



Nicola Vecchini

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica

Centro Ricerche Versalis, Mantova

nicola.vecchini@versalis.eni.com

MECCANOCHIMICA: UNA PRATICA ANTICA MA CON GRANDI POTENZIALITÀ ANCORA DA ESPLORARE

Partendo dall'antichità, in queste pagine, si fa un breve excursus storico sull'origine e lo sviluppo della meccanochimica passando attraverso alcuni scienziati che, nel passato, ne hanno studiato ed interpretato i risvolti chimici, per arrivare fino ai giorni nostri, citando alcuni esempi applicativi, nello spirito del quinto principio della green chemistry e delle sfide tecnologiche che stiamo vivendo.

Il quinto principio della “Green Chemistry” prevede che l'uso di sostanze ausiliarie, come solventi ed agenti di separazione, debba essere evitato o limitato il più possibile; se usati devono essere innocui. Effettuare sintesi chimiche, in assenza di solvente, non sempre è possibile e questo pone una difficoltà all'applicabilità del quinto principio; l'utilizzo dell'intelligenza artificiale, in campo sintetico, potrà sicuramente aiutare a superare questo ostacolo ma esiste una tecnica antica dell'arte di fare avvenire una reazione in assenza di solvente, che si sta da alcuni anni riscoprendo: la meccanochimica, appunto. I chimici della mia età ricorderanno sicuramente di aver incontrato la meccanochimica per la prima volta, almeno così è stato per chi scrive, nel corso di Esercitazioni di Analisi Chimica Qualitativa e più precisamente, nel riconoscimento degli acetati per via secca. Era sufficiente disporre di un mortaio, del solfato acido di potassio e un naso, neanche troppo fine, per sentire l'odore dell'acido acetico, che si sviluppava sotto l'azione del moto rotatorio del pestello, palesando così la presenza degli acetati.

Non esistono informazioni storiche su quando e come siano state condotte le prime reazioni meccanochimiche [1] anche se una prima applicazione, nell'antichità, si può identificare nella preparazione

del cibo. Una prima testimonianza la ritroviamo nel 315 a.C. in un opuscolo scritto da Teofrasto di Ereso, allievo di Aristotele, intitolato “Sulle pietre”. Nel documento si descrive l'ottenimento del mercurio mediante macinazione del cinabro (HgS) in un mortaio di rame con un pestello anch'esso di rame. Che il rame avesse un ruolo fondamentale nella trasformazione chimica del cinabro e che quindi i Greci fossero consapevoli della tecnica meccanochimica non è dato però a sapere con certezza.

A tal proposito al Dipartimento di Chimica dell'Università di Bologna “Giacomo Ciamician” esiste un gruppo interdisciplinare che, all'interno di un progetto riguardante la storia della chimica, ha riprodotto antiche ricerche alchemiche, tra le quali vi è anche lo studio del cinabro. I risultati, oltre ad essere stati presentati all'interno di un ciclo di conferenze del GNFS [2], sono anche dettagliatamente descritti in un interessante articolo [3]. Sebbene il mortaio fosse un dispositivo utilizzato e conosciuto dagli alchimisti, lo troviamo ad esempio a testimonianza in bella vista accanto alla finestra nel famoso dipinto “L'Alchimista” (Fig. 1) di Cornelis Pietersz Bega (1620-1664), per trovare riscontri scritti sulla meccanochimica occorre arrivare al XIX secolo.



Fig. 1 - "L'Alchimista" di Cornelis Pietersz Bega (1620-1664)

Nel 1820 Michael Faraday (1791-1867) in "Sulla decomposizione del cloruro di argento da parte dell'idrogeno e dello zinco" [4] descrive la decomposizione del cloruro di argento attraverso il trattamento con zinco, ma anche con ferro e rame, in un mortaio definendo questa procedura "metodo a secco" e distinguendo quindi l'esecuzione di questa reazione rispetto a quelle che avvengono per via umida o in ambiente con solvente.

Il chimico americano Mathew Carey Lea (1823-1897)(Fig. 2) più di quarant'anni dopo mostrò, anche se accidentalmente, come la pressione di una bacchetta di vetro trascinata su di una lastra fotografica sensibilizzata, poteva imprimere una sorta di disegno visibile allo sviluppo [5]; collegava così in qualche modo l'azione meccanica alla reazione chimica. Inizialmente questo aspetto non fu immediatamente colto da Lea che però qualche anno dopo riconobbe che l'energia meccanica era in gra-

