

ITALO PASQUON (\*)

## Principali tappe e prospettive della chimica industriale (\*\*)

### 1. *La preistoria della chimica industriale.*

Lo sfruttamento da parte dell'uomo di operazioni e prodotti propri della chimica industriale, intesa in senso lato, e della metallurgia, risale ad epoche antichissime (v. tabb. 1 e 2).

Già l'uomo di Neanderthal ed i Cro Magnon facevano uso di pigmenti colorati. Stuoette di argilla cotta, risalenti al 25.000 a.C. sono state ritrovate a Dolní Vestonice, in Cecoslovacchia, e vasellame di terracotta del 6.500 a.C. in Grecia, a Gericò, e in Giappone.

I mattoni di argilla cotta hanno forse avuto origine in Mesopotamia nel 10.000 a.C.

Le ziqqarat, diverse costruzioni di Ur e di Kish, in Mesopotamia, alcune risalenti al 4.000 a.C., erano realizzate in mattoni di argilla cotta.

L'uso del bitume era noto fin dal 6.000 a.C.

Vasellame di terracotta (rosso, grigio e nero) risalente ad almeno il 4.500 a.C. è stato rinvenuto a Banpo, nella provincia cinese di Shaanxi, ed altro, del 4.000 a.C., a Ban Chiang, in Thailandia.

Nella stessa epoca gli Egizi preparavano mattonelle aventi una superficie vetrificata azzurro-turchino, ottenute da silice, carbonato di calcio, carbonato sodico (raccolto sulle rive del Nilo), cloruro di sodio e ossido di rame, cotte ad alta temperatura (inferiore a 1.000 °C).

L'uso di malte di gesso era noto in Egitto nel 2.600 a.C.

La calce aerea e malte idrauliche (resistenti all'acqua, a base di calce, miscelata a polvere di mattone) venivano utilizzate a Gerusalemme dal 1.000 a.C.; questi materiali erano noti anche ai Fenici.

Nel 600 a.C. gli Etruschi conoscevano le malte pozzolaniche; miscele cotte

(\*) Dipartimento di chimica industriale e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano.

(\*\*) Relazione presentata al Convegno, «La chimica: storia, fondamenti, prospettive», Roma, Dipartimento di chimica, Università di Roma «La Sapienza», 6-7 Novembre 1989.

Tab. 1 - *La preistoria della chimica industriale* (il periodo pre-egizio).

---

ante 40.000 a.C.	— uso di pigmenti: uomo di Neanderthal
33.000 a.C.	— uso di pigmenti vari: Cro-Magnon
25.000 a.C.	— statuette di argilla cotta: Dolni Vestonice, Cecoslovacchia
15-10.000 a.C.	— pitture rupestri nel Sahara
10.000 a.C. (?)	— mattoni di argilla cotta: Mesopotamia
6.500 a.C.	— vasellame di terracotta: Grecia, Gerico, Giappone
6.000 a.C. (?)	— bevande fermentate, aceto, vino (?): Asia Minore
6.000 a.C.	— uso di bitume: Mesopotamia
4.500 a.C.	— vasellame di terracotta dipinta: Cina

---

Tab. 2 - *La preistoria della chimica industriale* (il periodo egizio).

---

ante 4.000 a.C.	— birra: Mesopotamia
4.000 a.C.	— mattonelle di ceramica vetrificata: Egitto
4.3.000 a.C.	— vetro opaco: Egitto, Mesopotamia
3.000 a.C.	— sapone: Mesopotamia
3.000 a.C.	— aromi e profumi: Egitto
3.000 a.C.	— storte di terracotta: valle dell'Indo
3.000-2.600 a.C.	— inchiostri neri e rossi: Egitto, Cina
3.000 a.C.	— indaco: Egitto
2.600 a.C.	— malte di gesso: Egitto (piramide di Cheope)
2.000 a.C.	— balsamo e resine: Egitto
2.000-1.200 a.C.	— vari coloranti organici naturali: Egitto, Fenici
1.550 a.C.	— vetri colorati: Egitto
1.550 a.C.	— zolfo nativo come pigmento e medicamento: Assiria, Egitto, Cina
1.500 a.C.	— zucchero di canna: Pacifico, Asia
1.200 a.C. (?)	— vetro trasparente: Fenici (?)
1.000 a.C.	— malte di calce aerea e malte resistenti all'acqua: Fenici, Palestina (cisterne di Gerusalemme)
600 a.C.	— malte pozzolatiche: Etruschi
600-500 a.C.	— polvere nera: Cina
400 a.C.	— cloruro d'ammonio: Egitto

---

di tale tipo, a base di pietra, calce e tufo vulcanico, vennero largamente impiegate dai Romani, ai quali si deve anche il nome del cemento (*opus caementis, cementum, cimentum, caement e cement*).

Le prime bevande fermentate, probabilmente vino, vengono fatte risalire al 6.000 a.C., mentre la preparazione della birra era nota forse prima del 4.000 a.C. Un suo processo di preparazione è descritto nel codice di Hammurabi a Babilonia (del 1.800 a.C. e che menziona anche centinaia di minerali, medicinali, essenze, aromi, quali: trementina, olio di cedro, senape, olio di giusquiamo, mirra, olio di ricino, menta, papavero, mandragora, ecc.).

Si noti che fino a quell'epoca, la ruota, che ha visto il giorno in Mesopotamia nel 3.500 a.C., non era ancora stata inventata!

Del 4-3.000 a.C. sono i primi vetri (opachi), originari dell'Asia centrale e dell'Egitto. Ancora in Egitto, nel 1.550 a.C., si producono vetri colorati, mentre il primo vetro trasparente sembra essere stato preparato dai Fenici, a Sidone, attorno al 1.200 a.C.

In Egitto e in Cina, nel 3.000-2.600 a.C., venivano impiegati inchiostri neri (a base di nero fumo mescolato con oli vegetali o colle animali) e rossi (a base di cinabro, vermiglione di mercurio, minio).

A partire dal 2.000 a.C. coloranti organici quali indaco, robbia, porpora (dibromindaco), alcanio (henne, shichonina), cocciniglio, giallo zafferano, vennero utilizzati dagli Egizi e poi dai Fenici, noti, questi ultimi, in particolare per la porpora (ottenuta da molluschi).

Per quanto riguarda la tintura dei tessuti può essere citato un reperto di stoffa, trovato a Tebe, tinto di indaco, risalente al 3.000 a.C.; ma è con la scoperta delle proprietà fissatrici dell'allume, avvenuta probabilmente in India, nel 2.000 a.C., che la tecnica tintoria fa dei progressi notevoli.

Gli Egizi conoscevano anche la preparazione di vernici a base di resine (ambra, mastice, storace), nonché la concia del cuoio.

La più antica formula di profumo, rinvenuta in Egitto, risale al 3.000 a.C.

Per la preparazione di profumi e aromi, come documentato da Imhopte (2.600 a.C.) e dal papiro Ebers (1.550 a.C.), si faceva uso di cumino, maggiorana, menta, rosa, mirto, mirra, muschio, giacinto, corteccia di sicomoro, olio di camomilla, nonché di oli essenziali (in particolare trementina), resine, balsamo (ricavato dall'albero del balsamo) ed anche cassia, cannella e anice (provenienti dalla Cina). La frazione fragrante veniva estratta dalle piante mediante pressatura con oli di oliva, di ricino, o di palma, oppure mediante macerazione con oli, a caldo.

Storte di terracotta, risalenti al 3.000 a.C., sono state rinvenute nella valle dell'Indo. La distillazione era anche conosciuta agli antichi Persiani.

Il primo sapone, ottenuto da cenere di legna e da grassi animali, dovrebbe aver visto la luce presso i Suméri nel 3.000 a.C.

Si può ancora ricordare che gli Egizi facevano uso di anidride solforosa, come agente sbiancante, e del cloruro di ammonio (preparato da urine di cammello e di altri animali e da cloruro di sodio), probabilmente dal 400 a.C.

Ai Cinesi si deve la scoperta della polvere da sparo (6-3.000 a.C.) e della

carta (105 d.C.), nonché l'accurata descrizione di un migliaio di medicinali a base di erbe (Nei Ching: canone di medicina interna, 2.953 a.C.), alcuni dei quali registrati nella moderna farmacopea.

