



Dalle prime scoperte alla ricerca e produzione industriale: la storia dei concimi artificiali e sintetici a base di potassio impiegati in agricoltura.

Giorgio Nebbia

Dalla Terra per la terra

NPK è la trinità degli elementi nutritivi delle piante. In precedenza si è visto il ruolo che l'azoto (*Chimica News*, 2008, 25, 40) e poi il fosforo (*Chimica News*, 2009, 30, 18) hanno avuto nella storia della chimica da quando Jean Baptiste Boussingault (1802-1887) e Justus Liebig (1803-1873) hanno spiegato il meccanismo di nutrizione delle piante mediante anche elementi tratti dal suolo, dando così vita all'industria dei concimi artificiali e sintetici.

NATURA E TECNICA

Anche il potassio ha un suo ciclo naturale; presente in molti terreni, oltre che nel mare, sotto forma di sali solubili in acqua, il potassio viene assorbito dalle piante, passa dai vegetali agli animali, e ritorna in parte nel terreno attraverso le spoglie e gli escrementi dei vegetali e degli animali; un ciclo che non è chiuso; per la

solubilità in acqua dei suoi sali, una parte del potassio viene lisciviato dalle piogge e finisce nelle falde sotterranee, nei fiumi, nei laghi e, infine nel mare. Da almeno duemila anni gli agricoltori si sono resi conto che bisognava restituire al terreno "qualcosa" che era contenuto nelle ceneri delle piante. Solo con lo sviluppo della chimica si è capito che quel "qualcosa" era il potassio; la prima forma di concimazione potassica è stata perciò costituita sul commercio delle ceneri delle piante; col tempo e con l'eccessivo "consumo" di foreste per questa pratica, è cominciata la ricerca di altre fonti di sali potassici.

Una di queste è stata costituita dal salnitro, il nitrato di potassio, che già i soliti industriosi cinesi avevano riconosciuto come utile ingrediente, insieme al carbone e allo zolfo, della polvere "nera". Il salnitro si forma per ossidazione all'aria dei sali potassici

presenti nelle grotte o negli edifici. Il potassio si trova in numerosi minerali come la silvite, cloruro di potassio, la carnallite, cloruri misti di potassio e magnesio, la kainite, cloruro di potassio e solfato di magnesio. In natura vi sono inoltre minerali di potassio e alluminio come la alunite, solfato basico di potassio e alluminio, e la leucite, silicato di potassio e alluminio, questi ultimi due in genere associati a manifestazioni vulcaniche.

MONOPOLIO TEDESCO

I principali sali usati come concimi sono il solfato di potassio e, in grado minore, il cloruro e il nitrato di potassio, commerciati sulla base del loro contenuto di K_2O . La storia moderna dei concimi potassici comincia nella metà del 1800 con il chimico tedesco Adolf Frank (1834-1916), impiegato dello zuccherificio di Stassfurt. Frank studiò le risorse naturali della regio-

ne, ricca di giacimenti di cloruro sodico: sullo strato di sale utile furono trovati dei depositi di sali "inutili", Asbraumsalze. Frank mostrò che erano costituiti principalmente da carnallite, il cloruro di potassio e magnesio, e che potevano essere impiegati come concimi. Nel 1861 Frank costruì la prima fabbrica di concimi potassici che soppiantarono la produzione di ceneri potassiche, fra l'altro con beneficio per i boschi che venivano risparmiati dalla distruzione. Nello stesso anno mise a punto un processo per estrarre del bromo dalle acque madri della raffinazione dei sali potassici.

Frank è stato chiamato, meritatamente, un "chimico universale" perché si occupò della produzione del vetro; dal 1879 produsse i "sali di Karlsbad", una miscela di sali di sodio, potassio e magnesio con proprietà lassative; dal 1895 condusse, insieme a Nikodem Caro (1871-1935), ricerche sulla produzione della calciocianamide per reazione dell'azoto, estratto dall'aria, con carburo di calcio prodotto al forno elettrico da calce e carbone. Dalla calciocianamide, che aveva un suo mercato come concime azotato, era poi possibile ottenere i cianuri, l'ammoniaca e l'acido nitrico.

