



# PRODUZIONE DI PLATINO, PALLADIO E RODIO DI QUALITÀ CERTIFICATA

*Nella commercializzazione di Pd, Pt e Rh, la certificazione Good Delivery rilasciata dalla London Platinum & Palladium Market rappresenta il massimo grado di riconoscimento per le raffinerie produttrici, le quali sono chiamate a soddisfare i più elevati standard tecnici, finanziari e di approvvigionamento responsabile. L'articolo è incentrato sugli aspetti tecnici che regolano tale certificazione con una breve descrizione della filiera di produzione e delle caratteristiche fisiche dei prodotti commercializzati sia in fase massiva che sotto forma di spugna.*

Platino, Palladio e Rodio (PPR), insieme ai restanti membri del gruppo dei platinoidi, sono elementi che si contraddistinguono per le loro peculiari caratteristiche chimico-fisiche quali inerzia chimica, lucentezza, alto punto di fusione, basso coefficiente di dilatazione termica, proprietà catalitiche, stabilità meccanica e termoelettrica [1]. Le

applicazioni che ne derivano spaziano nei settori della produzione chimica, elettrochimica, metallurgica, elettronica e dei dispositivi aerospaziali oltre che nel campo di medicina, gioielleria, odontoiatria e dell'investimento finanziario.

La mancanza di alternative economicamente sostenibili rende la loro richiesta di mercato so-

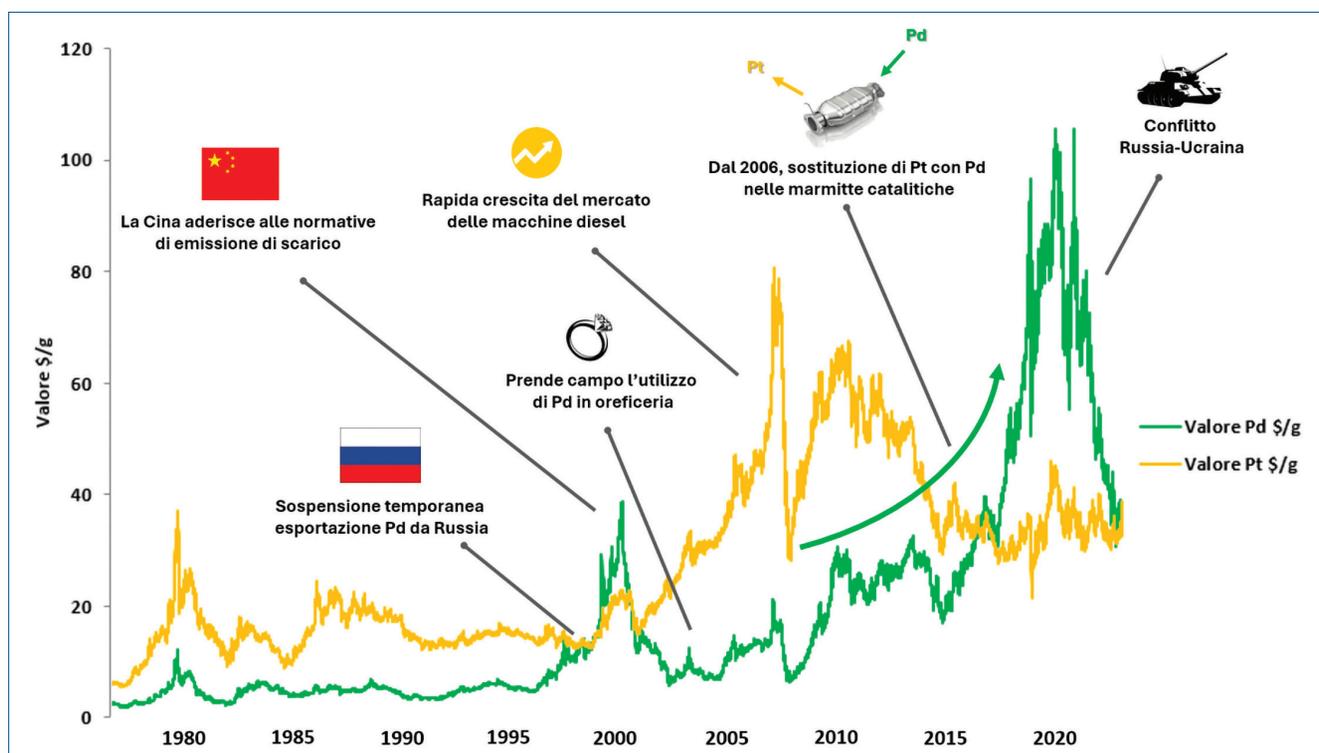


Fig. 1 - Andamenti delle quotazioni di Pd e di Pt dagli anni Ottanta fino al corrente anno con relativo commento in corrispondenza delle oscillazioni più rilevanti