Lo zucchero, ottenuto dalla canna, era noto in aree del Pacifico del Sud e dell'Asia meridionale, probabilmente sin dal 1.500 a.C.

## 2. *Le origini della metallurgia.*

Ma maggiormente significativi, in quanto basati su reazioni chimiche, sono la nascita e lo sviluppo della metallurgia (v. tab. 3).

I primi oggetti metallici lavorati ed utilizzati dall'uomo erano costituiti da metalli trovati allo stato nativo, quali oro, argento, rame, e, più tardi, ferro di origine meteoritica. L'uso di questi metalli era conosciuto in Asia Minore sin dal VII e VI millennio a.C. Un oggetto di rame nativo, ritrovato nel sud dell'Anatolia risale al 7.000 a.C. ed uno di ferro, rinvenuto in una piramide egizia, dovrebbe datare del 5.000 a.C.

Il primo metallo preparato dall'uomo mediante una reazione chimica è stato probabilmente il piombo, ottenuto in Egitto nel 5.000 a.C. per riduzione della galena. Questo metallo era certamente noto in Mesopotamia e in Egitto nel 3.500 a.C.

Al 4.000 risale l'ottenimento del rame per riduzione dei suoi ossidi e della malachite con carbone di legna; tale tecnica era nota in Egitto e in Asia Minore ed anche nella regione dei Grandi Laghi dell'America del nord; crogioli per la preparazione del rame, risalenti al 3.800 a.C., sono stati rinvenuti in miniere egizie.

La preparazione del carbone di legna era accompagnata anche dall'utilizzazione dell'acido pirolignoso e del catrame di legna.

Tab. 3 - *Le origini della metallurgia.*

7.000-5.000 a.C.	— oggetti di metallo nativo (Au, Cu, Ag, Fe meteoritico): Asia Minore
5.000 a.C. (?)	— piombo da galena: Egitto
4.000 a.C.	— rame da ossido e da malachite: Asia Minore, Egitto, Nord America
4.000 a.C.	— fusione del ferro: Canezo
4.000-3.600 a.C.	— bronzo: Asia Sud-orientale, Mesopotamia, Egitto
3.000-2.000 a.C.	— rame da solfuro - processi di cospellazione: Bacino mediterraneo
2.000-1.500 a.C.	— Fe da minerali: Hittiti, Asia Sud orientale, India, Egitto
1.600 a.C.	— stagno puro: Egitto (materiale importato)
1.200 a.C.	— acciaio al carbonio, forse indurito per tempra: Asia Minore
1.000 a.C.	— ferro puro: Cina
1.000 a.C.	— mercurio da cinabro: Egitto, Cina
1.999 a.C.	— ottone: Asia Minore
(400 a.C.	— zinco metallico: Grecia)

Alla stessa epoca risale anche il bronzo, come comprovato dal ritrovamento di un'asta di tale metallo nella piramide di Medum, risalente al 3.700 a.C.

Prima del bronzo era nota (in Oriente) una lega Cu-As, ottenuta per fusione e riduzione di minerali e di più facile lavorazione del bronzo stesso.

La preparazione di oggetti di bronzo, che veniva ottenuto per fusione e riduzione di minerali, inizia a diffondersi nell'Asia sud-orientale (oggetti di bronzo del 3.600 a.C., sono stati ritrovati a Ban Chiang, in Thailandia) e, a partire dal 3.500 a.C., nelle valli dell'Eufrate e, successivamente, (verso il 3.000 a.C.) nella valle del Nilo, nel bacino mediterraneo e poi in Cina, ove venne preparata anche una lega rame-nichel (rame bianco-argenteria Pak-Tang).

In quell'epoca, leghe rame-oro e piombo-stagno erano impiegate per saldature, mentre in Cina erano note leghe Cu-Sb.

Tra il 3.000 ed il 2.000 a.C. il rame viene preparato anche dal solfuro.

In Asia Minore e in Egitto viene introdotta la coppelazione, procedimento utilizzato per estrarre l'argento dal piombo argentifero e per purificare l'oro e l'argento, che sfruttava forni a coppelle mantenuti in ambiente ossidante.

Si ritiene che il processo di fusione del ferro sia stato scoperto verso il 4.000 a.C. nella zona dei monti del Caucaso, dai Calibi.

La preparazione del ferro dai suoi minerali ha avuto origine tra l'Asia sud-orientale, l'India e l'Asia Minore (Hittiti), attorno al 2.000-1.500 a.C., e si è poi estesa all'Egitto, a Creta e all'Europa sud-orientale.

I primi oggetti di ferro battuto venivano preparati dal ferro spugnoso, ottenuto direttamente dal minerale e, successivamente, forgiato senza fusione. L'acciaio di carbonio, ottenuto per carburazione in focolare, forse indurito per tempra, vedrà la luce nel 1.200 a.C. e il ferro puro nel 1.000 a.C. in Cina.

Al 1.000 a.C. risale altresì la preparazione del mercurio da cinabro, minerale noto anche ai cinesi. Mercurio è stato ritrovato tuttavia su gioielli egizi risalenti al 1.600-1.500 a.C.

Il più antico oggetto di stagno, rinvenuto in Egitto, ma proveniente da un'altra regione, risale al 1.580 a.C.

L'ottone, ottenuto da rame, minerale di zinco (calamina) e carbone di legna sin dal 1.000 a.C., è stato poi largamente usato dai Romani, anche per la preparazione di monete.

Le più antiche lamine di Zn, ritrovate in Grecia, sono invece del 400 a.C.

### 3. *L'alchimia ed il periodo pre-industriale.*

Nell'antichità le attività riconducibili alla chimica industriale, intesa in senso lato, erano svolte ad un livello che potremmo definire artigianale e così sono rimaste per molti secoli.

Nell'antico Egitto, che può essere considerata la terra ove si raccolsero e si applicarono in modo più esteso le nozioni di chimica (con la stessa parola « cham » o « chemi » veniva designato l'antico Egitto, ove quella parola significava anche nero. Successivamente, il termine « chimica » fu utilizzato per indi-

care l'arte di trasformare i metalli in oro), queste attività assunsero tuttavia, almeno in parte, una certa struttura organizzata: infatti, le arti che avevano un interesse particolare circa la conservazione e l'accrescimento della ricchezza, quali la preparazione dei metalli nobili, erano di pertinenza della casta sacerdotale e rivestivano un carattere sacro ed esoterico.

Ma non intendo qui riassumere l'intera storia della chimica.

Per quanto concerne il periodo che ho definito preindustriale, che si estende fino al XVII-XVIII secolo, mi limiterò a ricordare, molto sinteticamente, alcune tra le tappe più importanti sul piano applicativo, soprattutto per gli sviluppi che si sarebbero verificati in futuro.

Tra il primo ed il settimo secolo, dopo un periodo pre-alchimistico, sorgono le alchimie egiziane e greca (v. tab. 4); le varie arti si estendono poi, dall'Asia e dall'Egitto, al continente europeo. Si verificano continui miglioramenti nella preparazione di metalli, leghe, ceramiche, vetro, coloranti, pigmenti, medicamenti inorganici e di origine vegetale e nella tecnica tintoria.

L'arte della ceramica progredisce a Creta, in Grecia, in Etruria e in Cina.

L'uso dell'ottone, del piombo e del vetro si afferma a Roma.

Si moltiplicano fornaci ed officine.

In Egitto viene preparato l'acido nitrico, che era utilizzato per sciogliere l'argento.

Dopo la conquista dell'Egitto da parte degli Arabi, avvenuta nel VII sec., si afferma l'alchimia araba, che svilupperà la tecnica della distillazione e condensazione per l'ottenimento di oli essenziali e che farà sorgere le prime farmacie razionali (v. tab. 5).

A questo periodo risalgono anche le prime preparazioni dell'acido solforico (a partire da vetriolo verde —  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — silice, allume, nitrato di sodio e zolfo), della soda caustica (da carbonato sodico e calce), del borace, di vari sali di Zn,  $\text{NH}_4$  e Hg, del tannino e dell'acetone.

