

Attualità

LA TAVOLA PERIODICA: ELEMENTI USATI COME CATALIZZATORI ED ALTRI SOGGETTI A RESTRIZIONI NEL LORO USO

Ferruccio Trifirò

In questa nota sono riportati alcuni aspetti positivi degli elementi evidenziando il loro uso come catalizzatori caratterizzati dal loro gruppo e periodo di appartenenza alla Tavola Periodica. Sono riportati, inoltre, alcuni aspetti negativi di elementi evidenziati nella "Restriction List" dell'ECHA come elementi e loro composti.

In questa nota sono riportati alcuni aspetti positivi degli elementi utilizzati nell'industria chimica, in particolare come catalizzatori, evidenziando, proprio quest'anno che si celebrano i 150 anni della Tavola Periodica, che il tipo di catalisi può essere identificata con il gruppo e il periodo di loro appartenenza alla Tavola Periodica. Sono inoltre ricordati gli aspetti negativi di alcuni elementi presenti nella "Restriction List" dell'ECHA (l'Agenzia Europea della Chimica) con i composti che li contengono e che sono soggetti ad una restrizione del loro uso. Questa identificazione delle pericolosità di una sostanza con l'elemento contenuto è dovuta alla sua tossicità. Gli elementi tossici (ed i loro composti) presenti nella "Restriction List", diversamente dalla catalisi, non occupano un gruppo o un periodo particolare, ma sono distribuiti su tutta la Tavola Periodica.

Gli elementi presenti nei catalizzatori industriali

Sono descritte le applicazioni nel campo della catalisi di diversi elementi (sia dei loro composti sia dei singoli elementi come metalli), applicazioni che possono essere identificate secondo il gruppo e il periodo di loro collocazione sulla Tavola Periodica.

Elementi del gruppo VIII B

La maggior parte dei catalizzatori di idrogenazione industriale fanno parte del gruppo VIII B della Tavola Periodica e sono riportati nella Tab. 1.

Tab. 1 - Elementi del gruppo VIII B

Periodo	Gruppo VIII B
4	Fe, Co, Ni
5	Ru, Rh, Pd
6	Os, Ir, Pt

Questi elementi sono coinvolti in molti processi industriali, come elementi supportati o come complessi per reazioni in fase liquida o come metalli supportati e non per reazioni in fase gas [1-3]. Di questi elementi solo l'Os non è utilizzato industrialmente, perché il suo ossido è molto tossico, mentre l'uso del Ni è stato recentemente molto ridotto per la sua tossicità. Tre sono le teorie che spiegano perché gli elementi di questo gruppo sono degli ottimi catalizzatori di idrogenazione: i legami *d* liberi sono i legami di adsorbimento chimico; i legami ibridi *spd* non utilizzati sono i legami di adsorbimento chimico; gli orbitali *d* sono intermediari, i centri attivi sono i legami *spd*. La scala di attività per alcune reazioni di idrogenazione di questi elementi è qui di seguito riportata. Per reazioni di idrogenazione di olefine la scala di attività è la seguente: Rh>R>Pd>Pt>Ir=Ni>Co>Fe. Per reazioni di idrogenazione di acetilene la scala di attività è la seguente: Pd>Pt>Ni>Rh>Fe>Co, Ir, Ru. Per reazioni di idrogenazione di aromatici la scala di attività è la seguente: Pt>Rh>Ru>Ni>Co>Pd>Fe. Non si può non ricordare che la reazione più importante dell'umanità, la sintesi di NH₃ ottenuta per idrogenazione dell'azoto, è realizzata con catalizzatori a base di due elementi del gruppo VIII B, il Fe ed in piccole quantità il Ru, più attivo ma molto più caro, mentre il primo catalizzatore (scoperto da Haber, premio Nobel per la chimica nel 1918) usato solo a livello di laboratorio, era stato l'Os.

Per modificare le proprietà di questi catalizzatori di idrogenazione ci sono le seguenti tre strategie:

- 1) preparare leghe con altri elementi del gruppo VIII B o con leghe con metalli di altri gruppi per variane l'attività;
- 2) formare composti con elementi del IVA, VA e VIA (Sn, Pb e Te) che portano a diminuire fortemente l'attività, ma migliorano la selettività;
- 3) diminuire le dimensioni dei cristalliti per aumentare l'attività e variare la selettività.