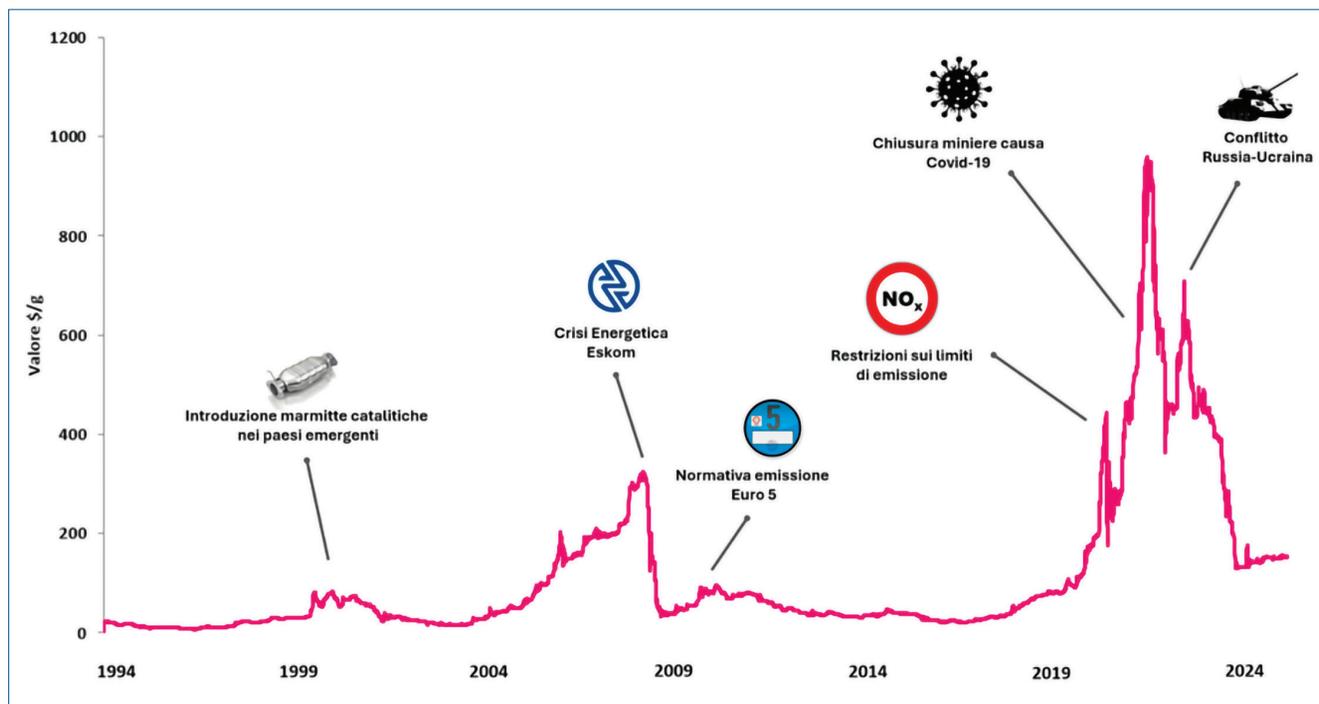


Fig. 2 - Andamento della quotazione di Rh nei ultimi trent'anni con relativo commento in corrispondenza delle oscillazioni più rilevanti

stanziamente anelastica poiché i consumi sono scarsamente sensibili alle loro quotazioni, le quali possono quindi oscillare in maniera repentina (Fig. 1, 2). A causa della sua minor disponibilità, questo fenomeno è più marcato per Rh (Fig. 2), per il quale l'industrializzazione di una sua nuova applicazione o il consistente sviluppo di una precedente incidono in maniera rilevante sugli andamenti della sua quotazione [2]. Diversamente, nel caso di Pd e Pt, la maggior sovrapposizione delle loro caratteristiche chimico-fisiche li rende, in alcune applicazioni industriali, parzialmente "intercambiabili" l'uno con l'altro permettendo di mitigare il differenziale del loro prezzo [3]. Ad esempio, lo scorso anno, il prezzo di Pd [4] è crollato in quanto la sua precedente crescita di valore, maturata nel periodo 2018-2022 (Fig. 1), ha incentivato la sostituzione con il più economico Pt nella produzione delle marmitte catalitiche la quale, sebbene in calo, rappresenta la domanda di mercato ancora oggi dominante<sup>a</sup>. Nonostante questo possibile diversivo, nella storia recente delle quotazioni di Pd e Pt non sono mancate oscillazioni significative (Fig. 1) poiché, come testimonia il loro elevato indice di sostituzione [2, 5], al di fuori di questo vantaggioso *tandem* non sono generalmente disponibili alternative industrialmente sostenibili.

