas Marggraf, nel 1746, sebbene l'intera storia presenti dei lati romanzati.

Descrizioni di come ottenere ottone sono trovate in Europa occidentale negli scritti di Alberto Magno (1248 circa), ed entro il XVI secolo, la conoscenza e l'uso del nuovo metallo si diffuse ampiamente. Nel 1546 Agricola osservò che nei forni dove si erano fusi dei pani di zinco si condensava sulle pareti un metallo bianco, che si poteva recuperare grattandolo via; nelle sue note aggiunte che un metallo del tutto simile, chiamato *zincum*, si preparava in Silesia. Paracelso (morto nel 1541) fu il primo in occidente a notare che lo *zincum* era in realtà un nuovo metallo e che aveva un insieme di proprietà chimiche separate da quelle degli altri metalli noti.

Lo zinco era quindi già noto quando Marggraf fece la sua scoperta, e infatti lo zinco era già stato isolato due anni prima da un altro chimico, Anton von Swab.

Tuttavia, la qualità e la metodica precisione dei suoi esaustivi resoconti fu tale da cementare la sua fama come scopritore dello zinco.

Prima della scoperta della tecnica della flottazione del solfuro di zinco, la calamina era la principale sorgente di zinco metallico.

6.2.Caratteristiche

Lo zinco è un metallo bianco-bluastro, brillante e diamagnetico, anche se le lavorazioni commerciali più comuni del metallo hanno una finitura opaca. E' un po' meno denso del ferro e ha una struttura cristallina esagonale.

Il metallo è duro e fragile a temperatura ambiente, ma diventa malleabile tra 100 e 150 ° C. Sopra i 210 ° C, il metallo diventa nuovamente fragile e può essere polverizzato. Lo zinco è un discreto conduttore di elettricità. Per un metallo, lo zinco ha una relativamente bassa temperatura di fusione (419,5 ° C) e di ebollizione (907 ° C). Il suo punto di fusione è il più basso di tutti i metalli di transizione a parte mercurio e cadmio. Molte leghe contengono zinco, tra cui l'ottone, una lega di rame e zinco. Altri metalli noti per formare leghe binarie con zinco sono alluminio, antimonio, bismuto, oro, ferro, piombo, mercurio, argento, stagno, magnesio, cobalto, nichel, tellurio e sodio.

Proprietà chimico-fisiche

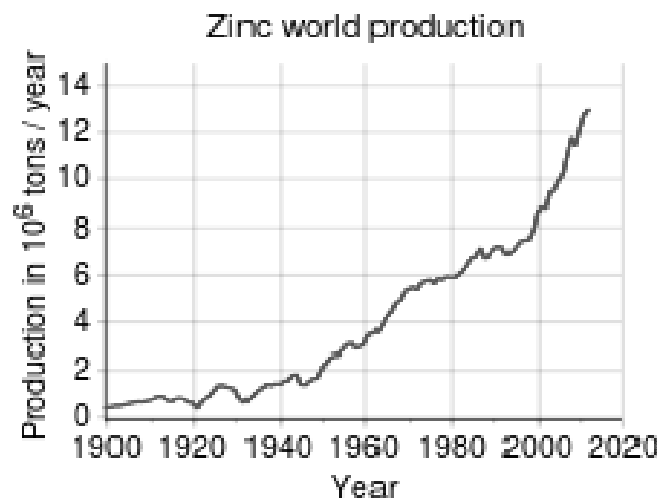
Stato della materia	solido
Punto di fusione	692,68 K (419,52 °C)
Punto di ebollizione	1180 K (907,2 °C)
Volume molare	$9,16 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	115,3 kJ/mol
Calore di fusione	7,322 kJ/mol
Tensione di vapore	192,2 Pa a 692,73 K
Velocità del suono	3700 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,65 (Scala di Pauling)
Calore specifico	390 J/(kg*K)
Conducibilità elettrica	$16,6 \times 10^6 \text{ /(m}\cdot\text{ohm)}$
Conducibilità termica	116 W/(m*K)

Energia di prima ionizzazione	906,4 kJ/mol
Densità	7140 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	65,409 amu
Raggio atomico	135 (142) pm
Raggio covalente	131 pm
Raggio di van der Waals	139 pm
Configurazione elettronica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 18, 2
Stati di ossidazione	2 (anfotero)
Struttura cristallina	esagonale

6.3.Produzione

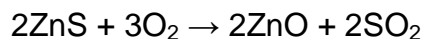


Andamento della produzione mondiale di Zinco

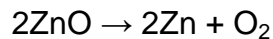
Lo zinco è il quarto metallo più comune nell'uso tecnologico dopo ferro, alluminio e rame, per tonnellate di metallo prodotto annualmente. Esistono miniere di zinco in tutto il mondo, ma i maggiori produttori sono l'Australia, il Canada, la Cina, il Perù e gli Stati Uniti. In Europa le due miniere più importanti sono la Vieille Montagne in Belgio e la Zinkgruvan in Svezia. L'estrazione dello zinco viene operata secondo due differenti procedimenti: per via termica o per via elettrolitica.

6.3.1.Via termica

I minerali di zinco vengono ossidati con aria, secondo la reazione:



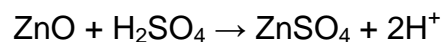
gli ossidi di zinco vengono poi ridotti per via termica, secondo la reazione:



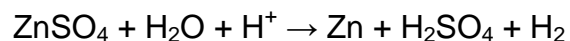
In questa maniera si produce zinco metallico in fase vapore; per poterlo successivamente condensare è necessario estrarlo insieme al piombo, che impedisce alla reazione di tornare indietro verso l'ossido di zinco; il piombo e lo zinco vengono successivamente separati in una colonna di distillazione operante alla temperatura di circa 750 °C in carburo di silicio, dalla quale si ottengono zinco e piombo pressoché puri allo stato fuso.

6.3.2.Via elettrolitica

L'ossido di zinco viene lisciviato con acido solforico secondo la reazione:



ed inviato in una cella elettrolitica che contiene come elettrolita una soluzione di solfato di zinco; l'anodo è costituito da una lastra di piombo, mentre il catodo è costituito da una lastra di zinco puro; al catodo avviene la reazione di riduzione:



ottenendo catodi di zinco puro.

6.4.Applicazioni

Lo zinco e i suoi composti vengono usati in varie applicazioni:

- Lo zinco si usa per galvanizzare metalli come l'acciaio per prevenirne la corrosione.
- Lo zinco si usa in leghe come l'ottone, il nichelargento, il metallo per macchine da scrivere, varie leghe per saldatura, l'argento tedesco ecc.

- Una famiglia di leghe di zinco detta comunemente zama è usata per produrre, tramite tecnologia *die casting*, getti destinati a impieghi disparati (parti di autoveicoli, elettrodomestici, giocattoli, bottoni e cerniere).
- Fogli di zinco arrotolati sono parte dei contenitori delle batterie Leclanché.
- L'ossido di zinco si usa come pigmento bianco nei colori e nelle vernici ad acqua, e come attivatore nell'industria della gomma. Sotto forma di unguento, l'ossido di zinco si applica in uno strato sottile sulla pelle del naso e delle guance per prevenirne la disidratazione, e quindi proteggerla dal sole d'estate e dal gelo d'inverno. Applicandolo alla zona perineale dei neonati ad ogni cambio, li protegge dalle irritazioni cutanee. Come accertato da studi clinici sul calo della vista nelle persone anziane, l'ossido di zinco è parte importante di un efficace trattamento per alcuni casi di degenerazione maculare dovuti all'età.
- Il cloruro di zinco è usato come deodorante, nella cura di alcuni problemi gengivali e conservante del legno.
- Il solfuro di zinco si usa in pigmenti luminescenti, per rendere luminescenti al buio le lancette degli orologi e altri oggetti.
- Nella chimica organica, gli organozincati hanno un alto numero di applicazioni per la sintesi di molecole, come nella reazione di accoppiamento di Negishi
- Lozioni di calamina, una miscela di Zn-(idrossi-) carbonati e silicati, sono usate per curare le irritazioni cutanee.
- Lo zinco metallico è compreso nella maggior parte degli integratori vitaminici e minerali sul mercato: insieme ad alcuni altri metalli, alcuni pensano che abbia proprietà antiossidanti, che proteggono dall'invecchiamento della pelle e dei muscoli. In quantità maggiori, o preso da solo come in alcuni preparati di zinco, si pensa sia in grado di accelerare i processi di guarigione da un danno fisico.
- Il gluconato di zinco si prende in pastiglie come rimedio contro il comune raffreddore.
- Lo zinco si usa nelle leghe per la produzione di oreficeria e argenteria.
- Un tempo tale metallo veniva usato, essendo stato più economico, per costruire le canne più grandi di un organo; tale pratica veniva applicata specialmente nel periodo che andava dal primo dopoguerra (1918) fino alla fine degli anni cinquanta, poi fu scartato per ragioni acustiche, ritornando a costruire le canne nella tradizionale lega organaria, fatta di una miscela variabile di stagno e piombo a seconda del tipo di registro a cui appartiene la canna in costruzione.
- Lo zinco viene anche utilizzato come anodo sacrificale nella protezione catodica (una particolare tecnica anti-corrosionistica).

Lo zinco è utilizzato solitamente per rivestire pezzi metallici al fine di proteggerli dalla corrosione; tale rivestimento può essere effettuato tramite: spruzzatura, sherardizzazione o galvanizzazione.

6.4.1.Spruzzatura

Lo zinco puro viene inserito in una pistola a spruzzo a fiamma ossidrica o acetilenica, che vaporizza lo zinco metallico che va poi a depositarsi sul pezzo da rivestire. Tale metodo è molto rapido ed economico e può essere effettuato direttamente in loco, ma gli spessori del rivestimento sono elevati e non omogenei.