I depositi tedeschi di sali potassici si trovano in un grande bacino che si estende dalle pendici dell'Harz al fiume Elba, da Magdeburgo a Bernburg. Nel 1906 vennero scoperti altri giacimenti di sali potassici in Alsazia, in un bacino limitato dai Vosgi a occidente, al Reno a oriente, e che si estende da Mulhouse a Bollwiller. L'Alsazia e la Lorena, terre francesi, erano state annesse alla Germania dopo la guerra franco-prussiana del 1870. Agli inizi del 1900 la Germania possedeva, quindi, praticamente il monopolio della produzione dei sali potassici che esportava in tutto il mondo; le principali fabbriche erano riunite in un consorzio volontario che stabiliva a proprio arbitrio i prezzi di mercato. Come reazione alcuni imprenditori americani cercarono di stipulare degli accordi con i produttori tedeschi indipendenti che potevano vendere i sali potassici a un prezzo inferiore a quello del monopolio.

Il 25 maggio 1910 il parlamento tedesco promulgò la "legge sulla potassa" che mise tutte le miniere di sali potassici sotto il controllo dello Stato: ven-

nero così a cessare i prezzi favorevoli praticati agli acquirenti americani che solleccitarono proteste diplomatiche. Più utile della diplomazia fu la chimica: gli importatori americani di sali potassici e gli agricoltori si misero in moto per cercare giacimenti di sali potassici negli Stati Uniti; nel frattempo era cominciata l'estrazione di sali potassici spagnoli in Catalogna, nella regione di Cardona.

L'AVANZATA USA

Con lo scoppio della Prima Guerra Mondiale nel 1914, la flotta inglese pose il blocco alle esportazioni tedesche; per qualche tempo, attraverso l'Olanda, gli americani poterono importare sali potassici dando in cambio cotone che ai tedeschi era necessario per l'industria degli esplosivi; dopo il 1916 gli americani poterono procurarsi sali potassici in piccola quantità dalla Russia. Il servizio geologico americano aveva identificato un grande deposito di sali potassici nel Searles Lake, in California, il residuo di un grande lago salato. Alcuni imprenditori ricorsero al trattamento dell'alunite, il già ricordato solfato di alluminio e potassio, con un processo

inventato da Howard F. Chappell (brevetto Usa 1.195.655 del 1913), consistente nella trasformazione del solfato di alluminio in ossido insolubile e successiva estrazione del solfato di potassio solubile. Il chimico Frederick Gardner Cottrell (1877-1948) inventò un processo di separazione magnetica dei sali potassici dai fumi dei cementifici; fu tentato il recupero di sali potassici dai residui della dezuccherazione dei melassi di barbabietola, come era stato fatto in Europa. L'ingegner Guy Stirling sperimentò l'estrazione di sali potassici dalla leucite, il già citato silicato di alluminio e potassio, a Green River, nel Wyoming; lo stabilimento della società Boyer-Stirling arrivò a produrre 50 tonnellate al giorno di cloruro potassico.

Con la fine della Prima Guerra Mondiale negli Stati Uniti restava in funzione soltanto l'estrazione di sali potassici dalle salamoie del lago Searles e ricominciarono le importazioni dei sali potassici europei. Con la sconfitta della Germania nel 1918 la Francia aveva di nuovo occupato l'Alsazia e adesso i monopolisti del potassio erano diventati due che non tardaro-



no a mettersi d'accordo. In Germania l'industria dei sali potassici era stata nazionalizzata nel 1919 ed era stato costituito un "sindacato", il Kali Syndikat, che nel 1924 trovò un accordo con la Société Commerciale des Potasses d'Alsaces per dividersi per due terzi e un terzo, rispettivamente, il mercato delle esportazioni. Nel 1927 il governo americano intentò causa ai due gruppi tedesco e francese per violazione della legge sui monopoli, senza effetto. Per reazione cominciò su scala industriale l'estrazione dei sali potassici dalle riserve interne americane, a cominciare dai depositi del lago Searles e poi da un vasto giacimento sotterraneo scoperto a Carlsbad nel New Mexico.

L'EUROPA E GLI ALTRI

Nel 1924 gli Stati Uniti erano in grado di produrre sali potassici a un costo inferiore al prezzo di quelli esportati dall'Europa. A riprova che i monopoli durano poco, molti altri Paesi

che ne contiene circa 0,5 kg, espressi come K_2O , per metro cubo; all'acqua di mare veniva addizionato il sale di calcio della dipicrilammina, solubile in acqua; si forma il sale potassico della dipicrilammina che è invece insolubile in acqua e può essere separato per filtrazione e decomposto per recuperare e rimettere in ciclo la dipicrilammina; i sali potassici sono poi ottenuti per concentrazione della soluzione residua. Un primo impianto, nella Norvegia occupata dai nazisti, fu distrutto da un bombardamento alleato durante la Seconda Guerra Mondiale; un altro impianto è stato costruito in Olanda.