Le ricette per la preparazione di questi prodotti sono descritte in testi (tradotti poi in latino) attribuiti a Geber (Jābir, o Dhābir, o Dshafar), che sarebbe vissuto nel IX o X secolo. L'alchimia araba fu poi coltivata in particolare da Rhazes (IX sec.), Avicenna (Ibn Sīnā, 980-1037), Averroè (Ibn Rusūd, 1126-1198).

TAB. 4 - Il periodo pre-alchimistico e le alchimie egiziana e greca (I-VII sec.).

- miglioramento nella preparazione di metalli, leghe ceramiche (maiolica), vetro (vetro soffiato) e in tintoria; medicamenti inorganici e di origine vegetale; sviluppo di fornaci e officine: bacino del Mediterraneo, Oriente
- uso del piombo, dell'ottone e del vetro in Grecia e a Roma
- scoperta della carta: 105 d.C. - Cina
- preparazione e impiego di acido nitrico: Egitto
- zinco metallico: India

TAB. 5 - *L'alchimia araba* (VIII-XI sec.).

---

VIII-IX sec.	— oli essenziali e acque distillate ottenuti mediante distillazione e condensazione: Arabi
	— porcellana: Cina
	— preparazione e impiego di acido solforico, soda caustica, tannino, borace, sali vari di Zn, Ni, Hg: Arabi
	— prime farmacie razionali: Arabi
X sec.	— produzione di vetro a Venezia
	— acetone: Arabi

---

Gli arabi conoscevano l'uso dello zucchero di canna.

Alla fine del X sec. (probabilmente nel 975) il medico persiano Muwaffak — o Abu Mansur — scrive un Trattato dei fondamenti Farmacologici, che ha importanza per stabilire le conoscenze chimiche del tempo.

Nel X sec., l'arte vetraria, importata da Bisanzio, si afferma a Venezia.

In Cina veniva prodotta la porcellana.

A partire dall'XI sec., trasmessa dagli Arabi e dall'Oriente, prende corpo l'Alchimia occidentale (v. tab. 6), che dominerà fino al XVI secolo.

A questo periodo risalgono la preparazione dell'acido cloridrico (da NaCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dell'acqua regia, dell'ammoniaca in soluzione acquosa e di diversi sali di Na, NH<sub>4</sub>, Ag, Hg, Sb, Sn.

L'alcool etilico è ottenuto (dagli Arabi) per distillazione.

Il salnitro (KNO<sub>3</sub>) è preparato in grande quantità per la fabbricazione della polvere pirica.

Nel 1150 viene prodotta la prima carta in Spagna, fabbricazione che si svilupperà poi, nel XIII sec., a Fabriano.

Nel XII sec. la produzione del vetro si estende alla Baviera e alla Boemia.

L'importanza di Faenza nel campo della maiolica risale al XV sec.

Il XVI sec. vede la preparazione del sapone in Europa, nonché l'affermarsi della chimica farmaceutica.

Nel XVII vengono ottenuti l'acido solforico fumante, il nitrato e il solfato ammonico, l'acido tartarico, i tartrati, l'acido benzoico, il calomelano ed altri prodotti chimici.

A questo periodo appartengono diverse opere che rivestono una notevole importanza per le conoscenze chimiche nelle rispettive epoche. Mi limiterò a citare quelle di Ruggero Bacone (1214-1294), Basilio Valentino (XV sec.), Teofrasto Paracelso (1493-1541), Vannuccio Biringuccio (1480-1539), *De la piro-technia*, 1540; Giorgio Agricola (1494-1555), *De re metallica*, 1556; Bernardo Palissy (1510-1589), *L'art de terre*, 1657-80; Andrea Libau (1546-1616), *Alchymia collecta*, 1595, il primo testo europeo di chimica. Nel 1420 Mariegola scrive il primo libro europeo sulla tintura (*Dell'arte dei tintori*) che verrà seguito da quello di Rossetti (*Plecto de l'arte de tintori*, 1540); un testo sulla ceramica

(*Magia naturalis*, 1558) è dovuto a Porta ed uno sulla preparazione del vetro (*De Arte vitraria*, 1612) a Neri.

4. *La nascita dell'industria chimica.*

Le « fabbriche » chimiche e parachimiche si possono fare risalire alla fine del XVII secolo e all'inizio del XVIII (v. tab. 7).

Nel 1688 vengono prodotte, a St. Gobain, le prime lastre di vetro per colata e stampaggio; le prime fabbriche di vernice nascono in Europa nel 1700; la produzione industriale dello zinco vede il giorno in Gran Bretagna nel 1740; tra il 1710 ed il 1769 sorgono le fabbriche di porcellana di Meissen, Berlino e Sèvres.

In quest'epoca viene avviata anche, in Gran Bretagna, la prima produzione industriale di acido solforico, ottenuto con il metodo « a campana » e, più tardi, con le camere di piombo. In precedenza, acido solforico era stato preparato su scala semi-industriale in Sicilia, mediante ossidazione dello zolfo con nitrato.

Nella seconda metà del XVIII secolo prende l'avvio, in Gran Bretagna, la prima produzione su ampia scala di acido nitrico da nitrato e acido solforico e, in alcuni paesi europei, nonché negli USA, quella del gas illuminante e del catrame per distillazione del carbone.

Il primo alto forno a coke vede la luce in Germania nel 1796 e la prima macchina continua per la fabbricazione della carta, in Francia, nel 1798.

Nella prima metà del XIX secolo l'evoluzione industriale continua, in Europa, con la realizzazione di fabbriche per la produzione di carbonato sodico,

TAB. 6 - *L'alchimia occidentale* (XI-XVII sec.).

---

— diffusione dell'arte chimica in Occidente, trasmessa dall'Oriente e dagli Arabi
— HCl, acqua regia, NH <sub>3</sub> in soluzione, sali (di K, Na, NH <sub>4</sub> , Ag, Hg, Sb, Sn)
— alcool etilico di distillazione: Arabi
— salnitro in grande quantità per polvere pirica
1150 — prima produzione di carta: Spagna
XII — produzione di vetro in Baviera e Boemia
XIII — produzione di carta a Fabriano
XV — etere solforico e acetone (da acetato di calcio)
XV — nitrofolia a Faenza, poi in Francia e nei Paesi Bassi
XVI — produzione di sapone in Europa
— chimica farmaceutica
1640 — acido solforico fumante
1650 — nitrato e solfato ammonico
1650 — acido tartarico, tartrati, acido benzoico, calomelano

---



TAB. 7 - *La nascita delle industrie chimica e parachimica.*


---

1670	— introduzione della macchina olandese nella fabbricazione della carta
1688	— lastre di vetro per colata e stampaggio: St. Gobain, Francia
1700	— prime fabbriche di vernici: Europa
1710/69	— porcellane a Meissen, Berlino e Stres
1740	— preparazione industriale dello zinco: Gran Bretagna
1740/46	— acido solforico col metodo a campana e, poi, con camere di piombo, per ossidazione con nitrati: Gran Bretagna
1756	— fabbricazione della calce idraulica: Gran Bretagna
1770	— acido nitrico da nitrato e acido solforico: Gran Bretagna
1796	— alto forno a coke: Germania
1798	— macchina continua per la fabbricazione della carta: Francia
1798	— gas illuminante dalla distillazione del carbone: Europa

---

solfuro di carbonio, alcool etilico (da cereali), prodotti farmaceutici, zucchero da barbabietole, fiammiferi, cemento Portland e fertilizzanti fosfatici (v. tab. 8).

Nella seconda metà nasce la carbochimica, con l'inizio, in Europa, dello sfruttamento dei sottoprodotti chimici derivati dalla distillazione del carbone (v. tabb. 9 e 10).

Si afferma e si sviluppa la produzione dei coloranti di sintesi: quest'attività, nata in Gran Bretagna nel 1856, ad opera di Perkin, si estendeva poi alla Francia e alla Germania, paese nel quale si espandeva rapidamente, fino a coprire, nel 1913, l'80% dell'intera produzione mondiale.

Sul finire del secolo prendono il via anche le produzioni dell'acetilene e della calciocianammide da carburo.