6.4.2.Sherardizzazione

Il processo può consistere in sherardizzazione gassosa, cioè esposizione dei pezzi ai vapori di zinco usando un gas riducente per prevenire l'ossidazione del materiale sherardizzato. La sherardizzazione solida invece avviene "in cassetta" a temperature non superiori a quella di fusione dello zinco (420 °C), sottoponendo gli oggetti a rotazione, insieme con 20-25% di polvere di zinco (grigio di zinco) e qualche coadiuvante (tipicamente sabbia bianca e naftalene), entro un cilindro chiuso girevole, scaldato all'esterno tipicamente a 320-400 °C per 6-8 ore. L'operazione dura da una a dieci ore a seconda degli oggetti, che comunemente sono di piccole dimensioni e di forma varia. Il grigio di zinco che si adopera è quella commerciale e contiene l'82-85 % di metallo. Se si vuole usare lo zinco duro proveniente dalla zincatura termica, lo si deve dapprima sottoporre ad uno speciale procedimento di purificazione e granulazione. Il risultato negli acciai è la formazione uniforme in superficie di uno strato con delle fasi di lega Zn-Fe, adatte alla protezione dalla corrosione, che deve apparire chiaro, pulito, continuo, non deve mostrare sfogliature e deve possedere uno spessore costante.

6.4.3.Galvanizzazione

Il pezzo viene inserito in una cella galvanica alla quale fa da catodo, mentre come anodo solubile viene utilizzato un pezzo di zinco purissimo; come elettrolita può essere utilizzata una soluzione alcalina oppure acida di solfato di zinco (utilizzato per rendere omogenea la composizione dell'elettrolita); solitamente si utilizzano elettroliti acidi perché presentano sovratensioni maggiori per le impurezze inevitabilmente presenti, impedendo loro di depositarsi; inoltre conducono meglio l'elettricità e permettono consumi minori di elettricità per il processo.

Attraverso la galvanizzazione si ottengono spessori molto omogenei e piccoli, anche su pezzi di forma complessa; inoltre la grana cristallina è molto piccola e porta ad una lucidità superficiale esteticamente gradevole; la temperatura della soluzione è inoltre piuttosto bassa (al massimo 80 °C) e non può indurre trattamenti termici nei pezzi da rivestire; occorre però prestare attenzione ai possibili effetti di bordo generati da asimmetrie nel pezzo da rivestire.

6.5.Importanza biologica

Lo zinco è un elemento essenziale per la vita degli esseri umani e degli animali: una carenza di zinco condiziona pesantemente la crescita corporea e l'aumento di peso. Lo zinco fa anche parte dell'insulina, delle proteine con dita di zinco e

di enzimi ad azione antiossidante come la superossido dismutasi, oppure con funzioni catalitiche come la carbonico anidraasi, la alcool deidrogenasi, e la lattico deidrogenasi. Secondo alcune fonti, assumere pastiglie di zinco può dare una certa immunità dal raffreddore e dall'influenza, ma l'esattezza di queste informazioni è controversa. Lo zinco è inoltre implicato nel funzionamento della vista, dell'olfatto, del tatto e della memoria, ed è responsabile del buon funzionamento di questi, e una carenza di zinco ne causa disfunzioni.

I cibi contenenti zinco sono molti tra cui: ostriche, carne rossa e bianca, noccioline, fagioli, pane integrale, semi di zucca e semi di girasole.

Di seguito sono elencati alcuni dei principali alimenti ad alto contenuto di zinco (ordinati in ordine decrescente di zinco contenuto in 100 g di alimento):

- Ostrica cotta 181,61 mg
- Ostrica 90,81 mg
- Cereali per colazione 12,4 mg
- Germe di grano 12,29 mg
- Fegato di bovino 12,02 mg
- Semi di papavero 10,23 mg
- Lievito di birra fresco 9,97 mg
- Cioccolato fondente amaro 9,63 mg
- Cerfoglio secco 8,8 mg
- Sesamo 7,75 mg
- Coscia di agnello cotta 7,69 mg
- Cosciotto di agnello, magro cotto 7,69 mg
- Funghi secchi 7,66 mg
- Cardamomo 7,47 mg
- Crusca di grano 7,27 mg
- Semi di sedano 6,93 mg
- Cacao amaro 6,81 mg
- Muesli 6,8 mg
- Cuore di pollo 6,59 mg
- Spalla di vitello cotta 6,59 mg
- Fesa di manzo cotta 6,5 mg
- Pinoli secchi 6,45 mg
- Ossobuco di manzo 6,41 mg
- Lievito di birra secco 6,4 mg
- Spalla di agnello cotta 6,37 mg
- Siero di latte acido evaporato 6,31 mg
- Timo essiccato 6,18 mg
- Fianchetto di manzo cotto 6,05 mg
- Basilico essiccato 5,82 mg
- Alga agar essiccata 5,8 mg
- Fegato di suino 5,76 mg
- Spalla di agnello alla griglia 5,72 mg
- Semi di senape 5,7 mg
- Spalla di agnello magra alla griglia 5,58 mg
- Spalla di agnello magra arrosto 5,44 mg
- Bistecca di manzo cotta 5,35 mg

- Semi di anice 5,3 mg
- Polvere di uovo 5,28 mg
- Spalla di agnello arrosto 5,23 mg
- Coscia di agnello 5,22 mg
- Cosciotto di agnello magro 5,22 mg
- Semi di aneto 5,2 mg
- Petto di manzo brasato 5,1 mg
- Noci pecan secche 5,07 mg
- Bistecca di manzo grassa cotta 5,04 mg
- Semi di girasole sgusciati secchi 5 mg

Lo zinco metallico non è tossico, ma esiste una sindrome detta *brividi da zinco*, che può verificarsi per inalazione di ossido di zinco appena formato.

Un eccessivo apporto di zinco con la dieta può provocare carenze di altri oligominerali.

CAPITOLO 7

Nichel

Il nichel è l'elemento chimico di numero atomico 28. Il suo simbolo è Ni. E' un metallo argenteo, duro, malleabile e duttile.

Il nome deriva dal nome svedese Nickel, diminutivo di Nicolaus, anticamente associato a persona da poco, folletto o ragazzo irrequieto, troppo pieno di vitalità. Esiste poi il derivato tedesco *Kupfernichel* ("rame del diavolo"), nome dato dai minatori a questo elemento un tempo senza valore.

Il nichel è uno dei pochi elementi che sono ferromagnetici a temperatura ambiente.

7.1.Cenni storici

Il nichel si usa almeno dal 3500 a.C.; alcuni bronzi provenienti da quella che è oggi la Siria contengono fino al 2% di nichel. Inoltre esistono alcuni manoscritti cinesi che suggeriscono che il "rame bianco" (*paitung*) fosse in uso in Oriente fra il 1700 e il 1400 a.C. Comunque, poiché i minerali di nichel possono facilmente essere confusi con minerali di argento, l'uso consapevole del nichel in quanto tale data dall'era contemporanea.

I minerali che contengono nichel (come la niccolite, o falso rame) erano apprezzati anticamente per il colore verde che conferivano al vetro.

Nel 1751 il barone Axel Frederik Cronstedt, tentando di estrarre rame dalla niccolite ottenne invece un metallo bianco che battezzò nichel, dal Tedesco *kupfernichel* (falso rame) o da *nickel* (folletto, diavoletto).

La prima moneta di nichel puro venne usata nel 1881 in Svizzera, e più in particolare sono stati battuti in Canada (uno dei più grandi produttori di nichel del mondo, al momento).

Durante il periodo bellico 1942-1945, il nichel è stato rimosso dalle monete canadesi e statunitensi, a causa dell'uso del metallo in guerra.

Il Canada fu costretto a smettere di fare monete di puro nichel nel 1981, utilizzando la lega di nichel puro al 99,9% dopo il 1968 solo per le monete di valore più elevato. Infine, nel 21° secolo, con l'aumento dei prezzi del nichel, la maggior parte dei paesi che avevano usato in passato nichel nelle loro monete abbandonarono il metallo per ragioni di costo.

Gli Stati Uniti rimane una delle poche nazioni che ancora utilizza il metallo per la placcatura esterna della moneta da cinque centesimi.

7.2.Caratteristiche

Il nichel è un metallo bianco-argenteo, con una leggera sfumatura dorata.

Si tratta di uno dei quattro elementi che sono magnetici a temperatura ambiente, gli altri sono di ferro, cobalto e gadolinio. La sua temperatura di Curie è di 355 ° C, il che significa che non è magnetico sopra questa temperatura.

La cella elementare del nichel ha una struttura cubica a facce centrate con il parametro reticolare di 0,352 nm e un raggio atomico di 0.124 nm.

Il nichel appartiene ai metalli di transizione ed è duro e duttile.

Si accompagna molto spesso con il cobalto: entrambi si possono trovare nel ferro meteorico. È assai apprezzato per le proprietà che conferisce alle leghe metalliche di cui fa parte.

A causa della particolare lega usata, la moneta americana detta "nichelino" (*nickel*) non è ferromagnetica, mentre l'equivalente canadese lo era fino all'anno di conio 1958 compreso.

Lo stato di ossidazione più comune del nichel è +2, ma sono stati osservati anche complessi di nichel in stati di ossidazione 0, +1 e +3.

Proprietà chimico-fisiche

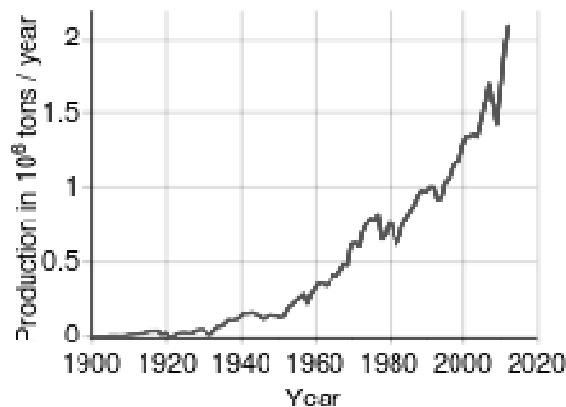
Stato della materia	solido (ferromagnetico)
Punto di fusione	1728 K (1455 °C)
Punto di ebollizione	3186 K (2913 °C)
Volume molare	$6,59 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	370,4 kJ/mol
Calore di fusione	17,47 kJ/mol
Tensione di vapore	237 Pa a 1726 K
Velocità del suono	4970 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,91 (Scala di Pauling)
Calore specifico	440 J/(kg·K)
Conducibilità elettrica	$14,3 \times 10^6 \text{ /(m}\cdot\text{ohm)}$
Conducibilità termica	90,7 W/(m·K)
Energia di prima ionizzazione	737,1 kJ/mol
Densità	8908 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	58,6934 amu
Raggio atomico	135 (149) pm
Raggio covalente	121 pm
Raggio di van der Waals	163 pm
Configurazione elettronica	[Ar]3d ⁸ 4s ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 16, 2
Stati di ossidazione	2,3 (debolmente basico)
Struttura cristallina	cubica a facce centrate

7.3. Produzione

Nel 2011, la Russia è stata la più grande produttrice di nichel con circa il 20% della produzione mondiale seguito da vicino da Canada, Australia, Indonesia e Filippine.