LA PARTE DELL'ITALIA

In questa lotta fra giganti si è inserita, a partire dagli anni Venti del Novecento, anche l'Italia. Nel 1923 era stata costituita, per iniziativa dell'industriale chimico Carlo Rossi (1877-1924) la società Vulcana per l'applicazione di un processo, proposto da

ci da concentrare.

Con adeguate sovvenzioni del governo fascista del tempo e con la partecipazione anche di capitali americani fu costruito uno stabilimento ad Aurelia che funzionò con intermittenza e fu infine chiuso nel 1934-35. La passione nazionale per la leucite riprese nella seconda metà degli anni Trenta; furono proposti altri processi fra cui quello di F. Jourdan, quello di G. Gallo e una variante del processo Blanc, e furono costruiti alcuni stabilimenti ben presto chiusi.

Con la fine della Seconda Guerra Mondiale e dell'autarchia fascista l'Italia venne a dipendere del tutto dalle importazioni di sali potassici soprattutto da Francia, Germania, Spagna. A dire la verità si sapeva, fin dal 1919, che in Sicilia, a Pasquasia, in provincia di Enna, c'erano dei giacimenti di sali potassici che erano stati utilizzati per qualche anno dalla società Spem andata in liquidazione nel 1931. Le miniere furono riaperte nel 1959 dalla Montecatini; nel 1972 l'Ente Minerario Siciliano e l'Eni acquistarono la maggioranza della società e costituirono una nuova società Ispea (Industria sali potassici e affini); la produzione di solfato potassico nel 1961 aveva raggiunto circa 150 mila tonnellate e si aggirò fra 250 e 300 mila t/anno negli anni Sessanta e Settanta; addirittura una parte di questi sali era esportata. Nella produzione di solfato potassico subentrò la società Italkali che chiuse le attività nel 1992, altro esempio di crescita e declino, dopo aver raggiunto un picco di produzione, delle merci. L'Italia ha però sempre dovuto importare cloruro di potassio per alcune centinaia di migliaia di tonnellate all'anno.



cominciarono a cercare giacimenti di sali potassici e a produrli nel proprio territorio. I principali nuovi arrivati nel mercato furono la Spagna dai già ricordati giacimenti della Catalogna, l'Unione Sovietica, con i grandi giacimenti di Solikamsk, nella regione di Perm, negli Urali, la Palestina, allora sotto mandato inglese, che dal 1930 cominciò a utilizzare i depositi di sali del Mar Morto.

Nel Canada fu iniziata l'estrazione di sali potassici dai giacimenti di silvite del Saskatchewan.

Nel 1940 in Norvegia fu messo a punto un ingegnoso processo, inventato da Jacob Kielland (1910-2001) della società Norsk-Hydro, per estrarre i sali potassici dall'acqua di mare

A. Messerschmitt, alle leuciti che si trovano nella zona a nord di Roma, vicino Civitacastellana.

Una certa estrazione di sali potassici dai laghi salati dell'Africa orientale e settentrionale era stato proposto da E. Niccoli. Il processo che riscosse maggiore interesse fu quello elaborato dal professor Gian Alberto Blanc (1879-1966), un importante barone della chimica italiana (era anche barone di nobiltà), per il trattamento delle leuciti con acido cloridrico o con acido nitrico; si formava una miscela di sali solubili di potassio e alluminio che veniva separata dalla silice insolubile e veniva poi trattata con alcali per precipitare l'idrato di alluminio e ottenere una soluzione di sali potassi-

NEL CONTEMPORANEO

La produzione mondiale di sali potassici, espressi come K_2O equivalente, ammontava nel 2008 a 35 milioni di tonnellate, però diminuita a circa 25 milioni di t nel 2009. Il principale produttore mondiale è il Canada, seguito dalla Russia, dalla Bielorussia, dalla Germania, da Israele e Giordania (che si dividono le acque del Mar Morto), e da altri. Nel 2008 l'Italia ha importato circa 200.000 t di sali potassici a circa il 50% di K_2O , più o meno la quantità di concimi potassici assorbiti dall'agricoltura, per un valore di circa 85 milioni di euro.