Quest'epoca vede altresì diverse altre realizzazioni importanti (v. tabb. 9 e 10): largo impiego di fertilizzanti artificiali; primo impianto di distillazione del petrolio negli USA; realizzazione del processo Solvay per la produzione del carbonato sodico; vari processi di estrazione della cellulosa dal legno; prima materia plastica (celluloide); primi esplosivi organici (dinamite e trinitrotoluolo); primi processi elettrochimici: produzione di cloro e soda, di alluminio e di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, prime fibre artificiali (raion); frazionamento dell'aria; preparazione della saccarina e dell'aspirina, nonché un primo processo microbiologico industriale (produzione di acido lattico).

Fino a quest'epoca l'industria chimica si è sviluppata essenzialmente come ausiliaria di altre industrie, in particolare di quella tessile, del sapone, del vetro e della carta.

Le principali materie prime utilizzate fino ad allora sono state, dapprima, lo zolfo, il cloruro di sodio, il nitrato del Cile, la calce ed il carbonato di calcio e, successivamente, anche le piriti, le ossa, gli oli e i grassi, i fosfati, la cellulosa, i cereali (per la produzione di acetone e butanolo), il legno (per la produ-

Tab. 8 - *L'industria chimica nella prima metà del XIX secolo.*

---

1800/16	— catrame dalla distillazione del carbone: Europa
1800/20	— alcool etilico da cereali; prodotti farmaceutici; estratti cocciaci: Europa
1812	— zucchero da barbabietole: Francia
1823	— carbonato sodico (e acido cloridrico, dal 1860) con il processo Leblanc: Gran Bretagna, Francia
1824	— cemento Portland: Gran Bretagna
1827/30	— acido solforico da pirite: introduzione della torre di Gay Lussac: Gran Bretagna, Francia
1833	— filamiferi: Austria
1838	— solfuro di carbonio da carbone e zolfo: Germania
1846	— superfosfato come fertilizzante: Gran Bretagna

---

Tab. 9 - *L'industria chimica nella seconda metà del XIX secolo.*

---

— nascita della carbochimica
— cellulosa
— coloranti di sintesi
— fertilizzanti
— esplosivi
— prodotti fotografici
— distillazione del petrolio
— carbonato sodico
— fibre artificiali (raion)
— nascita dell'industria elettrochimica
— ossigeno e azoto
— aspirina

---

Tab. 10 - *Prodotti e processi nella seconda metà del XIX secolo.*

---

1850/60	— naftalina, benzene, solzene, anilina, fenolo dai prodotti della distillazione del carbone: Europa
1850/1900	— cellulosa dal legno con vari processi: Europa, USA
1850/1900	— fertilizzanti potassici, solfato ammonico, prodotti fotografici, gomma naturale, essenze di agrumi, acido acetico, metanolo e acetone dal legno, glicerina da grassi: Europa e USA
1853	— soda caustica da carbonato sodico: Gran Bretagna
1856/90	— coloranti di sintesi: Gran Bretagna, Francia, Germania
1860	— distillazione del petrolio: USA
1866	— carbonato sodico con il processo Solvay: Belgio
1868	— cloro con il processo Deacon: Gran Bretagna
1869	— celluloidi: USA
1870	— nero fumo da metano (processo channel): USA
1872	— nitroglicerina e dinamite: Europa
1880/90	— acido lattico, lievito artificiale: USA, Europa
1885	— saccarina: USA
1886	— alluminio per via termoelettrolitica: Francia e USA
1889	— formaldeide da metanolo: Germania
1890/92	— cloro e soda caustica per via elettrolitica: Germania
1891	— trinitrotoluene: Germania
1889/98	— Raison Chardonnat e cupro: Francia e Germania
1892/95	— carburo di calcio e acetilene: Francia e USA
1895	— ossigeno e azoto con il processo Linde: Germania
1896/98	— idrogeno e ossigeno da acqua: Germania, Svizzera
1897	— idrogenazione dei grassi: Francia
1898	— aspirina: Germania
1898/99	— calciocianamide: Germania e Italia

---

zione di acido acetico e derivati, acetone e metanolo), l'ammoniaca ed i composti aromatici (essenzialmente benzene, naftalene e antracene) ottenuti come sottoprodotti della distillazione del carbone (applicata su scala industriale per la produzione di gas illuminante e di coke metallurgico) nonché la bauxite per la produzione dell'alluminio.

Solo con l'inizio di questo secolo l'industria chimica tenderà a configurarsi come un'industria a carattere autonomo.

In quanto segue continuerò ad indicare le prime realizzazioni industriali riguardanti i vari prodotti e processi, senza soffermarmi sui numerosi perfezionamenti e modifiche via via introdotti nel tempo, e senza citare, salvo poche eccezioni (per ragioni di spazio), i nomi di persone ed aziende che hanno contribuito allo sviluppo della chimica industriale e dell'industria chimica.

Mi limiterò altresì a considerare le produzioni propriamente chimiche, in particolare quelle relative ai grandi prodotti, tralasciando quelle metallurgiche e farmaceutiche (salvo alcune eccezioni), in quanto oggi classificabili in settori industriali propri, ben definiti.

5. *L'industria chimica all'inizio del XX secolo.*

Con l'inizio di questo secolo si afferma, in Germania e nel resto dell'Europa, la carbochimica, in particolare attraverso processi basati sull'impiego dell'acetilene e del gas di sintesi (v. tab. 11).

Dall'acetilene vennero presto preparati su scala industriale alcuni importanti derivati quali il tetracloroetano, la trielina, l'acetaldeide, l'acido acetico, l'anidride acetica e l'acetone (v. tab. 12).

All'epoca sorsero anche i primi impianti per la produzione di idrogeno da gas d'acqua (ottenuto da carbone e vapor d'acqua), che assunsero importanza crescente dopo la prima realizzazione industriale delle sintesi dell'ammoniaca, avvenuta nel 1913, a seguito dei lavori di Haber, Bosch e Mitasch. Si sviluppò la produzione di idrogeno elettrolitico e, a partire dagli anni venti, in Europa, l'idrogeno venne recuperato dai gas di cokeria.

L'affermarsi dei processi per la sintesi dell'ammoniaca fu presto accompagnato dallo sviluppo dei processi per la preparazione del nitrato e del solfato ammonico, dell'urea e seguito, nel 1923, dalla sintesi del metanolo da CO e H<sub>2</sub>. Negli stessi anni veniva realizzato in Germania il processo Bergius per la produzione di idrocarburi liquidi da carbone.

Questo periodo vide anche la nascita del Raion viscosa e delle fibre al diacetato di cellulosa, dei primi detersivi sintetici, di diverse resine termoindurenti e del polimetilmetacrilato (plexiglas) (v. tab. 12).

In Europa e negli USA vennero sfruttati processi microbiologici per la preparazione di etanolo, n-butanolo, acetone, acido citrico, ecc. (v. tab. 12).

Nel contempo nasceva, negli USA, l'industria petrolchimica con la produ-

TAB. 11 - *L'industria chimica all'inizio del XX secolo: 1900-1929.*

- 
- carbochimica in Germania e in altri paesi europei
  - prime resine
  - raion viscosa e diacetato di cellulosa
  - sintesi dell'ammoniaca, del metanolo e dell'urea
  - processi catalitici
  - nascita dell'industria petrolchimica negli USA
  - detersivi sintetici
  - carburanti da carbone
  - prodotti di fermentazione
-

TAB. 12 - *Prodotti e processi dal 1900 al 1929.*


---

1900/29	— tetracloroetilene, tridina, acetaldeide, acido acetico, anidride acetica, acetone e acetato di vinile via acetilene, acido cianidrico, anidride italica, fenolo, primi derivati della chimica dell'acetilene di Reppe: Germania e altrove
1900/29	— etene etilico, acetaldeide, etilene e butadiene da etanolo: Europa, USA
1900/29	— etanolo, glicerina, acetone, <i>n</i> -butanolo, acido citrico, amilase e invertase di fermentazione: Europa, USA
1900	— ossidazione catalitica di SO <sub>2</sub> a SO <sub>3</sub> : Germania
1900/12	— idrogeno da gas d'acqua: Germania, Francia
1903/08	— acido nitrico da N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> e da NH <sub>3</sub> e nitrato ammonico: Norvegia, Germania
1904/29	— resine: galatite, fenolo-formaldeide (bakelite), acetato di cellulosa, gliceroformiche, poliestere insature, cumarone-indene, cellofan, urea-formaldeide, acetato di polivinile, alchidiche, plexiglas, polisolfuri: Germania, USA, Canada, ecc.
1905/20	— fibre: raicò viscosa, fibre di vetro, tri- e diacetato di cellulosa: Gran Bretagna, Germania, USA
1913/23	— sintesi di ammoniaca, metanolo, urea e solfato ammonico: Germania
1913	— <i>cracking</i> per benzine (o olefine): USA
1915	— prima gomma sintetica [poli (2,3-dimetilbutadiene)]: Germania
1916	— biossido di titanio da ilmenite: Norvegia
1920/29	— alcool isopropilico, glicol etilenico, etilene, ossido di etilene, acetone, etanolamina via petrolchimica: USA
1922/23	— piombo tetraetile: USA, Europa
1925	— primi detersivi sintetici: Germania

---

zione, a partire dal 1920, di alcool isopropilico da propilene separato dai gas di raffineria (processi di *cracking* introdotti nel 1913).