Andamento temporale della produzione di nichel

Il grosso di tutto il nichel viene estratto da due tipi di deposito minerale; il primo tipo sono lateriti in cui il minerale principale sono limonite nichelifera [(Fe,Ni)O(OH)] e garnierite (un silicato idrato di nichel). Il secondo tipo sono depositi di solfuri di origine magmatica in cui il principale minerale è la pentlandite [(Ni,Fe)₉S₈].

Il nichel si trova anche nella kamacite, una lega naturale di ferro e nichel. Le riserve maggiori di nichel sono in Australia e Nuova Caledonia e ammontano a circa il 45% delle riserve totali note.

Si stima però che, a partire dalle zone emerse in cui si è osservato almeno 1% di concentrazione di nichel, le risorse di nichel disponibili siano almeno 130 milioni di tonnellate (circa il doppio delle riserve già note). Il 60% sono in lateriti il 40% in depositi di solfuri.

Il nichel è recuperato attraverso la metallurgia estrattiva. Il nichel viene estratto dai suoi minerali dai processi di tostatura e di riduzione convenzionali che producono un metallo di purezza maggiore del 75%. In molte applicazioni dell'acciaio inox, il nichel puro al 75% può essere usato senza ulteriore purificazione, a seconda della composizione delle impurità.

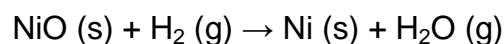
7.3.1.Processo Mond

Il processo Mond è una tecnica ideata da Ludwig Mond nel 1890 per estrarre e purificare nichel. Il processo è stato usato commercialmente prima della fine del 19° secolo. Questo processo converte gli ossidi di nichel in nichel puro.

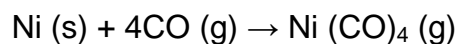
Il processo sfrutta la combinazione chimica del monossido di carbonio col nichel, con formazione di un complesso carbonilico. Il nichel carbonile viene poi semplicemente decomposto con formazione di nichel allo stato puro. Nessun altro elemento forma un composto carbonilico nelle condizioni blande utilizzate nel processo.

Questo processo ha tre fasi:

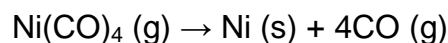
1. L'ossido di nichel viene fatto reagire con syngas (miscela di gas) a 200 ° C per eliminare l'ossigeno, lasciando nichel impuro. Le impurità sono ferro e cobalto.



2. Il nichel impuro viene fatto reagire con un eccesso di monossido di carbonio a 50-60 ° C per formare il gas nichel carbonile, lasciando le impurità come solidi.



3. La miscela di monossido di carbonio in eccesso e nichel carbonile viene riscaldata a 220-250 ° C. Per riscaldamento, nichel tetracarbonile si decompone per dare nichel puro:



Questo processo è stato utilizzato anche per la nichelatura su altri metalli, in cui una forma complessa o spigoli vivi risultano difficili da galvanizzare. Anche se i risultati sono buoni, la tossicità lo rende poco pratico come processo industriale.

7.3.2.Valore del metallo

Il prezzo di mercato del nichel è salito nel corso del 2006 e nei primi mesi del 2007, a partire dal 5 aprile 2007 il metallo è stato scambiato a 52.300

USD/tonnellata. Il prezzo è quindi sceso drasticamente fino ad arrivare, nel settembre 2013, a 13.778 USD/tonnellata.

La moneta di nichel da 5 centesimi di dollaro contiene 0,04 once (1,25 g) di nichel, che al prezzo di aprile 2007 valeva 6,5 centesimi, con 3,75 grammi di rame del valore di circa 3 centesimi, rendendo il valore del metallo a più di 9 centesimi. Dal momento che il valore nominale di un nichel è di 5 centesimi, questo ha reso la monetina un bersaglio attraente per la fusione da parte di chi voleva trarre profitto dalla vendita dei metalli. Tuttavia, la United States Mint, in previsione di questa pratica, ha implementato nuove regole provvisorie il 14 Dicembre 2006, che criminalizzano la fusione e l'esportazione di centesimi e nichelini. I trasgressori possono essere puniti con una multa fino a 10.000 euro e/o in carcere per un massimo di cinque anni.

A partire dal 19 settembre 2013, il valore di fusione di un nickel degli Stati Uniti (rame e nichel inclusi) è 0,0450258 dollari, che rappresenta il 90% del suo valore nominale.

7.4.Applicazioni

Circa il 65% del nichel consumato nel mondo occidentale viene impiegato per fabbricare acciaio inox austenitico; un altro 12% viene impiegato in superleghe. Il restante 23% del fabbisogno è diviso fra altri tipi di acciaio, batterie ricaricabili, catalizzatori e altri prodotti chimici, conio, prodotti per fonderia e placcature.

Data la sua ottima resistenza all'ossidazione, l'uso del nichel riguarda:

- l'acciaio inossidabile e altre leghe resistenti alla corrosione;
- l'acciaio al nichel, usato per impieghi a bassa temperatura;
- l'alnico, una lega, usato nei magneti;
- il mumetal, che ha una permeabilità magnetica particolarmente alta, e si usa per schermare campi magnetici;
- il monel, una lega di nichel estremamente resistente alla corrosione, usata per eliche di navi, attrezzature da cucina e tubature di impianti chimici industriali;
- le leghe a memoria di forma, come il nitinol, usate in robotica e in endodonzia (un ramo dell'odontoiatria);
- le batterie ricaricabili, come le batterie al nichel-idruro metallico e al nichel-cadmio;
- la monetazione: negli Stati Uniti e in Canada il nichel è usato nelle monete da un centesimo; in Italia, le monete da 50 e 100 lire erano fatte di acmonital o di cupronichel, due leghe di nichel; molti altri stati usano o hanno usato nichel nelle loro monete;
- l'elettrodeposizione;
- i crogiuoli per laboratori chimici;
- l'idrogenazione degli oli vegetali: in questo caso, il nichel viene finemente polverizzato e risulta un catalizzatore;
- il rivestimento di ferro, l'ottone e altri materiali metallici;
- certe leghe, come per esempio l'argento tedesco.

7.4.1.Nichelatura

La nichelatura è un trattamento superficiale a cui possono essere sottoposti alcuni materiali. Si distingue in due metodi di lavorazione, nichelatura elettrolitica e nichelatura chimica. Lo scopo del trattamento è quello di modificare le caratteristiche superficiali dei materiali lavorati (durezza, resistenza ad agenti esterni, ecc.).

La nichelatura elettrolitica, a causa del metodo di lavorazione utilizzato, può essere eseguita esclusivamente su materiale metallico, che immerso in bagni specifici, viene ricoperto tramite un passaggio di corrente elettrica che trasporta atomi da barrette di materiale puro al materiale che si vuole ricoprire.

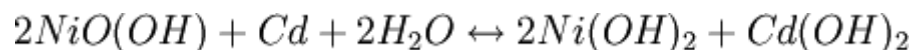
La nichelatura chimica è eseguibile su materiali diversi (metallo, vetro, plastica) e si differenzia dalla elettrolitica perché il riporto di nichel segue esattamente la geometria del pezzo. Per questo su pezzi meccanici che richiedono una precisione estrema, la nichelatura chimica è ampiamente preferita a quella elettrolitica.

7.4.2.Batterie

La batteria nota come accumulatore nichel-cadmio (comunemente abbreviata NiCd) è un tipo molto popolare di accumulatore ricaricabile, usato spesso in apparecchi portatili dell'elettronica di consumo ed in giocattoli, ed impiega i metalli nichel (Ni) e cadmio (Cd) come reagenti chimici.

Le batterie NiCd contengono un elettrodo positivo di idrossido di nichel, un elettrodo negativo di idrossido di cadmio, un separatore e un elettrolita alcalino. Esse di solito hanno un contenitore di metallo con una placca sigillante con una valvola di sicurezza auto-sigillante. Gli elettrodi, isolati da ogni altra cosa tramite il separatore, sono arrotolati a spirale dentro al contenitore.

La reazione chimica che avviene in una batteria NiCd è:



Questa reazione va da sinistra a destra quando la batteria viene scaricata e da destra a sinistra quando viene ricaricata. L'elettrolita alcalino (di solito KOH) non viene consumato in questa reazione.

Grazie al buon rapporto peso energia rispetto alle batterie basate sulla tecnologia al piombo e alla buona durata, le batterie al nichel-cadmio di maggior capacità con un elettrolita umido sono usate per le macchine elettriche e come batterie per il motore d'avviamento per gli aerei.

Vantaggi:

- Richiedono meno cura e sono più difficili da danneggiare.
- Di solito durano molto tempo (molti cicli carica-scarica)
- Possono solitamente essere scaricate o caricate più velocemente rispetto alle gel-cell oppure alle batterie piombo-acido.
- Non vengono danneggiate se vengono lasciate scariche per molto tempo.

Svantaggi:

- Gli accumulatori NiCd sono relativamente costosi. A confronto con gli accumulatori al piombo i materiali e le lavorazioni sono più costose.
- Possono sviluppare un falso effetto "fondo del barile", non accettando di essere ulteriormente scaricate, se molto spesso, di routine vengono portate allo stesso livello di scarica e poi ricaricate (effetto memoria).

Le batterie NiCd contengono cadmio, che è un metallo pesante tossico e quindi richiede attenzione speciale durante il suo smaltimento. Negli Stati Uniti infatti, parte del prezzo di una batteria NiCd serve allo smaltimento della stessa alla fine del suo ciclo di vita.

7.4.3. Leghe di nichel

Come detto in precedenza, il nichel è un elemento che presenta le seguenti caratteristiche

- elevata duttilità
- ottima resistenza alla corrosione
- ottima resistenza meccanica ad alte temperature

Con l'aggiunta di alcuni elementi di lega è possibile enfatizzare alcune di tali proprietà. Ad esempio l'aggiunta di molibdeno e cromo aumenta la resistenza alla corrosione della lega.

Una comune applicazione delle leghe di nichel è ad esempio nei materiali strutturali impiegati nella costruzione dei turbogas. In tali impianti infatti coesistono condizioni molto avverse per i materiali quali: alte temperature, ambiente corrosivo ed alte sollecitazioni.