do di produrre cambiamenti chimici [6]. Per i risultati dei suoi lavori Mathew Carey Lea è stato definito come il "Padre della Meccanochimica" [7]. Lea nacque in una famiglia molto agiata ed intellettualmente stimolante. Il padre Isaac era un rispettabile naturalista e membro dell'Accademia di Scienze Naturali mentre la madre Frances Anne Carey era una fine intellettuale, figlia di Matthew Carey un influente editore del tempo. In questo clima familiare Lea crebbe educato da un tutor privato. Da ragazzo studiò chimica nel laboratorio di un chimico di Filadelfia (James Curtis Booth). Il suo principale interesse fu la chimica fotografica ed in questo campo scrisse il suo unico libro "Un manuale di fotografia"; da qui l'interesse verso il cloruro di argento e gli altri alogenuri. Studiò, infatti, sia l'effetto che la pressione statica produceva su di essi sia quello della triturazione meccanica in mortaio, notando come la forza nel secondo caso fosse chimicamente più efficace. Lea estese lo studio a molti altri composti (non solo alogenuri) [8]. Il termine "meccano-

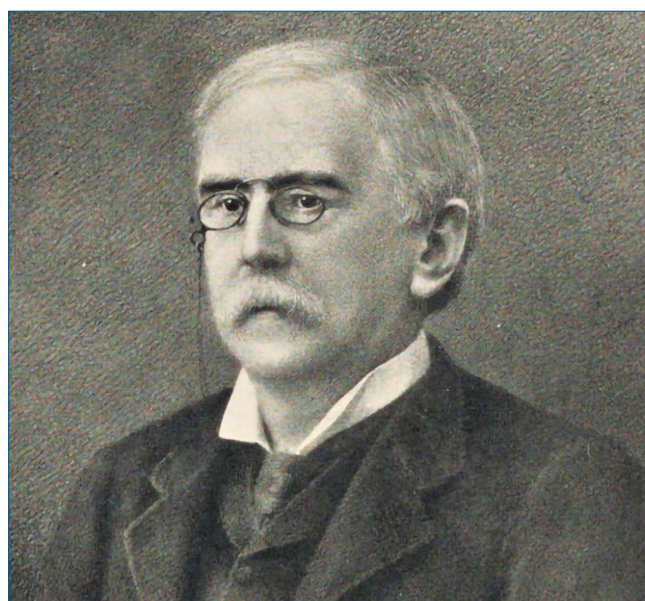


Fig. 2 - Mathew Carey Lea (1823-1897)



Fig. 3 - Wilhelm Friedrich Ostwald (1853-1932)

chimica” fu introdotto per la prima volta dal premio Nobel per la chimica Wilhelm Friedrich Ostwald (1853-1932)(Fig. 3) nel suo manuale di chimica “Lehrbuch der allgemeinen Chemie” e sempre ad Ostwald si deve il riconoscimento della meccanochimica, come branca separata della chimica (alla stessa stregua della Termochimica o dell'Elettrochimica) [9]. L'obiettivo di Lea, ma anche di altri ricercatori suoi contemporanei, era quello di comprendere la natura della reazione chimica indotta dall'azione meccanica, di cui, ad esempio, la macinazione rappresenta un'applicazione. La tecnica della macinazione divenne sempre più importante nei primi decenni del Novecento.

La Germania risentì in maniera profonda della crisi economica del '29, in quanto il governo di allora non mise in atto misure adeguate di contrasto, tanto che il pessimo andamento dell'economia favorì l'ascesa al governo di Hitler [10]. Negli anni Trenta era diventato importante (così come pure lo sarà in maniera drammatica in Italia durante il periodo autarchico) trovare un sostituto nazionale della benzina. L'attenzione venne quindi rivolta al carbone come fonte di produzione. Oltre al noto processo Fischer-Tropsch vennero avviati altri studi; in particolare da Kurt Peters (1897-1978) un chimico di

origine austriaca, i cui lavori scientifici erano rivolti, tra l'altro, alla tecnologia dei combustibili. Nel 1928 venne nominato responsabile del dipartimento della ricerca sul carbone del Kaiser Wilhelm Institute a Mülheim an der Ruhr e nel 1930, assieme al collega Werner Cremer, esplorò la possibilità di ottenere carburante liquido dalla macinazione del carbone [11]. La sola macinazione non era in grado di produrre combustibili liquidi, ma la trasformazione (fisica e di fase) indotta era fondamentale.