Elementi del gruppo VIII B periodo 5 e 6

Gli elementi del gruppo VIII B, ma solo del periodo 5 e 6 riportati in Tab.2, chiamati anche elementi del gruppo del Pt, sono anche attivi in altre reazioni industriali importanti.

Tab. 2 - Elementi del gruppo VIII B periodo 5 e 6

Periodo	Gruppo VIII B
5	Ru, Rh, Pd
6	Os, Ir, Pt

Gli elementi del gruppo VIII B periodo 5 e 6, hanno proprietà diverse da quelle del periodo 4, infatti hanno anche proprietà deidrogenanti, ossidanti e per altre reazioni industriali.

Questi elementi del gruppo del Pt hanno tutti buone proprietà deidrogenanti [4], ma il più utilizzato per la deidrogenazione delle paraffine leggere e pesanti è il Pt drogato o non con Sn. Ci sono alcune eccezioni, infatti per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene è utilizzato Fe₂O₃ mentre per la deidrogenazione di paraffine leggere può essere utilizzato anche il Cr₂O₃ o il Ga-zeolite.

Gli elementi del gruppo del Pt sono attivi anche nelle seguenti importanti reazioni di ossidazione industriale [5, 6]: leghe Pt-Pd sono utilizzate per ossidare NH₃ a NO per produrre acido nitrico; catalizzatori a base di Pt-Rh sono utilizzati per abbattere CO, NO e idrocarburi nelle marmitte catalitiche nei motori a benzina; catalizzatori a base di Pt o Pd sono utilizzati nei motori diesel per abbattere CO, catalizzatori a base di Pt-Rh sono utilizzati per la sintesi di HCN per reazione fra CH₄, NH₃ e O₂ e questa è la reazione catalitica realizzata a più alta temperatura (1200 °C); catalizzatori con Rh supportato sono utilizzati per produrre gas di sintesi da CH₄ e O₂; catalizzatori a base di Pd-Cu-K supportati su α-Al₂O₃ sono utilizzati per produrre vinilacetato per reazione fra etilene, acido acetico ed O₂; catalizzatori a base di Pd sono utilizzati nel processo Wacker come PdCl₂-CuCl₂ per ossidare l'etilene ad acetaldeide. Infine è bene ricordare che il

primo processo catalitico industriale è stato quello dell'utilizzo del Pt per ossidare SO_2 a SO_3 , poi sostituito da V_2O_5 perché meno caro.

Altre reazioni industriali importanti dove sono utilizzati elementi del gruppo del Pt sono le seguenti: nella produzione di aromatici a partire da paraffine è utilizzato il processo Platforming a base di Pt supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; nelle reazioni di metatesi, Grubbs, uno dei tre premi Nobel ha utilizzato come catalizzatore complessi a base di Ru; nell'ossosintesi di olefine per la produzione di aldeidi e la carbonilazione del metanolo sono utilizzati complessi di Rh.

Gli elementi del gruppo 1B periodo 5 e 6

In Tab. 3 sono riportati gli elementi del gruppo 1B periodo 5 e 6 che sono utilizzati in particolari reazioni di ossidazione.

Tab. 3 - Elementi del gruppo 1B

Periodo	Gruppo 1B
5	Ag
6	Au

Al gruppo 1B appartengono l'Ag e l'Au, che sono anche considerati metalli nobili, come i metalli del gruppo del Pt, ma hanno proprietà diverse e presentano peculiari selettività solo in reazioni di ossidazione. L'Ag [7, 8] è utilizzato come catalizzatore di ossidazione di etilene ad epossido supportato su allumina e nell'ossidazione di metanolo a formaldeide con reti di Ag. Nanoparticelle di Au hanno peculiari attività e selettività nella ossidazione di CO a CO_2 , di H_2 a H_2O_2 e di glucosio ad acido gluconico [9, 10].