Nel decennio 1920-1929, vedevano la luce, sempre negli USA, i primi impianti per la produzione di etilene (da etano e propano), di glicol etilenico e dell'ossido di etilene (ottenuti con il processo alla cloridrina) delle etanolamine e dell'acetone (ottenuto per deidrogenazione dell'alcool isopropilico).

#### 6. *Gli sviluppi fino alla metà degli anni cinquanta.*

Nel quarto di secolo che va dal 1930 al 1954 la chimica industriale è stata interessata da quella che è forse stata la più importante evoluzione della sua storia: in questo periodo infatti la carbochimica ha visto il suo apogeo (in Europa), la petrolchimica si è affermata negli USA e, soprattutto, sono stati introdotti gran parte dei prodotti di largo consumo oggi noti (con l'importante eccezione dei polimeri ottenuti con catalisi Ziegler-Natta) (v. tab. 13).

Questo periodo ha visto nascere, in Germania, i processi per la preparazione di gas di sintesi mediante *steam-reforming* del metano e mediante ossidazione parziale di combustibili solidi, gas con i quali vennero preparate le ben-

zine Fischer-Tropsch (v. tab. 14). Più tardi vennero messi a punto i processi per la produzione di acetilene da metano e quelli per la sintesi di aldeidi e alcoolii mediante ossosintesi (v. tab. 14).

Con l'ausilio di processi carbochimici o petrolchimici vennero preparati i più importanti monomeri e intermedi della moderna industria chimica (cloruro di vinile, stirene, acrilonitrile, butadiene, etilene, etanolo da etilene, glicol propilenico, acido adipico, caprolattame, dodecilbenzene — utilizzato per la preparazione dei detersivi sintetici —, ossido di etilene da etilene e aria, acido tereftalico ecc.) (v. tab. 15).

Nel 1933 veniva preparato il polistirene e, poco più tardi le resine melamminiche, il polietilene (bassa densità), i poliuretani, i siliconi, le resine ABS, ed altre resine (v. tab. 16).

La prima importante fibra sintetica, il Nylon 6.6, scoperta da Carothers negli USA, veniva prodotta nel 1940; gli anni successivi vedevano nascere le altre fibre, oggi largamente diffuse: policaprolattame (Nylon 6), acriliche e poliestere (v. tab. 17).

A questo periodo risalgono anche gli elastomeri sintetici oggi più importanti (ad eccezione di quelli preparati con catalizzatori Ziegler-Natta): gomme butadiene-stirene, gomma butile, neoprene, gomme butadiene-acrilonitrile (v. tab. 18).

Il settore petrolifero vide la messa a punto, negli USA, dei moderni processi di *cracking* e di *reforming* per benzine, olefine e aromatici (v. tab. 19).

In campo microbiologico e farmaceutico, da ricordare la preparazione dei sulfamidici, della penicillina, della streptomicina, del cloramfenicolo, delle tetracicline, di vitamine, acidi organici ed enzimi (v. tab. 20).

Ritornando alla petrolchimica, è da rilevare che fino agli anni 1930-1940 quest'industria interessava ancora pochissime società USA e che prima della seconda guerra mondiale era praticamente inesistente altrove.

Le ragioni di ciò che potremmo definire l'inerzia al decollo quantitativo

Tab. 13 - L'industria chimica tra 1930 e 1954.

- 
- sviluppo della petrolchimica negli USA
  - spogeo e declino della carbochimica in Europa
  - derivati del metano e del gas di sintesi
  - nylon ed altre fibre di sintesi
  - nuove materie plastiche
  - elastomeri di sintesi
  - benzine Fischer-Tropsch
  - sulfamidici
  - prodotti di fermentazione: penicillina, streptomicina ed altri antibiotici, acidi organici, enzimi, destrano
-

Tab. 14 - *La chimica del metano e del gas di sintesi tra 1930 e 1952.*

---

1930	— gas di sintesi mediante <i>steam-reforming</i> del metano: Germania
1935	— acido cianidrico da metano (processo Andrussov): Germania
1936	— gas di sintesi da combustibili solidi e O <sub>2</sub> : Germania
1936	— formaldeide da metanolo con catalizzatori al Mo: USA
1936	— benzine Fischer-Tropsch: Germania
1940	— acetilene da metano con il processo all'arco: Germania
1945	— aldeidi e alcoli, via ossosintesi: Germania
1951/52	— solfuro di carbonio da metano e zolfo: USA
1952	— acetilene da metano e ossigeno (processo Sachse): Germania

---

Tab. 15 - *I grandi intermedi petrolchimici e/o carbocchimici tra 1930 e 1954.*

---

1930	— etanolo da etilene per via umida: USA
1930	— etilene da acetilene: Germania
1930	— stirene da etilbenzene: Germania
1930	— cloruro di vinile da acetilene: Germania
1931	— glicol propilenico e ossido di propilene: USA
1932	— cloroprene da acetilene: USA
1932	— butadiene da acetilene via acetaldeide e aldolo: Germania
1933	— anidride maleica da benzene: USA
1936	— acrilonitrile via cianidrina e da acetilene: Germania
1936/38	— cloruro di vinile da etilene e cloro: USA
1937	— acido adipico e esametildiammina: USA
1940	— fenolo con il processo Raschig: USA
1941	— caprolattame: Germania
1942	— etilene da idrocarburi liquidi ( <i>steam-cracking</i> ): Gran Bretagna
1942/44	— butadiene da <i>n</i> -buteni e <i>n</i> -butano: USA
1943	— butadiene da acetilene, via butadiolo: Germania
1943/46	— alchilbenzene (dodecilbenzene) per detersivi: Germania, USA
1946	— anidride ftalica da <i>n</i> -xilene: USA
1946/50	— ossido di etilene da etilene e aria: USA, Francia
1948	— etanolo da etilene in fase vapore: USA
1950	— dimetilterefalato: USA
1952	— acido acetico da <i>n</i> -butano: USA
1952	— acroleina da propilene: USA
1952/54	— fenolo via cumene: USA, Canada
1953	— acqua ossigenata via antrachinone: USA

---

Tab. 16 - *Materie plastiche e resine (1932-1954).*

---

1930	— polivinilcloruro (PVC): Germania
1937	— polistirene: Germania
1935/39	— resine melamminiche: Svizzera, Germania
1936	— poliisobutilene (Oppanol): Germania
1936	— resine acriliche: USA
1939	— alcool polivinilico: Germania, USA
1939	— polietilene bassa densità: Gran Bretagna
1941/42	— resine poliestere sature, insature e rinforzate: USA
1941	— poliuretani a base di poliesteri: Germania
1945	— siliconi: USA
1944	— politetrafluoroetilene (Teflon): USA
1946	— resine ABS: USA
1947	— resine epossidiche: Svizzera, USA
1952/54	— resine poliuretatiche espanse flessibili: Germania, USA

---

Tab. 17 - *Fibre sintetiche (1940-1950).*

---

1940	— poliammidiche (Nylon 6,6): USA
1941	— poliacrolattame (Nylon 6): Germania
1947	— fibre acriliche (Orlon): USA
1949/50	— fibre poliestere (polietilenterefalato: Terilene, Dacron): Gran Bretagna, USA