Nella meccanochimica incappò anche Primo Levi nel 1946, quando, finita la guerra, iniziò a lavorare in una fabbrica di vernici [12]. Aveva ricevuto l'incarico di recuperare migliaia di blocchi di vernice a base di cromo. La vernice prodotta durante, e immediatamente dopo, la guerra era solidificata (termine tecnico: “impolmonita”) diventando una massa gelatinosa inutilizzabile. La causa fu identificata da Levi in una serie di vicissitudini che portarono i suoi predecessori ad effettuare e perpetrare un errore analitico nella caratterizzazione del cromato (una delle materie prime) e quindi all'utilizzo di lotti fuori specifica che dovevano invece essere scartati. Per poter recuperare la vernice “impolmonita” la soluzione individuata da Primo Levi prevedeva la macinazione della vernice in presenza di cloruro d'ammonio. Ecco come Levi descrive l'operazione: “...presto reperire il cloruro, nell'inventario era designato come cloruro demonio, mettersi d'accordo col capo reparto di macinazione, infilare in un piccolo mulino a palle due dei fegati disgustosi a vedersi, a toccarsi, aggiungere una quantità pesata della presunta medicina, dare il via al mulino sotto gli sguardi scettici degli astanti. Il mulino, di solito così fragoroso, si mise in moto quasi malvolentieri, in un silenzio di cattivo augurio inceppato dalla massa gelatinosa che impastava le palle. Non rimaneva che ritornare a Torino ed aspettare il lunedì, raccontando vorticosamente alla paziente ragazza le ipotesi fatte, le cose capite in riva al lago, l'attesa spasmodica della sentenza che i fatti avrebbero pronunciata. Il lunedì seguente il mulino aveva ritrovato la sua voce. Scrosciava, anzi allegramente, con un tono pieno e continuo, senza quel franare ritmico che in un mulino a palle denuncia cattiva manutenzione o cattiva salute. Lo feci fermare ed allentare cautamente i bulloni del boccaporto: uscì fischiando una folata ammoniacale, come doveva.



Fig. 4 - Peter Adolf Thiessen (1899-1990)

Feci togliere il boccaporto. Angeli e ministri di grazia! la verniciatura era fluida e liscia, in tutto normale, rinata dalle sue ceneri come la Fenice...”. Lo stupore di Levi, unito al senso di meraviglia che scaturisce dal racconto, ben fornisce l'idea dell'ampiezza dell'inaspettato risultato meccanochimico.

Il primo tentativo di descrivere in modo completo le reazioni meccanochimiche fu il modello magma-plasma proposto dal chimico fisico tedesco Peter Adolf Thiessen (1899-1990) (Fig. 4). Descritto nel 1967, questo modello fornì una prima teoria per spiegare i fenomeni meccanochimici; Thiessen ipotizzò che un impatto energetico tra due particelle generasse uno stato altamente eccitato attorno al punto d'impatto, simile ad un plasma. Questo stato sarebbe persistito per meno di 10^{-7} secondi causando reazioni chimiche istantanee, con formazione di prodotti vari [1, 13].

Per arrivare, invece, ad avere la definizione, attualmente accettata di Meccanochimica, secondo alcuni autori bisognerà attendere fino al 1984 quando venne proposta dal chimico tedesco (che già figurava nel lavoro di Thiessen del 1967) Gerhard Heinicke [14]. L'accelerazione impressa nel Novecento allo sviluppo della meccanochimica arriva sino ai giorni nostri dove le caratteristiche della stessa trovano impiego in un ampio ventaglio di settori industriali e scientifici. Nell'industria farmaceutica, ad esempio, la meccanochimica sta rivoluzionando formulazione e sintesi dei farmaci. In particolare,

è impiegata per ottenere co-cristalli farmaceutici - solidi multicomponente contenenti un principio attivo e un co-formante - al fine di migliorare solubilità, stabilità e biodisponibilità dei farmaci [15]. Molti principi attivi, con scarsa solubilità in acqua, possono formare co-cristalli o “sali” meccanochimici, superando i limiti delle metodologie classiche di sintesi in soluzione. La meccanochimica ha mostrato ottimi risultati anche nella preparazione di nuovi materiali avanzati. Un caso interessante è la sintesi di materiali porosi cristallini come MOF (Metal-Organic Frameworks) e COF (Covalent Organic Frameworks), reti cristalline con pori nanometrici usate per separazione di gas, catalisi, sensori, cattura di CO_2 e stoccaggio di idrogeno [16]. Oltre agli ambiti applicativi sopra citati, studi sulla meccanochimica stanno avendo un forte impatto anche nella catalisi, nella sintesi organica ed inorganica in generale. Molte reazioni tipiche della chimica organica - dalle condensazioni alle reazioni di accoppiamento carbonio-carbonio - sono state ripensate in chiave meccanochimica. Ciò ha permesso di scoprire vie sintetiche più efficienti o addirittura di ottenere prodotti difficili da ottenersi in soluzione. Ad esempio, in chimica organometallica la meccanochimica ha consentito di utilizzare reagenti fluorurati in reazioni di tipo Grignard; macinando insieme un fluoroderivato aromatico con polvere di magnesio si è riusciti a formare specie organometalliche attive, aprendo la strada a nuove vie di sintesi. Nel campo della

catalisi, sono state sviluppate procedure mecano-catalitiche dove catalizzatori vengono miscelati a reagenti solidi ottenendo rese notevoli senza usare solventi organici [17] ma si è andati anche oltre con la meccanocatalisi. Il concetto di sintesi della meccanocatalisi diretta, consente la conduzione di reazioni catalitiche nei mulini a sfere senza richiedere l'aggiunta di un catalizzatore solubile o di una polvere cataliticamente attiva; il materiale della sfera stessa di macinazione costituisce il catalizzatore [18].