Si evidenziano in particolare tre diverse leghe di nichel:

1. Nichel commercialmente puro
2. Leghe nichel-cromo
3. Leghe nichel-cromo-ferro

Il nichel commercialmente puro è identificato solitamente con una numerazione standard (Es: 200, 201, 270) . Tali leghe sono induribili mediante incrudimento, a tali leghe spesso vengono aggiunti particolari alliganti quali Alluminio e Titanio al fine di migliorarne le capacità meccaniche.

Le leghe di nichel-cromo (chiamate anche *Nimonic*) sono costituite generalmente da circa l'80% di nichel e da circa il 20% di cromo, più piccole percentuali di altri alliganti; sono leghe con le seguenti proprietà

- Ottima resistenza alla corrosione dovuta anche alla presenza del cromo che ossidando genera una patina protettiva sulla superficie del pezzo
- Basso carico di snervamento

Le leghe nichel-cromo-ferro (*Inconel* o *Hastelloy* a seconda degli elementi di lega disciolti) sono leghe solitamente composte da circa il 70% di nichel, il 20% di cromo, il 10% di ferro più piccole percentuali di altri alliganti. Il ferro in

particolare serve a sostituire il nichel che risulta essere molto più costoso. In particolare le Hastelloy (forte presenza di molibdeno) risultano particolarmente efficaci nella resistenza alla corrosione.

7.5.Importanza biologica e precauzioni

Molti (ma non tutti) gli enzimi del tipo idrogenasi contengono nichel in aggiunta agli aggregati ferro-zolfo. I siti nichel in queste idrogenasi hanno il compito di ossidarsi piuttosto che di sviluppare idrogeno: pare che il sito nichel cambi il suo stato di ossidazione durante l'azione dell'enzima, e sono state presentate prove a sostegno dell'ipotesi che i centri nichel siano i reali siti attivi di questa classe di enzimi.

Un coenzima nichel-tetrapirrolo, il Co-F430, è presente nella metil-CoM-riduttasi e nei batteri metanogeni. Il tetrapirrolo è un intermedio nella struttura fra porfirina e corrina. Di recente sono state osservate variazioni sia nello stato di ossidazione che nel tipo di coordinazione del nichel all'interno di tale enzima. Esiste anche una carbonio-monossido-deidrogenasi contenente nichel, ma si sa molto poco sulla sua struttura.

L'esposizione (TLV-TWA) al nichel metallico ed ai suoi sali solubili non dovrebbe superare gli $0,05 \text{ mg/m}^3$ per 40 ore a settimana; fumi e polveri di solfuro di nichel sono considerati cancerogeni; molti altri composti del nichel sono sospetti cancerogeni.

Il nichel tetracarbonile ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$) è un gas estremamente tossico la cui tossicità è la combinazione della tossicità del metallo con la tendenza che il composto ha a dissociarsi liberando monossido di carbonio, anch'esso altamente tossico. Persone particolarmente sensibilizzate possono mostrare una allergia al nichel che si manifesta sulle zone della pelle esposte ad esso. L'Unione Europea regola per decreto la quantità di nichel che può essere contenuta in prodotti che sono a contatto con la pelle. Nel 2002 in un articolo della rivista *Nature* alcuni ricercatori hanno dimostrato che le monete da 1 e 2 euro eccedono questi limiti. Sembra che questo sia dovuto ad una reazione galvanica.

CAPITOLO 8

Titanio

Il titanio è l'elemento chimico di numero atomico 22. Il suo simbolo è Ti. È un metallo leggero, resistente, di colore bianco metallico, lucido, resistente alla corrosione.

Il titanio non si trova libero in natura, ma è il nono elemento per abbondanza nella crosta terrestre (0,6% della massa) ed è presente in molte rocce ignee e nei sedimenti da esse derivanti. Si trova principalmente nei seguenti minerali: anatasio, brookite, ilmenite, leucoxene, perovskite, rutilo, e titanite nonché nei titanati e in molti minerali ferrosi. Di questi minerali solo l'ilmenite, il leucoxene e il rutilo hanno un'importanza economica significativa.

Il titanio viene utilizzato nelle leghe leggere resistenti e nei pigmenti bianchi.

8.1.Cenni storici

Il titanio (dal latino *Titanus*, Titano, nome dei primi figli di Gea e Urano) fu scoperto nel 1789 nei minerali di rutilo dal chimico tedesco Heinrich Klaproth. Qualche anno dopo (nel 1791) il Reverendo inglese William Gregor riconobbe la sua presenza nell'ilmenite. Nel 1795 Klaproth battezzò l'elemento con il nome dei Titani della mitologia greca.

Il titanio metallico puro (99,9%) venne preparato per la prima volta nel 1910 da Matthew Albert Hunter tramite riscaldamento di $TiCl_4$ con del sodio a 700-800 °C.

Il metallo di titanio non venne usato al di fuori dei laboratori fino al 1946 quando William Justin Kroll dimostrò che il titanio poteva essere prodotto commercialmente tramite riduzione del tetracloruro di titanio con il magnesio (processo Kroll, il metodo oggi più usato).

8.2.Caratteristiche

Il titanio è un elemento metallico che è ben conosciuto per la sua resistenza alla corrosione (quasi quanto il platino) e per il suo alto rapporto resistenza/peso. È leggero, duro, con una bassa densità. Allo stato puro è abbastanza duttile, lucido, di colore bianco metallico. Tuttavia le leghe di titanio non sono facilmente lavorabili, e la difficoltà di lavorazione alle macchine utensili è paragonabile a quella dell'acciaio inossidabile, notoriamente il più problematico da lavorare per asportazione di truciolo.

Il punto di fusione relativamente alto di questo elemento lo rende utile come metallo refrattario.

Il titanio è resistente come l'acciaio ma il 40% più leggero, pesa il 60% in più dell'alluminio ma con una resistenza doppia. Queste proprietà rendono il titanio molto resistente alle forme usuali di fatica dei metalli.

Questo metallo forma una patina di ossido passivo se esposto all'aria, ma quando è in un ambiente libero da ossigeno è molto duttile.

Il titanio, che brucia se riscaldato nell'aria, è anche l'unico elemento che brucia in un gas di azoto puro. Il titanio è resistente all'acido solforico diluito e all'acido cloridrico, oltre che ai gas di cloro, alle soluzioni di cloruri e alla maggior parte degli acidi carbossilici.

Esperimenti hanno mostrato che il titanio naturale diventa altamente radioattivo se bombardato con nuclei di deuterio, emettendo principalmente positroni e raggi gamma.

Il metallo è dimorfico con forma alfa esagonale che diventa beta cubica molto lentamente, alla temperatura di circa 880 °C. Quando raggiunge il colore rosso il titanio si combina con l'ossigeno e quando raggiunge i 550 °C si combina con il cloro.

A temperatura ambiente si passiva per formazione di una patina di ossido, ad alta temperatura reagisce rapidamente con ossigeno e reagisce anche con idrogeno, azoto e alogeni. Non è attaccato dagli acidi fatta eccezione dell'acido fluoridrico che forma fluorocomplessi solubili, gli acidi ossidanti accentuano la formazione della patina passivante di ossido, neanche gli alcali acquosi a caldo lo attaccano.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido
Punto di fusione	1941 K (1667,85 °C)
Punto di ebollizione	3560 K, (3286,85 °C)
Volume molare	$10,64 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	421 kJ/mol
Calore di fusione	15,45 kJ/mol
Tensione di vapore	0,49 Pa a 1933 K
Velocità del suono	4140 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,54 (Scala di Pauling)
Calore specifico	520 J/(kg*K)
Conducibilità elettrica	$2,34 \times 10^6 \text{ /(m}\cdot\text{ohm)}$
Conducibilità termica	21,9 W/(m*K)
Energia di prima ionizzazione	658,8 kJ/mol

Densità	4507 kg/m ³
----------------	------------------------

Proprietà atomiche

Peso atomico	47,867 amu
Raggio atomico	140 pm
Raggio covalente	136 pm
Raggio di van der Waals	n.d.
Configurazione elettronica	[Ar]3d ² 4s ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 10, 2
Stati di ossidazione	4
Struttura cristallina	esagonale

8.3. Produzione

Significativi depositi di minerali di titanio si trovano in Australia, Scandinavia, Nord America e Malesia.

Il metallo si trova nei meteoriti ed è stato rintracciato nel Sole e nelle stelle di tipo M. Le rocce portate dalla Luna durante la missione Apollo 17 erano composte per il 12,1% di TiO₂. Il titanio si trova inoltre nelle ceneri di carbone, nelle piante ed anche nel corpo umano.

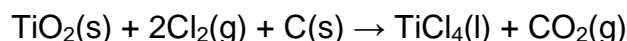
Poiché il titanio metallico può bruciare in atmosfera pura di azoto ed alle alte temperature reagisce facilmente con l'ossigeno e il carbonio, è difficoltoso preparare il metallo di titanio puro.

8.3.1. Processo Hunter

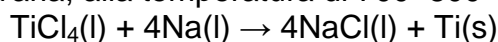
Il processo Hunter fu il primo metodo che permise di ottenere titanio metallico puro. Il titanio, scoperto da William Gregor nel 1791, si rivelò molto difficile da isolare. Nel 1887 Lars Fredrik Nilson e Otto Pettersson riuscirono ad ottenerlo puro al 95% riducendo il tetracloruro di titanio con sodio in un cilindro di acciaio inossidabile a tenuta d'aria. Nel 1895 Henri Moissan lo ottenne puro al 98% riducendo diossido di titanio con carbone in una fornace elettrica. Nel 1910 Hunter produsse titanio puro al 99,9% col metodo che divenne noto come processo Hunter.

Il processo inizia dalla preparazione di una miscela di rutilo (un minerale composto da diossido di titanio, TiO₂), cloro e coke. Trattando la miscela ad alta

temperatura, il coke serve come fonte di carbonio per fissare l'ossigeno del TiO_2 , e si ottiene tetracloruro di titanio, TiCl_4 , e diossido di carbonio, CO_2 :



Nel secondo passaggio, che costituisce il processo Hunter vero e proprio, il tetracloruro di titanio è ridotto con sodio per formare titanio metallico. A differenza di Nilson e Pettersson, Hunter usò tetracloruro di titanio molto puro e ottenne titanio puro al 99,9%. La riduzione avveniva in una bomba di acciaio inossidabile a tenuta d'aria, alla temperatura di 700–800 °C:



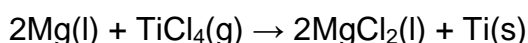
Questa reazione è pericolosa sia perché utilizza sodio elementare, sia perché avviene in modo esplosivo. Molti degli esperimenti di Hunter furono condotti sul campo di calcio del campus dell'università.