### L'importanza degli elevati standard di qualità dei PPR

Come nel caso di Au e Ag, la purezza di PPR assume un ruolo fondamentale nelle loro molteplici applicazioni industriali. La presenza di altri elementi, anche a livello di poche parti per milione, può alterare le loro proprietà chimico-fisiche in maniera sostanziale. Tale contaminazione, se voluta e controllata, può essere utilizzata al fine di modulare le *performance* applicative del manufatto contenente PPR. Diversamente, la presenza di impurezze indesiderate non deve mai essere sottovalutata, anche nel caso in cui la logica suggerisca un atteggiamento non prudente. Quello della catalisi è uno dei campi applicativi che maggiormente risente della presenza di contaminanti, i quali possono stabilizzare alternativi transienti di reazione riducendo la selettività di sintesi nei confronti della molecola *target*. La letteratura scientifica riporta numerosi esempi in cui vengono descritti gli effetti drammatici che le impurezze contenute negli *starting material* possono avere sul rendimento di una reazione [6, 7]. In ambito industriale, anche la contaminazione di un catalizzatore durante la sua sintesi o il suo utilizzo rappresenta una criticità che deve essere sempre attenzionata. In particolare, nel caso dei catalizzatori a base di PPR, la corretta gestione del protocollo di sintesi

<sup>a</sup>Da notare come, a sua volta, una delle cause che ha contribuito al precedente picco del valore di Pd (Fig. 1) sia riconducibile alla scelta speculare di sostituire il Pt con il Pd al fine di calmarne il valore sebbene, in questo caso, i rallentamenti di produzione di alcune miniere in Sud Africa, dovuti sia al Covid-19 che alla crisi energetica, abbiano giocato un ruolo di primo piano.

prevede il fondamentale controllo della concentrazione dei contaminanti presenti negli *starting material* metallici utilizzati [8].

Di riflesso, gli elevati standard di qualità delle aziende che utilizzano i PPR hanno incentivato il potenziamento di quelli delle raffinerie dei metalli preziosi. Questi assetti hanno fortemente influenzato lo sviluppo delle tecniche di affinazione degli ultimi trent'anni per le quali la selettività di affinazione rappresenta il *target* primario che deve essere raggiunto rimanendo nel quadro di una competitività industriale accettabile (e.g. rese quantitative di processo) e nel rispetto della crescente esigenza ad una industria sempre più sostenibile (e.g. riduzione delle code di lavorazione). I PPR delle raffinerie vengono commercializzati in forma *bulk* (e.g. laminati, lingotti) o sotto forma di "spugna", un prodotto di lavorazione ottenuto mediante riduzione termica o chimica. Il termine spugna deriva dall'aspetto della polvere i cui grani presentano una marcata scabrosità di superficie. Tale caratteristica, unita alla ridotta granulometria, conferisce al prodotto un elevato rapporto superficie-volume, proprietà ideale per l'industria della produzione dei catalizzatori che vede come primo *step* dei loro processi la dissoluzione chimica del metallo prezioso. La London Platinum & Palladium Market (LPPM) [9] è l'organizzazione mondiale più rilevante in materia di qualità per la commercializzazione di PPR; tale associazione ha stabilito una serie di rigorose regole alle quali un raffinatore e il suo metallo prezioso devono conformarsi prima di essere ammessi alle negoziazioni (*Good Delivery*). Inizialmente, come suggerisce il nome dell'associazione, il processo di tutela della qualità, si era focalizzato esclusivamente sui prodotti in forma massiva di Pt e di Pd in maniera analoga a quanto avvenuto per Au e Ag con l'associazione London Bullion Market Association (LBMA) [10]. Successivamente, come verrà descritto nell'articolo, la certificazione *Good Delivery* è stata estesa, con le dovute modifiche, anche alle spugne di Pd e Pt ed infine a quella di Rh.