Elementi dei gruppi IA e IIA

Quasi tutti gli elementi del gruppo IA e IIA sono utilizzati come catalizzatori basici e sono riportati in Tab. 4.

Tab. 4 - Elementi dei gruppi IA e IIA

Periodo	Gruppo IA	Gruppo IIA
2	Li	
3	Na	Mg
4	K	Ca
5	Sr	
6	Cs	Ba

Non sono stati inseriti il Be e il Rb, perché non sono utilizzati come catalizzatori basici. Questi elementi sono utilizzati come catalizzatori come basi NaOH, KOH etc., o come ossidi supportati, MgO su Al_2O_3 o SiO_2 etc., od ossidi trattati con basi, come Al_2O_3 trattata con NaOH, LiOH, etc., o come Na, Mg, Li, zeoliti etc., o come Mg, Ca idrotalciti etc. [11, 12].

I catalizzatori basici sono utilizzati in molte reazioni organiche in particolare: nella reazione di Cannizzaro, nella migrazione di doppi legami, nella condensazione aldolica, nell'addizione di Michael, nella transesterificazione, nella Knoevenagel, nella Claisen-Schmidt, nella reazione di Meerwein-Ponndorf, nella reazione di Lebedev e nella reazione di Tishchenko. La reazione di transesterificazione degli oli vegetali è molto attuale, perché è utilizzata nella sintesi di biodiesel nella transesterificazione con metanolo con ossidi basici o con ossidi basici supportati su SiO_2 [13] come catalizzatori.

Elementi dei gruppi da IIIA a VIIA

Sono riportati in Tab. 5 gli elementi che sono utilizzati nella catalisi acida.

Tab. 5 - Elementi dei gruppi da IIIA a VIIA

Periodo	Gruppo IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
3	Al	Si	S	P	Cl

I composti di questi elementi utilizzati come catalizzatori sono i seguenti [14, 15]: come catalizzatori omogenei H_2SO_4 , CCl_3COOH , acidi di Lewis $AlCl_3+HCl$ (o H_2O); come catalizzatori eterogenei $SiO_2-Al_2O_3$, zeoliti (silico-alluminati), attivi fra 250 °C e 450 °C, H_3PO_4 su SiO_2 , attivi fra 200-300 °C, resine solfonate ($-OSO_3H$) attivi fra 40-150 °C; come acidi deboli $\gamma-Al_2O_3$ attiva fra 250-400 °C.

Elementi dei Gruppi VB e VIB

Gli elementi dei Gruppi VB e VIB sono usati come catalizzatori di ossidazione selettiva e sono riportati in Tab. 6.

Tab. 6 - Elementi dei gruppi VB e VIB

Periodo	Gruppo VB	VIB
4	V	Cr
5	Nb	Mo
6	Ta	W

Questi elementi sono presenti nei catalizzatori di ossidazione, come ossidi insieme ad altri elementi come promotori [16-19]. Il V_2O_5 è presente nei catalizzatori di ossidazione selettiva di paraffine e di aromatici e di SO_2 a SO_3 . MoO_3 è presente nei catalizzatori di ossidazione selettiva di olefine e di metanolo. WO_3 e Nb_2O_5 sono presenti in catalizzatori di ossidazione, ma sono meno attivi degli ossidi di Mo e di V e sono utilizzati maggiormente come promotori. Ta_2O_5 è risultato selettivo nella ossidazione del metanolo a formaldeide [20]. CrO_3 è utilizzato nella deidrogenazione ossidativa di paraffine ad olefine. La capacità di essere buoni catalizzatori di ossidazione selettiva di questi elementi è dovuta alla loro facile riduzione e successiva ossidazione come ossidi ed alla presenza di legami $Me=O$, attivi nella estrazione di H, mentre i metalli nobili sono attivi in ossidazioni perché attivano la molecola di O_2 e quindi hanno un comportamento diverso.