La pericolosità del processo Hunter e la sua scarsa efficienza lo rendono inadatto a produrre grandi quantità di titanio. La produzione di titanio rimase una curiosità di laboratorio finché dopo il 1940 non fu introdotto il processo Kroll, molto più efficiente.

8.3.2. Processo Kroll

Il processo Kroll è il più importante processo industriale per produrre titanio metallico e ha sostituito il processo Hunter in quasi tutta la produzione commerciale.

Il minerale raffinato (rutilo o ilmenite) viene ridotto in un reattore a letto fluidizzato a 1000 °C con coke derivato dal petrolio. La miscela è quindi trattata con cloro gassoso, ottenendo tetracloruro di titanio, TiCl_4 , e altri cloruri volatili, che vengono quindi separati con una distillazione frazionata in continuo. Il TiCl_4 viene inviato in un reattore separato di acciaio inossidabile, dove viene ridotto con magnesio o sodio liquidi (con un eccesso del 15-20%) a 800–850 °C in atmosfera di argon:



Il processo è complicato dalla riduzione parziale del titanio che forma anche TiCl_2 e TiCl_3 . Il cloruro di magnesio può essere riciclato a magnesio con metodi elettrolitici. Il titanio viene ottenuto sotto forma di spugna porosa, che viene purificata per distillazione sotto vuoto e quindi fusa sotto vuoto in un forno elettrico ad arco. I lingotti prodotti sono spesso rifusi, sempre sotto vuoto, per rimuovere inclusioni e garantire l'uniformità del prodotto. L'intero processo è molto costoso; il titanio è circa sei volte più caro dell'acciaio inossidabile.

8.3.3. Elettrolisi del tetracloruro di titanio

Un altro metodo per produrre titanio metallico puro a partire da tetracloruro di titanio è l'elettrolisi del TiCl_4 , comunemente nota come processo Dow-Howmet. Nel 1953, Kroll ha predetto che entro 15 anni il titanio sarebbe stato prodotto attraverso processi elettrolitici, i quali si sono sviluppati contemporaneamente al processo Kroll ed Hunter. I processi elettrolitici hanno sempre promesso un

effetto sul prezzo del titanio simile a quello avuto con l'introduzione del processo Hall-Heroult sul costo dell'alluminio: prima di Hall-Heroult, l'alluminio era prodotto tramite riduzione del sodio ed era più costoso dell'oro; attualmente l'alluminio costa meno di \$1.00 a libbra. Tuttavia, le significative differenze fra alluminio e titanio rendono molto più difficile il processo elettrolitico per quest'ultimo. Per cominciare, il punto di fusione del titanio è 1000°C maggiore di quello dell'alluminio; inoltre, tutti i processi elettrolitici sperimentati fino ad ora hanno prodotto titanio solido che presenta strutture dendritiche e perdita di elettrolita. Infine, nel bagno elettrolitico, l'alluminio ha soltanto una condizione stabile di valenza, mentre il titanio ne ha due; questo stato di valenza multipla causa una perdita d'efficienza dell'elettrolita.

Il problema maggiore per l'affermazione del processo Dow-Howmet come processo utilizzabile commercialmente è che esso non può essere di meno costoso del processo di Kroll poiché entrambi partono dallo stesso composto, $TiCl_4$ (\$1.45 per libbra di titanio). Alcune analisi economiche hanno indicato un maggior risparmio nei processi elettrolitici rispetto al processo di Kroll, ma aziende che hanno costruito impianti sperimentali su scala elettrolitica (Dow-Howmet, RMI) non hanno riscontrato nella pratica questi risparmi. I processi elettrolitici sono stati la principale area di ricerca attiva per l'estrazione di titanio, ma nessuno di essi ha condotto ad una produzione commerciale del titanio su larga scala. Parte del problema può essere che il tempo di sviluppo di un processo è più lungo del ciclo di mercato del titanio, e nessuno degli impianti sperimentali realizzati è riuscito a gestire bilanci negativi per riuscire a sopravvivere. Un altro problema può essere che il mercato del titanio è cresciuto così lentamente che non c'è mai stata l'esigenza di impianti di base completamente nuovi; infatti, il numero dei produttori commerciali si è contratto: nel 1958, almeno sei aziende degli Stati Uniti si occupavano della produzione della spugna di titanio metallico; oggi ne resta soltanto uno, Timet. Ciò è parte di un discorso più ampio e ciclico, poiché il lento sviluppo del mercato del titanio è anche dovuto, in parte, al suo prezzo elevato ed all'inattendibilità ciclica della domanda.

La realtà è che il titanio può essere prodotto elettroliticamente; il problema è sempre di tipo economico. È possibile che un impianto elettrolitico commerciale possa sostituire il processo Kroll prima o poi, ma sembra improbabile che i processi elettrolitici che cominciano con $TiCl_4$ riducano drammaticamente il prezzo del titanio.

8.4.Applicazioni

Oltre il 95% della quantità totale di minerale di titanio estratto è utilizzato per la produzione del pigmento di diossido di titanio (TiO_2 estremamente puro), mentre solo il rimanente 5% per ottenere titanio metallico puro.

La fabbricazione del pigmento di TiO_2 avviene in due fasi distinte: l'estrazione e purificazione del diossido dal minerale, producendo in tal modo la particella di base del pigmento, e la finitura, che si compone di trattamento superficiale, essiccamento e macinazione.

Le vernici fatte con il biossido di titanio sono eccellenti riflettenti della radiazione infrarossa e sono quindi usate estensivamente dagli astronomi.

Grazie alla loro resistenza (anche alla corrosione), leggerezza, e capacità di sopportare temperature estreme, le leghe di titanio vengono utilizzate principalmente nell'industria aeronautica e aerospaziale, anche se il loro utilizzo in prodotti di consumo quali: mazze da golf, biciclette, componenti motociclistici e computer portatili, sta diventando sempre più comune. Il titanio viene spesso messo in lega con: alluminio, ferro, manganese, molibdeno e altri metalli.

Il carburo di titanio (TiC; peso specifico 4.93; punto di fusione 2940 gradi Celsius) il nitruro di titanio (TiN; peso specifico 5.40; punto di fusione 2960 gradi Celsius) e più recentemente, il derivato carbonitrurico (Ti₁₀C₇N₃; peso specifico 5.02; punto di fusione 3520 gradi Celsius) sono composti altamente refrattari, inerti sotto le comuni condizioni di temperatura e resistenti all'attacco della maggior parte degli acidi minerali ed alcali.

Per tali ragioni sono impiegati nella costruzione di utensili e macchinari che possiedono parti destinate alle alte velocità con attrito, nel rivestimento di crogioli per contenere acidi o basi molto forti e componenti di missili sottoposti a usura termica (ad esempio ugelli).

Altri impieghi:

- Grazie all'eccellente resistenza all'acqua di mare, viene usato per fabbricare parti dei propulsori marini.
- Un uso tecnologico molto importante, legato alla sua resistenza alle soluzioni saline, è come materiale metallico di contatto con i fluidi ad alta concentrazione salina negli impianti di dissalazione dell'acqua marina.
- Viene utilizzato per produrre gemme artificiali relativamente morbide.
- Il tetracloruro di titanio (TiCl₄), un liquido incolore, viene usato per ottenere l'iridescenza del vetro, e poiché emette un fumo denso nell'aria umida, viene anche usato per la fabbricazione di fumogeni.
- In aggiunta ad essere un importante pigmento, il biossido di titanio viene impiegato nei filtri solari grazie alla sua capacità di proteggere la pelle.
- Ha la proprietà di essere biocompatibile, in quanto presenta porosità superficiale analoga a quella dei tessuti umani, per cui risulta fisiologicamente inerte. Per questo motivo la lega a base di titanio Ti6Al4V viene utilizzata nelle componenti protesiche di anca e ginocchio, e nelle protesi implantari dentarie. Tuttavia dato l'alto coefficiente di frizione non viene mai utilizzato come componente di giunzione articolare.
- Il suo essere inerte e la colorazione attraente lo rendono un metallo popolare per l'uso nei piercing.
- Sempre per la sua bioinerzia e resistenza meccanica, in ambito sanitario è utilizzato per la fabbricazione di clips chirurgiche da sutura permanente ed in odontoiatria per la realizzazione di impianti dentari.
- Il titanio viene usato per le lenti degli occhiali.
- Il carburo ed il nitruro di titanio (TiC e TiN) vengono utilizzati nella fabbricazione di inserti per utensili adatti al taglio dei metalli ad alta velocità, cioè i cosiddetti inserti in "metallo duro". In particolare il carburo

di titanio viene utilizzato, insieme al carburo di tungsteno (WC), al cobalto e ad altri carburi (carburo di niobio e carburo di tantalio) per realizzare il corpo degli inserti, mentre il nitrato di titanio serve per il rivestimento superficiale degli inserti.

- Facendo attraversare una corrente elettrica a temperature molto basse, in stati sottili di nitrato di titanio, si è scoperto il fenomeno detto di superisolamento.
- In alcune occasioni, è stato utilizzato per la fabbricazione di penne stilografiche. Nel 1970, all'indomani dell'allunaggio, la Parker produsse per un breve periodo la T-1, una stilografica interamente in titanio, in omaggio ai materiali usati nella missione spaziale. Nel 2000 la casa produttrice italiana Omas produsse una serie di stilografiche del modello classico a dodici facce "arte italiana" interamente in titanio (sia il corpo che il pennino). La serie venne denominata T-2 ed è stata commercializzata solo per un breve periodo.
- Grazie alla sua resistenza alle soluzioni saline, il titanio viene impiegato nella fabbricazione delle casse degli orologi.

CAPITOLO 9

Magnesio

Il magnesio è l'elemento chimico di numero atomico 12. Il suo simbolo è Mg. Il magnesio è l'ottavo elemento più abbondante e costituisce circa il 2% della crosta terrestre, inoltre è il terzo per abbondanza tra gli elementi disciolti nell'acqua marina.

Oltre alle rocce e all'acqua marina, il magnesio è presente sia nel mondo vegetale sia in quello animale, di cui costituisce uno dei componenti essenziali. In natura, però, non esiste allo stato libero, ma si trova complessato con altri elementi.