---

Tab. 18 - *Elastomeri sintetici (1932-1943).*

---

1932	— poli (2-clorobutadiene) (Neoprene): USA
1932	— polibutadiene con catalizzatore al sodio: URSS
1934	— gomme butadiene-stirene (Buna S): Germania
1936	— gomme butadiene-acrilonitrile (Buna N): Germania
1942/43	— gomme butadiene-stirene (SBR): USA
1943	— gomme isobutilene-isoprene (gomma butile): USA

---



Tab. 19 - *Prodotti e processi petroliferi dal 1936 al 1949.*

---

1936	— <i>cracking</i> per benzine (e olefine) (processo Houdey a letto fisso): USA
1940	— <i>reforming</i> per aromatici e benzine (processo Kellogg): USA
1942/43	— <i>cracking</i> catalitico a letto fluido (FCC) e a letto mobile (TCC) per benzine e olefine: USA
1943/45	— benzine ad alto N.O. mediante isomerizzazione catalitica: USA
1947	— <i>cracking</i> catalitico a letto fluido (UOP) per benzine: USA
1949	— aromatici con il processo Platforming, UOP: USA

---

Tab. 20 - *Esempio di prodotti biotecnologici ed altri chemioterapici commercializzati tra 1935 e 1954.*

---

*Antibiotici-Chemioterapici*

- sulfamidici: Germania, Francia, 1935;
- penicillina G: Gran Bretagna, 1940;
- streptomina: USA 1944;
- tetracicline, cloramfenicolo: USA, 1949;
- Neomicina, Eritromicina, tetracicline: USA, 1954

*Vitamine*

- vitamina C: Svizzera, Germania, 1933;
- vitamina B2 (Riboflavina); vitamina B<sub>12</sub> (Cobalamina)

*Acidi organici*

- acido gluconico; acido itaconico; acido 2-cheto-D-gluconico

*Enzimi*

- pectinasi, cellulasi, glucosidasi

*Poliaccaridi*

- destrano
- 

dell'industria petrolchimica si possono ricercare in primo luogo nel fatto che gli impianti petrolchimici diventano economici per potenzialità relativamente elevate e che il loro sfruttamento è diventato sempre più conveniente con l'aumento della domanda e con l'ampliamento del mercato. In effetti, fino agli anni trenta-quaranta la domanda di mercato rimase limitata in tutti i settori: a quell'epoca, in diversi paesi industrializzati, l'incidenza dell'industria chimica nella formazione del prodotto lordo dell'industria manifatturiera ammontava a poche unità per cento.

Uno sviluppo decisamente più importante si è avuto negli anni quaranta e, soprattutto, dopo la seconda guerra mondiale, con l'introduzione su larga scala

delle materie plastiche, delle fibre, degli elastomeri e dei detergenti sintetici prima citati.

7. *Gli ultimi 35 anni.*

Attorno alla metà degli anni cinquanta la petrolchimica si diffonde anche in Europa, in Giappone e in altri paesi del mondo e, a partire dagli anni sessanta, si svilupparono i processi di *steam-cracking* di *virgin naptha*, per la produzione di etilene, propilene, buteni, butadiene e aromatici. Gli anni successivi vedranno la realizzazione di impianti a grande potenzialità (500.000 t/anno e più di etilene) e l'impiego di gasolio. La chimica dell'etilene e del propilene subentra così a quella dell'acetilene e alla carbochimica, che sopravvive solo in Sud-Africa, ove vengono realizzati imponenti impianti per la gasificazione del carbone a CO e H<sub>2</sub>, miscela di partenza per le varie sintesi.

In questo periodo si è assistito anche alla realizzazione dei grandi impianti per la sintesi di ammoniaca e di urea (fino a 1.500 t/d), accompagnata dai forti incrementi di consumo di fertilizzanti azotati.

Negli anni cinquanta è stata altresì fatta quella che era con tutta probabilità l'ultima grande scoperta ancora possibile nel settore della grande chimica organica industriale di tipo tradizionale: la polimerizzazione stereospecifica, scoperta appunto da Natta nel 1953, realizzata con catalizzatori Ziegler-Natta.

Altre importanti innovazioni hanno interessato la preparazione di diversi intermedi petrolchimici e di nuovi prodotti polimerici, la chimica del C, e la biotecnologia, fino a giungere alle prime applicazioni dell'ingegneria genetica (v. tab. 21).

La prima produzione industriale di polietilene con il processo Ziegler a bassa pressione risale al 1956 e quella del polipropilene isotattico al 1957 (v. tab. 22). Gli altri polimeri preparati su scala industriale con catalizzatori Ziegler-

Tab. 21 - *L'industria chimica dal 1955 ad oggi.*

- 
- la petrolchimica in Europa e in Giappone
  - la carbochimica in Sud-Africa
  - gli impianti ad alta potenzialità per etilene e propilene, ammoniaca, urea e metanolo
  - polipropilene isotattico
  - nuovi elastomeri con catalizzatori Ziegler-Natta
  - nuovi processi catalitici
  - detersivi biodegradabili
  - antibiotici ed altri prodotti di fermentazione
  - sciroppi zuccherini con processi enzimatici
  - polimeri vari
  - la nuova chimica del C,
  - l'ingegneria genetica
-

TAB. 22 - Nuove materie plastiche, elastomeri e fibre con catalisi Ziegler-Natta. Polimerizzazione stereospecifica (1956-1982).

---

1956/58	— polietilene Ziegler ad alta densità: USA, Europa
1957	— polipropilene isotattico (Moplen, Meraklon, Moplefan): Italia
1958	— copolimeri etilene-propilene (gomme EP e EPDM): Italia
1959/62	— polioisoprene 1,4- <i>cis</i> : USA
1960/62	— polibutadiene 1,4- <i>cis</i> : USA
1965	— poli (4-metilpentene-1): Gran Bretagna
1965	— polibutene-1: Germania
1964	— catalizzatori ad alta resa per polietilene: Belgio
1975	— catalizzatori ad alta resa per polipropilene: Italia
1982	— processo Spheripol per la polimerizzazione del propilene: Italia

---

Natta sono, in ordine di importanza, il polibutadiene 1,4-*cis*, le gomme etilene-propilene, il polioisoprene 1,4-*cis*, oltre al polibutene-1 e al poli(4-metilpentene-1) (v. tab. 22). Il polipropilene isotattico occupa oggi il quarto posto, in termini di importanza economica, tra tutte le materie plastiche, mentre il polibutadiene 1,4-*cis* e le gomme etilene-propilene si situano rispettivamente al secondo e al terzo posto tra gli elastomeri sintetici.

I processi di preparazione di questi polimeri sono stati interessati da continui miglioramenti, fino all'introduzione dei catalizzatori ad alta resa per polietilene e polipropilene e alla realizzazione del processo Spheripol per la polimerizzazione del propilene (v. tab. 22).

Tra gli altri nuovi polimeri prodotti su scala industriale negli ultimi decenni, da menzionare (v. tab. 23) la poliformaldeide (Delrin), i poliuretani a base di poliesteri, i policarbonati, i copolimeri etilene-acetato di vinile, le poliammidi aromatiche (Kevlar) e numerosi altri polimeri, copolimeri, tecnopolimeri e materiali composti per applicazioni speciali.

Nel periodo qui considerato notevole è stato anche l'apporto della catalisi, eterogenea e omogenea, nel campo della chimica industriale degli intermedi (v. tab. 24), con la realizzazione del processo Wacker per l'ossidazione dell'etilene ed acetaldeide, la produzione di acrilonitrile da propilene e ammoniacca, dal cloruro di vinile via ossiclorurazione dell'etilene, dell'acetato di vinile da etilene e acido acetico, dell'ossido di propilene da propilene e idroperossidi, ecc.

La chimica basata sull'impiego del gas naturale e dei gas di sintesi ha visto introdurre, in particolare (v. tab. 25): la sintesi del metanolo a bassa pressione (processi ICI e Lurgi), la sintesi dell'urea con i processi Stamicarbon e Snamprogetti, la sintesi dell'acido acetico da metanolo e CO (processo Monsanto), dell'anidride acetica da carbone e, infine, di carburanti, via metanolo, con il processo Mobil.

Si fabbricano oggi oltre 3.000 importanti prodotti petrolchimici o derivati dal

TAB. 23 - Polimeri vari (1955-1989).