Aspetti negativi di alcuni elementi secondo l'ECHA

L'ECHA (l'Agenzia Europea per la Chimica) nell'applicazione della direttiva REACH pubblica le seguenti tre liste di sostanze tossiche per il genere umano e per l'ambiente da tenere sotto controllo o da eliminare dal mercato: la "Candidate List" [21], la lista delle sostanze molto preoccupanti (SVHC) presenti sul mercato in Europa; l'"Authorization List" [22], la lista delle sostanze molto preoccupanti che richiedono un'autorizzazione per essere immesse sul mercato; la "Restriction List", la lista delle sostanze che hanno una restrizione al loro impiego [23]. Inoltre, scrivendo sul web il nome della sostanza e le seguenti parole "substance information ECHA" è possibile avere dati sulla tossicità della sostanza ed è riportato un riferimento come esempio [24]. Queste tre liste sono state recentemente aggiornate. Le sostanze molto preoccupanti sono quelle per le quali sono noti o previsti effetti cancerogeni o mutageni o tossici per la riproduzione (quindi di categoria 1A o 1B) o sono PBT (persistenti, bioaccumulanti e tossiche) o vPvB (molto tossiche e molto bioaccumulanti) o tossiche equivalenti, ossia che possiedono proprietà equivalenti di pericolo per la salute umana o per l'ambiente ai precedenti (quali, ad esempio, i perturbatori endocrini o i sensibilizzanti respiratori o per altri motivi, ma di uguale gravità per il genere umano e l'ambiente. Nella "Restriction List", al luglio 2019, ci sono 73 sostanze, ma non ci sono solo le sostanze molto preoccupanti presenti nelle due liste precedenti, ma anche altre

sostanze che contengono lo stesso elemento, ma non presenti ancora sul mercato, per evitare che possano essere in futuro introdotte. Quindi nella "Restriction List" non ci sono solo delle singole sostanze, ma delle famiglie di sostanze. Nella "Restriction List" sono presenti i seguenti elementi ed i loro composti, come riportato nella Tab. 7. Per alcuni elementi sono riportati i loro diversi composti, per esempio per l'As ed il Cd, per gli altri è solo indicata in gran parte la loro presenza. È possibile individuare solo una parziale collocazione sulla Tavola Periodica: il Cd e il Hg appartengono al gruppo IIB e lo Sn e il Pb al gruppo IVA, mentre il Cr e l'As appartengono ad altri gruppi.

Tab. 7 - Alcuni elementi presenti nella "Restriction List" dell'ECHA

Composti dell'arsenico
Mercurio metallico
Composti del mercurio
Sali organici del mercurio
Composti organici dello stagno
Composti del cromo VI
Piombo ed i suoi composti
Cadmio ed i suoi composti
Nichel ed i suoi composti

Composti dell'arsenico

Nella "Candidate List" ci sono 12 composti dell'arsenico, nell'"Authorization List" ne sono stati inseriti solo tre As_2O_3 , As_2O_5 e H_3AsO_4 , che sono quelli più utilizzati, perché sono le materie prime della gran parte dei composti di arsenico. Nella "Restriction List" c'è l'As e 150 composti inorganici ed organici di As^{3+} e As^{5+} , la maggior parte dei quali non è in commercio e quasi tutti possono provocare il cancro (1A); molti hanno anche altre tossicità, in particolare i composti inorganici del As^{3+} sono più tossici di quelli organici e di quelli del As^{6+} . Per esempio le tossicità di alcuni composti sono le seguenti: l'acido dimetilarsenico può causare il cancro, letale se ispirato e tossico per l'ambiente acquatico; l'acido arsenico può causare il cancro, tossico se inalato e ingerito, tossico per il sistema acquatico e possibile tossico per la riproduzione; l' As_2O può provocare il cancro, letale se ingerito, può causare danni agli occhi e alla pelle e molto tossico per il sistema acquatico; l' AsH_3 (arsina) è letale, se inalata può provocare danni agli organi per esposizione ripetuta e prolungata, è molto tossica per il sistema acquatico; l'As può causare il cancro, possibile tossico per la riproduzione, tossico se inalato, tossico per il sistema acquatico e causa danni agli organi per esposizione ripetuta o prolungata.