Questo metallo alcalino-terroso è principalmente usato come agente legante nella produzione di leghe alluminio-magnesio. Dal momento che il magnesio è meno denso dell'alluminio, queste leghe sono apprezzate per la loro leggerezza e la loro forza.

9.1.Cenni storici

Il nome prende origine dalla parola greca che indica una prefettura della Tessaglia chiamata Magnesia. Il termine *magnesia* veniva in passato attribuito dagli alchimisti a numerose sostanze, chimicamente diverse ma simili per consistenza e colore, estratte nel territorio della città.

Joseph Black, in Inghilterra, riconobbe il magnesio come elemento nel 1755, Sir Humphrey Davy lo isolò elettroliticamente nel 1808 da una miscela di magnesia e ossido di mercurio, mentre Antoine Bussy lo preparò in forma coerente nel 1831.

Si trova in grossi giacimenti di magnesite, dolomite, e altri minerali.

9.2.Caratteristiche

Il magnesio è un metallo leggero, di colore bianco argento e abbastanza duro, che si appanna leggermente se esposto all'aria.

La polvere di questo metallo si scalda e brucia con una fiamma bianca a contatto con l'aria. È difficile che prenda fuoco quando viene conservato in grosse quantità, ma si infiamma facilmente se disposto in strisce o filamenti sottili (usato per le lampade fotografiche a flash).

Una volta acceso, è difficile da spegnere, essendo in grado di bruciare in azoto (formando nitruro di magnesio), anidride carbonica (formando ossido di magnesio e carbonio) e acqua (formando ossido di magnesio e idrogeno). Questa proprietà è stata utilizzata in armi incendiarie utilizzate nel bombardamento delle città nella seconda guerra mondiale, l'unica concreta difesa è quella di soffocare una fiammata con della sabbia asciutta per escludere l'atmosfera.

Tali proprietà sono dovute all'elevato calore specifico del magnesio, il quarto valore più alto tra i metalli.

I composti del magnesio sono tipicamente cristalli bianchi e la maggior parte di questi sono solubili in acqua, formando lo ione magnesio Mg^{2+} .

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido (paramagnetico)
Punto di fusione	923 K (649,85 °C)
Punto di ebollizione	1363 K (1089,85 °C)
Volume molare	$14,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	127,4 kJ/mol
Calore di fusione	8,954 kJ/mol
Tensione di vapore	361 Pa a 923 K
Velocità del suono	4 602 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	1,31 (scala di Pauling)
Calore specifico	1020 J/(kg K)
Conducibilità elettrica	$22,6 \times 10^6 \text{ /m } \Omega$
Conducibilità termica	156 W/(m K)
Energia di prima ionizzazione	737,7 kJ/mol
Densità	1738 kg/m ³

Proprietà atomiche

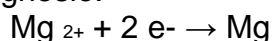
Peso atomico	24,3050 amu
Raggio atomico	150 pm
Raggio covalente	130 pm
Raggio di van der Waals	173 pm

Configurazione elettronica	[Ne]3s ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 2
Stati di ossidazione	2 (base forte)
Struttura cristallina	esagonale

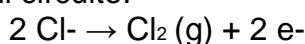
9.3. Produzione

La Cina è il fornitore dominante di magnesio, con circa l'80% della quota di mercato mondiale. Per ottenere il metallo, la Cina fa quasi completamente affidamento sul processo Pidgeon (la riduzione dell'ossido con il silicio ad alte temperature).

Negli Stati Uniti, il magnesio è principalmente ottenuto dall'elettrolisi di cloruro di magnesio fuso da salamoie, pozzi e acqua del mare. Al catodo, lo ione Mg²⁺ è diminuito di due elettroni a magnesio:



All'anodo, ogni coppia dello ione Cl⁻ viene ossidata in gas di cloro, rilasciando due elettroni per completare il circuito:



Gli Stati Uniti sono stati tradizionalmente il principale fornitore mondiale di questo metallo, fornendo il 45% della produzione mondiale, anche di recente, nel 1995. Oggi, la quota di mercato degli Stati Uniti è al 7%, con un unico produttore nazionale di magnesio rimasto.

Principali agenti leganti

- Alluminio: unito a zinco e silicio aumenta la resistenza della lega, senza influenzare considerevolmente il comportamento allo scorrimento viscoso ad alta temperatura, creando l'electron.
- Rame: aumenta la fluidità allo stato fuso sostituendo a questo scopo il berillio (bandito per la sua tossicità).
- Manganese: aggiunto in piccole dosi, serve a segregare le impurità di ferro, responsabili di una forte corrosione anodica a contatto con l'acqua salata.
- Terre rare: i metalli del gruppo dei lantanidi (cerio in particolare) e l'ittrio aumentano fortemente la resistenza delle leghe di magnesio alle alte temperature attraverso la formazione di precipitati duri e altofondenti, mentre lo scandio aumenta il punto di fusione della lega.
- Torio: aggiunto alle leghe magnesio-zinco, aumenta la resistenza alle alte temperature, ma è altresì usato raramente per la sua radioattività.
- Zirconio: usato come affinatore di grano.
- Argento: aggiunto alle leghe magnesio-terre rare ne aumenta considerevolmente la resistenza a tutte le temperature.

- Scandio: migliora la resistenza allo scorrimento viscoso quando forma precipitati; se entra solo in soluzione, aumenta il punto di fusione complessivo della lega stessa.
- Litio: conferisce al magnesio caratteristiche meccaniche inferiori, ma permette di raggiungere densità di 1,3 chilogrammi al decimetro cubo.
- Calcio: diminuisce la densità.

9.4.Applicazioni

I composti di magnesio, soprattutto l'ossido di magnesio, sono usati principalmente come materiale refrattario nei rivestimenti delle fornaci per la produzione di ferro e acciaio, metalli non ferrosi, vetro e cemento.

L'ossido di magnesio e altri composti sono usati anche in agricoltura e nell'industria chimica e delle costruzioni.

L'utilizzo principale di questo elemento è come additivo nelle leghe con l'alluminio dato che ne incrementa le proprietà meccaniche, fabbricative e di saldatura. Queste leghe alluminio-magnesio sono utilizzate soprattutto nelle lattine per le bevande.

I costi industriali in metallurgia sono prossimi a quelli dell'alluminio, ma a causa dell'infiammabilità tutte le attrezzature devono essere immerse in atmosfera controllata; questo incrementa di poco il costo delle attrezzature.

Altri utilizzi:

- Combinato in lega, specialmente con l'alluminio, è essenziale per componenti strutturali nell'industria missilistica, aeronautica, automobilistica e dei macchinari.
- Come additivo nei propellenti convenzionali e per la produzione di grafite nodulare nella produzione di ghisa.
- Come desolforante: per aiutare la rimozione dello zolfo dal ferro e dall'acciaio.
- Come agente riduttivo per la produzione di uranio puro e di altri metalli, partendo dai loro sali.
- L'idrossido di magnesio viene usato nel latte di magnesia, il cloruro di magnesio e il solfato di magnesio nei Sali di Epsom, e il magnesio citrato viene impiegato in medicina.
- La magnesite bruciata è utilizzata come rivestimento refrattario nelle fornaci.
- Data la facilità ad incendiarsi, brucia a temperature di 2200 °C con forte produzione luminosa, viene impiegato nei razzi di segnalazione, nei flash fotografici di vecchia concezione (ora sostituiti dai flash elettronici), nei fuochi pirotecnici e nelle bombe incendiarie.
- Il carbonato di magnesio ($MgCO_3$) in polvere viene usato dagli atleti, come i ginnasti o i sollevatori di pesi, per migliorare la presa sugli attrezzi.

9.5.Importanza biologica

Il magnesio forma con il calcio e con il fosforo il tessuto osseo, mentre solo una piccola quota è localizzata nei liquidi intracellulari e nel plasma. Il fabbisogno giornaliero per l'uomo adulto ammonta a 300-500 mg ed è facilmente soddisfatto grazie alla sua presenza in numerosi alimenti come: noci, cacao, semi di soia, fagioli, grano intero e tutti i vegetali verdi (il magnesio è infatti parte integrante della clorofilla).

L'assorbimento avviene a livello dell'intestino tenue ed è favorito dal contenuto plasmatico di vitamina D, mentre è inibito da elevate concentrazioni di calcio, proteine, fosfato della dieta, da diarrea e da alcolismo cronico. Mentre il Magnesio non ostacola l'assorbimento del Calcio, il Calcio inibisce l'assorbimento del Magnesio.

L'eliminazione di magnesio si ha con le feci e con l'urina. I diuretici, alcuni antibiotici e il diabete mellito aumentano notevolmente l'escrezione renale di magnesio. In queste condizioni o per scarso assorbimento si può avere ipomagnesemia che si manifesta con anoressia, nausea vomito, aumento dell'eccitabilità muscolare, vasodilatazione, aritmia e coma.

Al contrario un aumento del magnesio plasmatico determina depressione del Sistema Nervoso Centrale causando torpore, prostrazione, disturbi dell'attività cardiaca e respiratoria (evenienza piuttosto rara che verifica quando la quota di magnesio eliminata con l'urina aumenta a causa di una scarsa funzionalità renale o surrenale accompagnata ad una diminuita secrezione di aldosterone). Il metabolismo del magnesio è influenzato anche dal paratormone.

Questo minerale svolge un ruolo importante nelle reazioni enzimatiche in cui è coinvolta l'ATP, poiché in queste reazioni la forma attiva dell'ATP è complessata con lo ione magnesio Mg^{++} . Il magnesio interviene inoltre nella regolazione dell'eccitabilità delle membrane nervose e muscolari e nella trasmissione sinaptica.

CAPITOLO 10

Tungsteno

Il tungsteno è l'elemento chimico di numero atomico 74. Il suo simbolo è W. È un metallo di transizione duro, pesante, di colore da bianco a grigio-acciaio. Si trova in numerosi minerali, tra cui la wolframite e la scheelite. In forma pura trova ampio impiego in applicazioni elettriche ed i suoi composti sono ampiamente usati nell'industria. L'esempio più notevole del suo utilizzo è la produzione dei filamenti delle lampade ad incandescenza (e questo è dovuto al fatto che è il metallo con il più alto punto di fusione), ma le sue leghe sono usate anche nell'industria aerospaziale.