---

1957	— polietilene ad alta densità (Marlex): USA
1957	— poliformaldeide (Delrin): USA
1957/61	— poliuretani a base di polieteri: Germania, USA
1958	— poliossietilene ad alto p.m.: USA
1958	— policarbonati (Makrolon): Germania
1962	— polivinilfluorato: USA
1964	— copolimeri etilene-acetato di vinile (EVA): USA
1964	— polionomeri (Surlyn): USA
1970/71	— poli(tetrametileneadefalato): USA
1972/74	— poliammidi aromatiche (aramidiche, Kevlar): USA
1965/89	— vari polimeri e copolimeri per applicazioni speciali; tecnopolimeri; leghe polimeriche; materiali compositi

---

TAB. 24 - Nuovi prodotti e processi petrolchimici e petroliferi 1958-1986.

---

1958	— alchilbenzeni lineari per detersivi biodegradabili: Gran Bretagna
1960	— acetaldeide da etilene (processo Wacker): Germania
1960	— acrilonitrile da propilene e ammoniaca: USA
1960	— glicerina da propilene, via acrolina e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : USA
1961	— impiego di zeoliti nei processi di <i>cracking</i> FCC: USA
1961	— isoprene da isopentano: USA
1961/65	— sviluppo dei processi di <i>steam-cracking</i> da <i>virghe naphtha</i> : Europa, Giappone
1961	— naftalina e benzene da alchilaromatici: USA
1962	— caprolattame da toluene: Italia
1962	— alcoli lineari da etilene: USA
1964/65	— cloruro di vinile via ossiclorurazione dell'etilene: USA
1965	— separazione <i>n</i> -paraffine con setacci molecolari: USA
1965	— isoprene da propilene: USA
1965/67	— acetato di vinile da etilene e acido acetico: USA, Europa
1966	— isoprene da isobutilene e formaldeide: URSS
1969	— ossido di propilene da propilene e idoperossidi: USA
1969	— acido acrilico e esteri acrilici da propilene: USA, Giappone
1971	— adiponitrile: USA
1972	— isoprene da acetilene e acetone: Italia
1974/83	— anidride maleica da <i>n</i> -butano: Italia, USA
1976	— catalizzatori al Rh per ossidazioni: USA, Germania
1987	— <i>n</i> -olefine lineari da etilene: USA, Europa
1982	— metacrilato di metile da isobutene: Giappone
1986	— acido adipico da butadiene: Germania

---

TAB. 25 - *Chimica del C<sub>1</sub> - Nuovi processi (1955-1985).*


---

1955/82	— carburanti, lubrificanti, composti ossigenati da carbone (impianti Sasol): Sud Africa
1960	— acido acetico da CO e metanolo (processo BASF ad alta pressione): Germania
1966	— metanolo da CO e H <sub>2</sub> a bassa pressione (processo ICI): Gran Bretagna
1967	— urea con i processi Stamicarbon e Snamprogetti: Olanda, Italia
1970	— acido acetico da CO e metanolo (processo Monsanto a media pressione): USA
1983	— anidride acetica da carbone (processo Halcon-Eastman): USA
1985	— benzine via metanolo (processo Mobil): Nuova Zelanda

---

gas naturale e, in diversi paesi, l'80-90% dei prodotti organici preparati su scala industriale è di tale origine. Il loro valore dovrebbe aggirarsi sul 65-70% del fatturato dell'industria chimica che, per i paesi industrializzati dell'area OECD (con esclusione di Canada, Turchia, Nuova Zelanda e Grecia), è stato, nel 1988, di 735 miliardi di dollari.

Tra i nuovi antibiotici introdotti sul mercato sono da menzionare la penicillina V, le penicilline semi-sintetiche, le cefalosporine, la Rifampicina e gli antibiotici antitumorali quali la Daunorubicina e l'Adriamicina (v. tab. 26).

Altri nuovi prodotti, di origine biotecnologica, preparati su scala commerciale, sono il glutammato monosodico e la lisina, alcuni acidi organici, polisaccaridi quali le gomme xanthan e il pullulano, lo xilitolo, l'aspartame, le proteine (SCP) ottenute da *n*-paraffine, i biosinsetticidi di fermentazione, diversi enzimi, ed, infine, gli sciroppi zuccherini (HFCS), ottenuti da amido di mais (v. tab. 26).

Nel concludere questa parte accennerò al sorgere dell'ingegneria genetica, che ha visto la sua prima applicazione industriale nel 1982 con la preparazione dell'insulina umana, dopo la scoperta della tecnica del DNA ricombinante, che risale al 1973.

Numerosi altri prodotti ottenuti con tecniche di biotecnologie avanzate (colture di cellule e DNA ricombinante) sono oggi in fase di sperimentazione o, in parte, commercializzati (v. tabb. 27-29).

### 8. Prospettive.

La chimica delle *commodities*, ossia dei prodotti di massa inclusi i prodotti polimerici di largo consumo, sembra avere raggiunto la propria maturità, come evidenziano dal numero sempre più scarso di processi innovativi che vengono realizzati e dal fatto che gli ultimi risalgono agli anni cinquanta.

Ci si può chiedere quali prospettive aspettino questo settore della chimica industriale.

TAB. 26 - Esempi di prodotti biotecnologici ed altri chemioterapici commercializzati dal 1955.

---

*Antibiotici*

penicilline V; penicilline semi-sintetiche; Rifamicina; Novobiocina; cefalosporina C; Rifampicina; Italia; Adriamicina (Doxorubicina); Italia; Daunorubicina; Ampicillina; Lincomicina; Monensina

*Aminoacidi*

acido glutammico: Giappone, 1957; lisina; valina; triptofano; alanina; arginina; metionina; treonina

*Enzimi*

proteinasì; glucosioisomerasi; glucosamilasì; lipasi; lattasi; rennina di fermentazione

*Acidi organici*

acido aspartico; acido comenico; acido malico

*Polisaccaridi*

gomme xanthan: Usa, 1960; pullulano: Giappone, 1973

*Edulcoranti*

sciroppi zuccherini (HFCS) da amido di mais: USA, 1972; aspartame: Canada, USA, 1981

*Vari*

xilitolo; 5'-nucleosidi; bioinsetticidi; diidrossiacetone; proteine (SCP) da *n-paraffine*; diogenina da colture di cellule

---

Per molti anni ancora prodotti quali l'ammoniaca, l'acido solforico, l'acido nitrico, le poliolefine e le altre materie plastiche, le attuali fibre e gomme sintetiche e gli intermedi organici di base continueranno a venire preparati con i processi oggi applicati, salvo poche eccezioni (per esempio, in un futuro — non ipotizzabile — il metanolo, la formaldeide e l'etilene potrebbero venire preparati direttamente dal metano), in quanto detti processi sono tra i più semplici ed economici tra quelli immaginabili. E alquanto improbabile che si affermino prodotti di massa del tutto nuovi, anch'essi difficilmente immaginabili partendo da petrolio, gas naturale, carbone, acqua, aria e cloruro di sodio.

Ci si debbono tuttavia attendere miglioramenti sia di processo sia di prodotto.

Un mutamento previsto nel panorama generale delle *commodities* riguarda uno spostamento delle produzioni in prossimità di aree caratterizzate dalla disponibilità di materie prime a basso costo e da un elevato tasso di crescita industriale.

Il quadro sopra delineato muterebbe qualora il costo del petrolio dovesse salire di due o tre volte rispetto a quello del gas naturale e del carbone, o se venisse a scarseggiare (con i consumi attuali si hanno riserve di petrolio per

almeno 45 anni). In tal caso si affermerebbe la chimica del C, e gli attuali intermedi organici di base, o direttamente (per alcuni) o via CO e H<sub>2</sub>, verrebbero preparati, con tecnologie in buona parte già disponibili, a partire dal gas naturale e dal carbone.

Tra le materie prime di natura organica ho considerato solo marginalmente le biomasse vegetali (cereali, oli, legno, zucchero), dalle quali tutta la chimica industriale organica può essere ricostruita. Ma da tali materie prime sono più vantaggiosamente preparabili nuovi tipi di *commodities* (in particolare nei settori delle materie plastiche, delle fibre, dei detersivi e dei lubrificanti) alternative ad alcune delle attuali, nonché prodotti della chimica fine e secondaria, sui quali ritornerò più avanti.