Le restrizioni su tutti i composti dell'Arsenico sono le seguenti: non devono essere utilizzati nel trattamento delle acque industriali e nella conservazione del legno che va a contatto con l'ambiente marino e il genere umano. Possono, invece, essere utilizzati in impianti industriali per trattamenti sotto vuoto e in pressione, quindi senza nessuna emissione, ma solo per produrre legni che non vanno a contatto con le persone e con l'ambiente marino.

Mercurio ed i suoi composti

Il mercurio è tossico per la riproduzione e non può essere assolutamente utilizzato in prodotti che vanno sul mercato. In particolare non deve essere usato in strumenti e articoli che vanno a contatto con le persone, non deve essere presente in strumenti che lo contengono in apparecchiature industriali e professionali ad eccezione degli sfigmomanometri e celle a triplo punto a mercurio.

Ci sono restrizioni anche sui composti del mercurio per i quali si intendono i composti inorganici e i composti organici (dialchil mercurio, composti dialchil e ossoalchil mercurio e di aril mercurio) che sono tossici per la riproduzione, mortali se inalati, tossici per il sistema acquatico e tossici se

ingeriti o se vanno a contatto con la pelle. Questi composti non possono essere utilizzati: nella protezione del legno per eliminare microrganismi; in materiali a contatto con l'acqua; nell'impregnazione di tessuti e filati spessi per usi industriali e nel trattamento delle acque industriali. Ci sono altri composti del mercurio nella "Restriction List", riportati separatamente dai precedenti e sono i seguenti sali organici del mercurio: fenilmercurio acetato, fenilmercurio propionato, fenilmercurio octanoato, fenilmercurio neodecanoato e fenilmercurio 2-etilesanoato. Questi composti sono letali se ingeriti, molto tossici per il sistema acquatico e provocano danni agli organi per esposizione ripetuta o prolungata e possono essere presenti in prodotti che vanno sul mercato solo in concentrazione <0,01% di Hg in peso.

Composti organici dello stagno

I composti organici dello stagno sono PBT e non possono essere usati come biocidi per evitare incrostazioni da parte di microrganismi, piante o animali e nel trattamento delle acque industriali. Inoltre questi composti in prodotti che vanno a contatto con il genere umano possono essere presenti solo per concentrazioni di Sn <0,1% in peso.

Piombo e suoi composti

Il piombo ed i suoi composti sono cancerogeni e tossici per la riproduzione e possono essere in prodotti presenti sul mercato che vanno a contatto con il genere umano (per esempio gioielli, giocattoli etc.) solo con concentrazione <0,05% in peso di Pb.

Alcuni composti del Pb hanno delle specifiche restrizioni e sono: il piombo carbonato, il piombo diidrossibiscarbonato, il tripiombobiscarbonatoidrossido ($2\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$), ed il Pb solfato, che non possono essere usati nelle vernici, con la deroga di vernici utilizzate nel restauro di opere d'arte.

Composti del cromo VI

I composti del CrVI hanno le seguenti tossicità: sono cancerogeni, possono provocare alterazioni genetiche ereditarie, gravi danni alla salute per esposizione prolungata o ripetuta, sono tossici per il sistema acquatico, molto tossici se inalati e possono provocare danni al sistema riproduttivo. Il cromo metallico è utilizzato principalmente per produrre leghe, mentre i composti del CrIII e del CrVI sono usati per la cromatura dei metalli, la produzione di vernici e pitture, la conservazione del pellame e del legno ed il trattamento di acqua in torri di raffreddamento. C'è una restrizione nei composti di cemento, nei quali, dopo trattamento con acqua, il CrVI non può essere presente in concentrazione >2 mg/kg, 0,0002% in peso sul cemento secco. Nel caso di cementi che non vengono a contatto con la pelle umana questa restrizione non è valida. Articoli di pellame che vengono a contatto con il genere umano devono avere concentrazione <0,0003% in peso di CrVI. In apparecchiature elettriche ed elettroniche il CrVI può essere, invece, presente in concentrazioni <0,1% in peso.