10.1.Cenni storici

Il nome "tungsteno" (o "tunsteno") deriva dallo svedese *tung sten*, "pietra pesante", benché nello svedese odierno il suo nome sia *volfram*. La sua esistenza fu ipotizzata per la prima volta da Peter Woulfe nel 1779 che esaminando la wolframite dedusse che doveva contenere un nuovo elemento. Nel 1781 Carl Wilhelm Scheele verificò che dalla tungstenite si poteva produrre un nuovo acido, che chiamarono *acido tungstico*. Scheele e Torbern Bergman ipotizzarono quindi che dalla riduzione dell'acido tungstico si sarebbe potuto isolare un nuovo metallo. Nel 1783 gli spagnoli Juan José e Fausto Delhuyar ottennero dalla wolframite un acido identico all'acido tungstico e più tardi nello stesso anno isolarono il tungsteno metallico riducendo l'acido tungstico con il carbone. A loro è quindi accreditata la scoperta dell'elemento. Durante la seconda guerra mondiale il tungsteno giocò un grande ruolo economico e politico. Il Portogallo, principale produttore europeo di wolframite, subì pressioni da entrambi i fronti; date le sue proprietà meccaniche e la sua resistenza il tungsteno è un metallo ideale per la produzione di armi, specialmente proiettili anti-corazza in grado di penetrare anche le blindature più solide.

La scarsità di questo metallo e il suo alto costo portarono in seguito all'invenzione dei proiettili a uranio impoverito, noti per il numero di tumori (soprattutto linfomi e leucemie) e altre gravi sindromi che il loro uso ha causato fra soldati e residenti nei teatri di guerra iracheni, somali, bosniaci, iugoslavi e kosovari, dall'inizio degli anni '90 in poi.

10.2.Caratteristiche

Il tungsteno puro ha un colore che varia dal grigio acciaio al bianco, ed è molto duro. Si può tagliare con un seghetto per metalli quando è molto puro, mentre se è impuro è molto fragile e difficile da lavorare; il tungsteno viene ottenuto tramite sinterizzazione in quanto dotato di una temperatura di fusione troppo elevata per poter essere colato. Successivamente viene lavorato tramite forgiatura, trazione o estrusione.

Dopo il carbonio, il punto di fusione del tungsteno è il più alto di tutti gli elementi puri (3422 °C): sue sono anche la più bassa pressione di vapore e la più alta resistenza alla trazione a temperature oltre i 1650 °C fra tutti i metalli.

Ha una ottima resistenza alla corrosione, la maggior parte degli acidi minerali lo intacca solo debolmente. Sul tungsteno metallico si forma uno strato protettivo di ossido all'aria, ma questa protezione viene meno alle alte temperature, a cui l'ossidazione non viene fermata.

Viene facilmente ossidato, sia puro che sotto forma di carburo dall'azione dell'acqua ossigenata

Quando viene aggiunto all'acciaio, il tungsteno ne aumenta notevolmente la durezza.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido
Punto di fusione	3695 K (3422 °C) ^[2]
Punto di ebollizione	5828 K (5555 °C)
Volume molare	$9,47 \times 10^{-6}$ m ³ /mol
Entalpia di vaporizzazione	824 kJ/mol
Calore di fusione	35,4 kJ/mol
Tensione di vapore	4,27 Pa a 3680 K
Velocità del suono	5174 m/s a 293,15 K
Elettronegatività	2,36
Calore specifico	130 J/(kg K)
Conducibilità elettrica	$1,89 \times 10^7$ S/m
Conducibilità termica	174 W/(m K)
Energia di prima ionizzazione	770 kJ/mol
Densità	19250 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	183,84 amu
Raggio atomico	135 pm
Raggio covalente	146 pm
Raggio di van der Waals	0,137 nm
Configurazione elettronica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
e⁻ per livello energetico	2, 8, 18, 32, 12, 2
Stati di ossidazione	6, 5, 4, 3, 2 (mediamente acido)
Struttura cristallina	cubica a corpo centrato

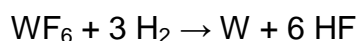
10.3. Produzione

Il tungsteno si trova nei minerali wolframite (tungstato di manganese e ferro; FeWO₄/MnWO₄), scheelite (tungstato di calcio, CaWO₄), ferberite e huebnerite. Importanti giacimenti di questi minerali si trovano in Austria, Bolivia, Cina, Portogallo, Russia, Corea del Sud e Stati Uniti (California, Colorado); la Cina produce il 75% della produzione mondiale.

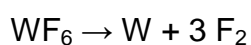
Circa 61.300 tonnellate di tungsteno sono stati prodotti nel 2009.

Il tungsteno viene estratto dai suoi minerali in diverse fasi. Il minerale viene poi convertito in ossido di tungsteno (VI) (WO₃), che viene riscaldato con idrogeno o carbonio per produrre polvere di tungsteno. Industrialmente viene prodotto per riduzione dell'ossido di tungsteno con idrogeno o carbonio.

La riduzione dall'idrogeno del WF₆ segue la formula chimica:



Oppure si usa anche la decomposizione pirolitica:



10.4.Applicazioni

Circa la metà del tungsteno è consumata per la produzione di materiali duri, ossia carburo di tungsteno (W_2C , WC) nei carburi cementati. Il restante uso riguarda leghe e acciai. Meno del 10% è utilizzato in altri composti chimici. I carburi cementati sono molto resistenti all'usura e sono usati nella lavorazione degli altri metalli, nell'industria mineraria, petrolifera e delle costruzioni. Il tungsteno si usa anche per i filamenti delle lampadine ad incandescenza e delle valvole termoioniche, e per vari tipi di elettrodi, perché si può ridurre in filamenti molto sottili che hanno un alto punto di fusione. Il carburo di tungsteno si sta usando da non molto tempo anche per bigiotteria e gioielleria grazie alle sue caratteristiche di resistenza al graffio e all'usura.

Altri usi:

- Le sue proprietà di densità e durezza lo rendono il candidato ideale per leghe pesanti usate in armamenti, dissipatori di calore e sistemi di pesi e contrappesi.
- È ideale per le freccette, di cui arriva a costituire l'80% del peso.
- Gli acciai rapidi sono spesso delle leghe di tungsteno; ne possono contenere fino al 18%.
- Superleghe contenenti questo metallo sono usate in pale di turbine, utensili d'acciaio e parti meccaniche o rivestimenti resistenti all'usura.
- Materiali compositi di tungsteno sono usati al posto del piombo in alcuni tipi di munizioni per armi da fuoco.
- Composti chimici del tungsteno si usano in catalizzatori, pigmenti inorganici e lubrificanti ad alta temperatura (disolfuro di tungsteno), stabili fino a 500 °C.
- Poiché il coefficiente di dilatazione termica del tungsteno è molto vicino a quello del vetro e al boro silicato, si usa il tungsteno per giunture stagne vetro-metallo.
- Si usa per penetratori ad energia cinetica come alternativa all'uranio impoverito.
- È utilizzato in saldatura in lega col torio per elettrodi che non fondono alla temperatura dell'arco voltaico.
- È utilizzato come materiale di contatto col plasma in impianti di fusione nucleare.
- Data la sua grande capacità di schermare le radiazioni (10 volte superiore a quella del piombo) viene utilizzato in applicazioni ove sia richiesta una buona capacità di assorbimento congiunta a dimensioni ridotte. Esso è inoltre lavorabile con più facilità del piombo ed è meno inquinante e più resistente (caratteristiche che ne rendono possibile l'uso sottomarino).
- Sotto forma di politungstato di sodio è utilizzato come liquido pesante per valutare la densità dei materiali, in particolare per valutazioni gemmologiche.
- È utilizzato nelle frese chirurgiche per osso e dentali, nella forma di carburo di tungsteno.

- È largamente utilizzato negli utensili per asportazione di truciolo nella forma di carburo di tungsteno sinterizzato noto con la denominazione di Widia.
- Viene utilizzato per la produzione di raggi X con il tubo radiogeno. Si sta valutando la possibilità di utilizzare il tungsteno al posto del piombo per realizzare i corpetti di protezione dalle radiazioni, utilizzati in radiologia.
- Sotto forma di pasta di tungsteno di alta densità è utilizzata nella pesca sportiva per bilanciare esche e terminali e, inoltre, rende il filo da pesca affondante se fatto passare dentro questa pasta durante l'imbobinamento.

Altri vari usi marginali: gli ossidi di tungsteno si usano nei rivestimenti ceramici, e i tungstati di calcio e magnesio sono usati diffusamente nelle lampade fluorescenti. Questo metallo si usa anche nei bersagli per raggi X e negli elementi riscaldanti per forni elettrici. Sali contenenti tungsteno sono usati in chimica e per la concia delle pelli. I *bronzi* al tungsteno (ossidi colorati di tungsteno) sono pigmenti usati, con altri composti, nelle vernici e nei colori. Da poco è stato scoperto un nuovo uso del tungsteno: se immerso in atmosfera di azoto liquido insieme a scariche elettriche ad alta tensione, il tungsteno per processi fisici ancora in parte ignoti si appuntisce fino ad arrivare alla minima punta possibile: un atomo.

10.5. Leghe di tungsteno

La durezza e la densità del tungsteno sono sfruttate per ottenere leghe pesanti. Un buon esempio è l'acciaio rapido, che può contenere fino al 18% di tungsteno.

L'alto punto di fusione del tungsteno lo rende un buon materiale per le applicazioni come gli ugelli dei razzi. Le leghe di tungsteno sono utilizzate in un'ampia gamma di applicazioni diverse, comprese le schermature per le radiazioni, le industrie aerospaziali e automobilistiche. Le superleghe contenenti tungsteno, quali Hastelloy e Stellite, vengono utilizzate nelle turbine e nei rivestimenti resistenti all'usura.

Classificazione delle leghe:

- **Gruppo uno.** Comprende leghe di tungsteno fuse ad arco pure o legate con renio o molibdeno.
- **Gruppo due.** Tungsteno di purezza commerciale, con grani equiassici e temperatura di ricristallizzazione dipendente dalla dimensione dei grani stessi.
- **Gruppo tre.** Comprende le leghe di tungsteno drogato con alluminio, potassio e silicio adatte alla produzione di filamenti perché a grani orientati (AKS) e leghe pure indurite con dispersioni di ossido di torio, caratterizzate da un alto grado di emissione termoionica. Ultimamente, a causa della nota radioattività del torio, si preferisce sostituire tali leghe con altre contenenti ossidi di terre rare (principalmente ittrio e cesio) e zirconio.