Un altro argomento di forte attualità riguarda il riciclo delle plastiche [19]. In questi ultimi anni si stanno sviluppando numerose tecnologie di recupero che si basano sia su processi meccanici che chimici. È stato messo a punto, da una società tedesca, un processo denominato CTC (Catalytic Tribochemical Conversion). Si tratta di un processo di liquefazione diretta di sostanze ad alto peso molecolare derivanti da plastica o materiali organici, caratterizzato dall'applicazione combinata di meccanismi termici, catalitici e mecanochimici (tribochimici). Il processo utilizza l'attrito come unica fonte di energia [20]; il prodotto è un olio che può essere utilizzato per scopi energetici o come materia prima secondaria nell'industria chimica/petrochimica.

Per concludere, è notizia dei mesi scorsi del progetto di riapertura, entro il 2025, di una miniera a Silius (CA) per la produzione di fluorite [21]. La scelta è sicuramente dettata dall'importanza che stanno assumendo alcuni elementi della tavola periodica nello sviluppo di nuove tecnologie ed applicazioni, unitamente ad uno scenario geopolitico internazionale molto complicato. In questo contesto il Decreto-legge 25 giugno 2024 n° 84 definisce una nuova strategia mineraria per l'Italia, in cui l'ISPRA ne è l'attuatore in sinergia con il CNR e l'Università. C'è da aspettarsi che questo tema minerario fornirà altri spunti e sfide interessanti per moderne applicazioni della mecanochimica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Takas, *Chem. Soc. Rev.*, RSC Publishing, 2013, **42**, 7649.
- [2] <https://gnfsc.it/attivita/conferenza-gnfsc/>
- [3] M. Marchini, G. Montanari *et al.*, *RSC Mechanochem.*, 2024, **1**, 123.
- [4] M. Faraday, *Quarterly Journal of Science, Literature and the Arts*, 1820, **8**, 374.
- [5] M.C. Lea, *Br. J. Photogr.*, 1866, **13**, 84
- [6] M.C. Lea, *American Journal of Science*, 1892, **s3-43(258)**, 527.
- [7] L. Takas, *Bull. Hist. Chem.*, 2003, **28(1)**, 26.
- [8] M.C. Lea, *Am. J. Sci.*, 1893, **46(3)**, 413.
- [9] W. Ostwald, *Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft*, in *Handbuch der allgemeinen Chemie*, W. Ostwald, C. Drucker (Eds.), Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1919, pp. 70 and 77.
- [10] <https://www.senato.it/relazioni-con-i-cittadini/biblioteca/pubblicazioni-testi/minervaweb/una-geografia-storico-economica>
- [11] K. Peters, W. Cremer, *Angew. Chem.*, 1934, **47**, 576.
- [12] P. Levi, *Il Sistema Periodico*, *Cromo*, 1982, 151-163, Einaudi Nuovi Coralli.
- [13] P.A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, *Grundlagen der Tribochemie*, Akademie Verlag, Berlin, 1967.
- [14] C. Xu *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6699.
- [15] S. Pagola, *Crystals*, 2023, **13**, 124.
- [16] T. Stolar *et al.*, *CrystEngComm*, 2020, **22**, 4511.
- [17] J.F. Reynes *et al.*, *ACS Org. Inorg. Au*, 2024, **4**, 432.
- [18] S. Hwang, S. Borchardt, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 1661.
- [19] N. Vecchini, *La Chimica e l'Industria online*, 2022, **6(5)**, 36.
- [20] https://carboliq.com/pdf/1910_CARBOLIQ-flyer-K-2019.pdf
- [21] <https://www.ilsole24ore.com/art/dal-trentino-sardegna-nuova-vita-le-miniere-metallifere-AF5j1j4C>

Mechanochemistry: an Ancient Practice with Great Potential yet To Be Explored

Starting from antiquity, this paper gives a brief historical overview of the origin and development of mechanochemistry. It highlights several scientists who, over time, studied and interpreted its chemical aspects, and brings us to the present day with examples of its practical applications, in the spirit of the fifth principle of green chemistry and the technological challenges we are currently facing.