Una tendenza generale, che si sta manifestando già da alcuni anni, riguarda la messa a punto di processi e impianti sempre meno inquinanti e più sicuri, anche attraverso la eliminazione dai cicli produttivi di sostanze molto tossiche o altamente pericolose e con una conoscenza più approfondita del comportamento dei sistemi chimici, in condizioni anche lontane da quelle proprie dei processi produttivi.

Il contributo della chimica industriale e dell'ingegneria chimica al miglioramento dell'ambiente si dovrebbe anche manifestare con la messa a punto di

Tab. 27 - Esempi di prodotti commercializzati, o in fase di sperimentazione, ottenuti con tecniche di biotecnologia avanzata di interesse per il settore farmaceutico.

- 
- Ormoni polipeptidici: insulina umana, ormone della crescita, somatostatina, glucagone, ormoni neuroattivi, interleuchina-2 umana, proteina A
  - Polipeptidi neuroattivi:  $\beta$  endorfine, enkefaline, endorfine pancreatiche
  - Ormoni della riproduzione: gonadotropine, relaxine, ormone leuteinizzante, ormoni stimolanti il follicolo
  - Glicopeptidi-glioproteine: eritropoietina (controlla la produzione di globuli rossi) - fattore VIII (per la cura dell'emofilia)
  - Enzimi: fattori di coagulazione del sangue, urochinasi, streptochinasi, asparaginasi, HSOD
  - Vaccini: antigeni virali (epatite, rabbia, influenza), antigeni batterici (di superficie, tossine), peptidici della malaria
  - Immunomodulatori: interferoni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , Endochine 1, 2, 3
  - Sonde polinucleotidiche: di vario tipo per la diagnosi di malattie ereditarie, infezioni virali, diagnosi prenatali, ecc.
  - Anticorpi monoclonali: di vario tipo; utilizzati come immunodiagnostici, immunotossine, diagnosi e terapia dei tumori
  - Vari: sensioattivo batterico, lipocortina: antinfiammatorio naturale; proteine induttrici della cartilagine ed altre proteine strutturali
  - Principi attivi farmaceutici da culture di cellule: symalicina, chinino, codeina, digossina, diosgenina, jasmina, piretrine, shikonina, vinblastina/vincristina, zafferano
-

TAB. 28 - Esempi di prodotti commercializzati, o in fase di sperimentazione, ottenuti con tecniche di biotecnologie avanzate, di interesse per il settore agroalimentare.

- 
- Piante geneticamente migliorate: grano, soia, pomodoro, tabacco, ecc. (più resistenti ai parassiti ed agli erbicidi chimici, alle basse temperature)
  - Piante riprodotte per clonazione: diverse varietà di orticoli e piante da frutta
  - Nuovi ibridi: pomato (patata+pomodoro)
  - Bioinsetticidi: batterici: *Bacillus popilliae*, *Bacillus thuringiensis*; funghi: *Beauveria bassiana*, *Hirsutella thompsonii*; Tricoderma
  - Fitoormoni: gibberelline varie
  - Microorganismi: azotofissatori liberi: microorganismi dei generi *Klebsiella*, *Azotobacter*, *Clostridium*, *Rhodospirillum*, *Azospirillum*; azotofissatori simbiotici: microorganismi del genere *Rhizobium*, certi attinomiceti
  - Ormoni di crescita: per bovini, suini, polli, tacchini
  - Vaccini: per colibacillosi, diarree, verruche alle mammelle, pasteurellosi polmonare, ecc.
  - Enzimi: rennina, pepsina, galattosidasi, amilomacilasi, invertasi
- 

TAB. 29 - Esempi di prodotti commercializzati, o in fase di sperimentazione, ottenuti con tecniche di biotecnologie avanzate, di interesse per il settore chimico.

- 
- Aminoacidi: fenilalanina, acido aspartico, triptofano
  - Coloranti: Indaco, thionina, ecc.
  - Enzimi: vari tipi a più alto *turn-over* o con applicazioni particolari (es. *arylesterasi* per decomporre la lignina in metanolo e catecoli; enzimi per detergenza, desolfazione, delignificazione, ecc.)
  - Aromi: da colture di cellule tale quali o geneticamente modificate
  - Polisaccaridi: derivati dello xantano, del destrano, dell'acido alginico prodotti da microorganismi opportunamente modificati per metabolizzare substrati diversi (in particolare idrocarburi)
  - Proteine: proteine strutturali per la produzione di adesivi, cuoio, materiali compositi, ecc.
  - Agenti tensioattivi: per azione di batteri del tipo *Pseudomonas aeruginosa* ceppo SBI su alcani lineari C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>; per isolamento dei geni plasmidici che codificano la degradazione degli idrocarburi sono stati ottenuti nuovi ceppi
  - Processi biometallurgici: solubilizzazione di solfuri di rame, nichel, zinco, ferro, uranio tramite ossidazione a solfati con tiobacilli; recupero e concentrazione di metalli da soluzioni acquose tramite alghe; test di corrosione
  - Vari: eliminazione di limonina, nomilina e narangina (sostanze amare) da succhi di agrumi; ricerca di tracce di pesticidi (organofosfati e carbammati) con l'ausilio di enzimi; biosensori; recupero terziario del petrolio; desolfazione di petrolio e carbone; acrilammide da acrilonitrile; idroclonone da benzene
-



impianti e sistemi di depurazione di acque e di effluenti gassosi, di distruzione di rifiuti tossici, nonché attraverso la preparazione di prodotti finiti biodegradabili (ad esempio materie plastiche a base di amido, di polisaccaridi, o di polisteri di fermentazione), od aventi comunque un minore impatto sull'ambiente (ad esempio nuovi tipi di biocidi e di detersivi).

Ma più importanti mutamenti sono prevedibili nel settore della chimica fine e secondaria.

I prodotti chimici vengono sempre più utilizzati in svariati settori: elettronica, spazio, informatica, elettrodomestici, trasporti, abbigliamento, alimentazione, ecc., diversi dei quali sono anche ad elevato contenuto tecnologico. Molti di tali prodotti sono già preparati — e lo saranno in sempre maggiori quantità — per soddisfare esigenze specifiche. In ultima analisi, le produzioni chimiche saranno sempre più sensibili alle esigenze più concrete degli utilizzatori, con il conseguente prevalere della chimica della funzione (orientata cioè al soddisfacimento di una funzione) sulla chimica del prodotto (orientata alla vendita del prodotto). Ciò richiederà una sempre maggiore integrazione ed interazione tra chimica ed altre tecnologie e porterà la chimica industriale ad essere — per i settori considerati — una tecnologia complementare ad altre, come lo era alle sue origini.

Tra i nuovi prodotti che dovrebbero interessare lo sviluppo della chimica industriale in un futuro non molto lontano possono essere individuati materiali ad alte prestazioni ed altri per applicazioni speciali (fibre ad alto modulo, tecnopolimeri di vario tipo, materiali ceramici e compositi, polimeri per applicazioni in elettronica, semi- e superconduttori), prodotti per l'agricoltura, oltre a quelli per la salute.

Alla preparazione di diversi di tali prodotti dovrebbero contribuire anche le disponibilità di nuove tecnologie, in particolare le biotecnologie, nonché di materie prime fino ad ora limitatamente sfruttate, quali le biomasse.

Lo sviluppo delle biotecnologie avanzate (ingegneria genetica e coltura di cellule), ma anche il perfezionamento di tecnologie microbiologiche più classiche, potrebbe imprimere una svolta radicale ai settori della chimica fine e secondaria (fino ad oggi le biotecnologie avanzate interessano in modo prevalente il settore medico-farmaceutico).

Anche un migliore sfruttamento delle biomasse vegetali, incluse quelle coltivabili *ad hoc*, potrebbe condurre ad un mutamento sostanziale in alcuni settori, con la preparazione di prodotti ottenibili per estrazione, o per trasformazione biotecnologica o chimica. Lo sviluppo di tale tipo di chimica consentirebbe anche di pervenire ad una migliore integrazione tra agricoltura e industria, con conseguenti vantaggi economico-sociali.

Ma fare delle previsioni e della futurologia è generalmente aleatorio e, sovente, anche indice di presunzione: soltanto l'avvenire, con tutte le sue incognite — che per nostra fortuna permangono —, saprà fornire una risposta ai nostri interrogativi.