Cadmio e suoi composti

I composti del cadmio possono provocare il cancro, provocare modifiche genetiche, sono possibili mutageni e tossici per la riproduzione, provocano danni agli organismi acquatici e danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta. Il cadmio ed i suoi composti sono usati principalmente nelle batterie, nei pigmenti, nelle leghe, nella galvanica, nei rivestimenti e come stabilizzanti di plastiche. Nella "Candidate list" ci sono solo 6 composti del cadmio, nell'"Authorization List" non c'è nessun composto, mentre nella "Restriction List" ci sono 217 composti del cadmio. Nei prodotti sul mercato (prodotti polimerici, nelle pitture e vernici, nei gioielli etc.) la concentrazione del Cd metallico deve essere <0,01% in peso, mentre in pitture che contengono il 10% di Zn ed in rifiuti plastici in PVC è ammessa una concentrazione uguale o <0,1% in peso. Inoltre il Cd non può essere in leghe metalliche in apparecchiature utilizzate nella

produzione di alimenti, farmaci, prodotti per l'agricoltura, per la casa, la stampa e la carta, ad eccezione dell'industria nucleare, aeronautica, aerospaziale e mineraria. Infine in articoli pitturati deve essere presente in concentrazione $<0,1$ in peso di Cd della pittura.

Nichel e suoi composti

Il nichel ed i suoi composti sono possibili cancerogeni, provocano danni alla pelle, agli occhi e danni agli organi per esposizione ripetuta o prolungata. Non è consentito l'uso negli oggetti metallici che vengono inseriti negli orecchi per perforazione o in altre parti del corpo umano, a meno che il tasso di migrazione sia $<0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ per settimana. Per sostanze che sono solo a contatto con la pelle del corpo umano è consentito l'uso del nichel solo con un tasso di migrazione $<0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ per settimana di Ni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Nerozzi, *Platinum Metals Rev.*, 2012, **56**(4), 236.
- [2] G.J. Hutchings, R.P.K. Wells, J.E. Bailie, *Science Progress*, 1999, **82**(3), 233.
- [3] L. Cetveny, *Catalytic Hydrogenation*, Elsevier, 1986, 27.
- [4] D. Sanfilippo, I. Miracca, F. Trifirò, *Processi di idrogenazione*, Enciclopedia degli Idrocarburi, Treccani. 2006, Vol. 2, 687.
- [5] P.B. Kettler, *Proc. Res. Dev.*, 2003, **73**, 342.
- [6] G.J.K. Aeres, *Platinum Metal Rev.*, 1984, **28**(43), 150.
- [7] S.C. Kim, J. Ryu, *Environ Technol.*, 2011, **32**(5-6), 561.
- [8] J. Zhang *et al.*, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 12950.
- [9] F. Vigneron, V. Caps, *Comptes Rendus Chimie*, 2016, **19**, 192.
- [10] D. Biksljevic *et al.*, *Surface Science*, 2018, **667**, 25.
- [11] H. Hattori, *Applied Catalysis A. General*, 2002, **222**, 247.
- [12] H. Hattori, *Journal Japan Petroleum Institute*, 2004, **47**(2), 67.
- [13] M. Di Serio *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **645**, 3009.
- [14] N. Mansir *et al.*, *Energy Conversion and Management*, 2017, **141**, 171.
- [15] P.A. Wright, *Acid Catalysts*, in *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Elsevier, 2001.
- [16] G. Centi, F. Trifirò, *New Development in Selective Oxidation; Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990, 55.
- [17] F. Trifirò, *Catalysis Today*, 1998, **41**(1-3), 21.
- [18] F. Cavani, F. Trifirò, *Catalysis Today*, 1997, **34**(3-4), 269.
- [19] F. Cavani, F. Trifirò, *Trends in Catalysts for Industrial Application*, M. Picciotti (Ed.), *Petrochemical Catalysts*, Teheran NPC, 2005, 162.
- [20] J.T. Chen *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **101**(22), 5243.
- [21] <https://echa.europa.eu/it/candidate-list-table>
- [22] <https://echa.europa.eu/it/authorisation-list>
- [23] <https://echa.europa.eu/it/substances-restricted-under-reach>
- [24] <https://echa.europa.eu/it/substance-information/-/substanceinfo/100.239.166>