- Esistono poi leghe definite **Tungsten Heavy-Metal Alloys**, o WHAs, adatte per applicazioni massive quali contrappesi, zavorre, componenti per giroscopi e componenti per schermature anti radiazioni. I principali agenti leganti sono metalli di transizione ad alto peso molecolare quali molibdeno, nichel, ferro, cobalto e più raramente rame. Essi portano ad un indurimento per soluzione solida e il cobalto, in aggiunta al nichel, porta a un indurimento per precipitazione di composti intermetallici (principalmente Co_3W), soprattutto dopo un trattamento di invecchiamento.

CAPITOLO 11

Cromo

Il cromo è l'elemento chimico di numero atomico 24. Il suo simbolo è Cr. Il nome dell'elemento deriva dalla parola greca *chroma*, che vuol dire "colore", a causa del gran numero di composti vivacemente colorati di tale elemento. Il cromo è un metallo duro, lucido, di colore grigio acciaio; può essere facilmente lucidato, fonde con difficoltà ed è molto resistente alla corrosione. Quasi tutto il cromo è estratto dal minerale noto come cromite, che non è altro che ossido di cromo unito al ferro (FeCr_2O_4). Oggi la cromite è anche la principale fonte per i pigmenti di cromo.

11.1.Cenni storici

Nel 1761 Johann Gottlob Lehmann trovò un minerale color rosso-arancio nei monti Urali, che battezzò *piombo rosso siberiano*: erroneamente identificato come un composto di piombo con parti di selenio e ferro, il minerale era in realtà un cromato di piombo (PbCrO_4).

Nel 1770 Peter Simon Pallas visitò lo stesso sito di Lehmann e rinvenne un altro "minerale di piombo" color rosso che poteva essere utilmente impiegato come pigmento per vernici. Questo uso del piombo rosso siberiano si sviluppò rapidamente; nello stesso periodo un colore giallo brillante ricavato dalla crocoite, un altro minerale di cromo, divenne molto di moda.

Nel 1797 Nicolas-Louis Vauquelin ricevette dei campioni di crocoite (un minerale del cromo); da questi fu capace di ricavare ossido di cromo (CrO_3) mescolando la crocoite con acido cloridrico, e un anno più tardi scoprì che poteva ottenere cromo metallico riscaldando l'ossido in un letto di carbone. Fu anche in grado di rilevare tracce di cromo in alcune gemme preziose, come rubini e smeraldi.

Durante il XIX secolo il cromo fu usato principalmente per preparare vernici e pigmenti vari; oggi l'uso principale del cromo (85% del totale) è per leghe metalliche, con il resto diviso fra l'industria chimica, le fonderie e le fabbriche di laterizi.

11.2.Caratteristiche

Il cromo è un metallo duttile di colore bianco-argenteo, che può essere facilmente lucidato. Fonde a $1.857\text{ }^\circ\text{C}$ ed è molto duro. Non viene corrosato dalla maggior parte degli agenti chimici; in particolare, non si ossida all'aria e conserva la sua lucentezza. Ad alta temperatura può bruciare nell'ossigeno o nel cloro; si combina con il carbonio per dare carburi; si scioglie nell'acido cloridrico.

Gli stati di ossidazione più comuni del cromo sono +2, +3 e +6, di cui +3 è il più stabile; gli stati +4 e +5 sono relativamente rari. I composti del cromo +6 (cromo

esavalente) sono potenti ossidanti, e gli effetti tossici e cancerogeni del cromo esavalente sono principalmente imputati a questa caratteristica, rendendolo fortemente aggressivo nei confronti dei sistemi biologici.

Proprietà chimico-fisiche

Stato della materia	solido
Punto di fusione	2130 K (1857 °C)
Punto di ebollizione	2945 K (2672 °C)
Volume molare	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Entalpia di vaporizzazione	344,3 kJ/mol
Calore di fusione	16,9 kJ/mol
Tensione di vapore	990 Pa a 2130 K
Velocità del suono	5940 m/s a 293.15 K
Elettronegatività	1,66 (scala di Pauling)
Calore specifico	450 J/(kg*K)
Conducibilità elettrica	$7,74 \times 10^6 \text{ S/m}$
Conducibilità termica	93,7 W/(m*K)
Energia di prima ionizzazione	652,9 kJ/mol
Densità	7140 kg/m ³

Proprietà atomiche

Peso atomico	51,9961 amu
Raggio atomico	140 (166) pm
Raggio covalente	127 pm
Configurazione elettronica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹

e⁻ per livello energetico	2, 8, 13, 1
Stati di ossidazione	6,3,2 (acido forte)
Struttura cristallina	cubica a corpo centrato

11.3. Produzione

Il cromo si estrae sotto forma di cromite (FeCr₂O₄). Circa metà della cromite estratta nel mondo viene dal Sudafrica. Altri produttori importanti sono il Kazakistan, l'India e la Turchia. Esistono molti giacimenti vergini di cromite, ma sono concentrati quasi tutti in Kazakistan e in Sudafrica.

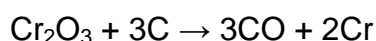
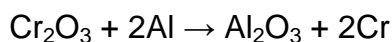
La produzione annua nel 2000 è stata di circa 15 milioni di tonnellate, convertita quasi tutta in 40 milioni di tonnellate di lega ferro-cromo con un valore approssimativo di mercato di 2 miliardi di euro.

I depositi di cromo nativo puro sono rari: la miniera Udačnaja in Russia ne produce piccole quantità. È una miniera di diamanti che sfrutta una vena di kimberlite, in cui l'ambiente riducente favorisce l'accumulo di cromo metallico puro.



Tendenza mondiale di produzione di cromo

Riduzione chimica dell'ossido di cromo(III) con alluminio, silicio o carbone:



10.4.Applicazioni

Gli utilizzi del cromo e dei suoi composti sono molteplici, i più importanti sono i seguenti:

- In metallurgia, per conferire resistenza alla corrosione ed una finitura lucida:
 - come costituente per leghe resistenti al calore (grazie alla funzione protettiva dell'ossido Cr_2O_3), come nell'acciaio inox, nelle leghe per resistenze elettriche al Ni-Cr (80% Ni - 20% Cr) o Fe-Ni-Cr (con tenori massimi del 30%),
 - nella cromatura,
 - nell'alluminio anodizzato.
- Per smalti e vernici.
 - L'ossido di cromo (III) è un lucidante per metalli conosciuto come *green rouge*.
 - I sali di cromo colorano il vetro di verde smeraldo.
 - Il cromo è responsabile del colore rosso dei rubini, ed è usato nella produzione di rubini sintetici.
- Come catalizzatore.
- La cromite si usa per fare impasti per la cottura dei mattoni.
- Sali di cromo si usano nella conciatura del cuoio.
- Il dicromato di potassio è un reagente chimico ed è anche un agente titolante. Si usa anche come mordenzante per tinture per stoffa.
- La miscela cromica è usata nella pulitura della vetreria di laboratorio.
- L'ossido di cromo (IV) (CrO_2) si usa per fabbricare nastri magnetici: grazie alla maggiore coercitività rispetto al ferro, i nastri al cromo offrono prestazioni superiori.

CONCLUSIONI

Lo scopo di questa tesi è quello di far conoscere al lettore le caratteristiche, i processi produttivi e le applicazioni dei vari metalli non ferrosi, introducendolo quindi allo studio di questo importante argomento che, il più delle volte nel corso degli studi, viene tralasciato sia per l'enorme importanza del ferro che viene studiato in ogni suo ambito, sia per lasciare spazio ad altri temi ritenuti più essenziali.

Infatti ci si può facilmente rendere conto che, nella vita di tutti i giorni, un'infinità di oggetti derivano dalla produzione di metalli non ferrosi e da altrettante lavorazioni; da ciò si deduce che l'industria di questi metalli ha un ruolo fondamentale nell'economia mondiale e nello sviluppo tecnologico e scientifico.

Tuttavia un importante dibattito che è doveroso fare è quello, solo parzialmente enunciato nell'elaborato, del riciclaggio, ma lascio al lettore approfondire questo tema centrale nell'economia dei metalli odierna; indubbiamente la Terra non ha riserve infinite di metallo. È quindi importante riciclare i metalli, cioè riutilizzarli, il più possibile. Per esempio, possiamo facilmente riciclare lattine di bibite e di cibo. Di solito sul lato della lattina è scritto se è fatta di acciaio o di alluminio. Entrambi questi materiali possono essere riciclati. I frammenti di metallo possono essere fusi e mischiati con il metallo "nuovo" per realizzare nuovi prodotti.

Non dimenticando che il riciclaggio stesso, oltre a essere più economico rispetto al ciclo integrale di un metallo, ha un impatto molto meno devastante nei confronti dell'ambiente e della salute dell'uomo, perché influisce sulle emissioni di polveri e gas dannosi.

Gli aspetti da approfondire riguardano soprattutto i dati sulle emissioni diffuse, ma anche sulle emissioni specifiche e sui consumi, i residui di produzione, le acque di scarico e gli aspetti legati all'attività di piccole e medie imprese. Importanti passi in avanti sono stati fatti in passato e vengono fatti tuttora per riutilizzare i metalli e quindi ridurre l'inquinamento ambientale, ma questo non basta.

Sono consapevole che l'uomo dovrà ridurre lo sfruttamento intensivo del pianeta, sia applicando delle leggi internazionali più severe e più rigorose verso l'ambiente, sia adeguando i processi di estrazione e produzione in modo da essere meno gravose per la Terra; ma sono altrettanto convinto che egli riuscirà, a piccoli passi, nell'impresa.

BIBLIOGRAFIA

Eugenio Mariani, *Chimica applicata e industriale*, UTET, Torino, 1974

Francesco Borgese, *Gli elementi della tavola periodica. Rinvenimento, proprietà, usi. Prontuario chimico, fisico, geologico*, Roma, CISU, 1993

R. Barbucci, A. Sabatini, P. Dapporto, *Tavola periodica e proprietà degli elementi*, Firenze, Edizioni V. Morelli, 1998

A. Girelli, L. Matteoli, F. Parisi, *Trattato di chimica industriale e applicata*, Seconda Edizione, Zanichelli, Bologna, 1982

W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Chimica inorganica industriale*, Piccin

SITI CONSULTATI

<http://www.cial.it>

<http://www.chimica-online.it>

<http://www.lenntech.it>

<http://www.wikipedia.org>