## Produzione e controllo qualità di Pd e Pt in forma *bulk*

A differenza di Au e Ag, metalli già utilizzati in antichità, gli sviluppi della metallurgia di Pd e Pt si sono registrati esclusivamente negli ultimi tre secoli a causa del loro tardivo riconoscimento come elementi chimici e della loro elevata refrattarietà che ne impediva la semplice fusione con le fornaci alimenta-

te ad aria [11]. La metallurgia delle polveri è stata la prima risposta concreta per ottenere manufatti di Pt, mentre lato fusione, solo dopo la scoperta e produzione dell'ossigeno è stato possibile ottenere i primi manufatti, sebbene su piccola scala. Il vero cambio di passo per la produzione di Pt in forma *bulk* si è concretizzato solo con l'ingresso del forno ad induzione avvenuto nel 1921. Ancora oggi, per fusioni massive (1-20 kg) di solo platino, la fusione con forno ad induzione condotta all'aria rimane la tecnologia di trattamento più diffusa. Infatti, la riluttanza di Pt alla sua ossidazione unita al suo basso grado di svilimento per effetto del rilascio di elementi costituenti del crogiolo, riducono i vantaggi che contraddistinguono le implementazioni del forno ad induzione stesso, quali il sistema di colata in vuoto. Differentemente, nel caso di Pd per evitare l'ossidazione del bagno vengono adottati vari accorgimenti quali l'utilizzo di una fiamma o di un gas inerte, l'aggiunta di un opportuno fondente o la soluzione tecnologica del sistema di colata in vuoto precedentemente accennata. Ad ogni modo, nel caso della produzione di lingotti certificati, quest'ultima soluzione tecnologica, pur non costituendo *conditio sine qua non*, viene spesso utilizzata al fine di standardizzare la produzione e ridurre al minimo la porosità della fase massiva. Quest'ultimo parametro rappresenta un *target* tecnico imprescindibile per ottenere la certificazione *Good Delivery* LPPM. In aggiunta, sempre per quanto concerne l'aspetto fisico, le barre prodotte devono essere prive di imperfezioni, rettificate ed esenti da angoli vivi. Per ottenere tali caratteristiche, il metodo classico per la produzione di Pd e Pt in lingotti di pezzatura compresa tra 1 e 6 kg<sup>b</sup>, prevede la formazione di un primo grezzo di lavorazione ottenuto mediante colata del metallo fuso su una staffa in grafite a sviluppo verticale e di certificate dimensioni. Successivamente, un secondo grezzo di lavorazione viene ottenuto mediante taglio ed eliminazione della "testa" superiore contenente il ritiro di solidificazione. Generalmente il cono di ritiro di Pd è ben visibile e pronunciato nonostante, con i dovuti accorgimenti, venga minimizzato al fine di ridurre le passività di produzione. Nel caso di Pt, dato il notevole smaltimento del calore sulla superficie libera, durante la fase di solidificazione, si manifesta la formazione di una crosta superficiale per cui la successiva contrazione volumetrica si evolve con la generazione di una o più sacche interne. Anche in questo caso le dovute accortezze tecniche permettono di ridurre al minimo questi fenomeni che,

<sup>b</sup>Per quantitativi inferiori, il metodo della tranciatura, a partire dal rispettivo semilavorato laminato ottenuto da fusione, rappresenta la scelta più diffusa.



Fig. 3 - Esempio di lingotto (sinistra) e di spugna (destra) di Pt perfettamente conformi alle regole *Good Delivery* imposte dall'associazione *London Platinum & Palladium Market* (LPPM). Diffusione immagine concessa da TCA SpA

se mal gestiti, generano eccessive passività di produzione. Infine, gli inevitabili difetti di superficie vengono eliminati fresando le facce del lingotto cui segue contornatura per eliminare gli spigoli e rendere quindi il manufatto maneggiabile (Fig. 3). Prima di passare alla marchiatura finale, anch'essa regolata nelle sue modalità [12], si verifica che il grezzo finale sia esente da imperfezioni di superficie quali cavità, fessure, grumi e stratificazioni da colata. Per quanto concerne la purezza, le barre prodotte devono avere un titolo sistematicamente superiore a 999,5‰ con una omogeneità di composizione degli inquinanti presenti in tracce. Al fine di verificare il mantenimento di questi elevati *standard* di qualità, le aziende produttrici di barre Pd e Pt *Good Delivery* sono soggette a specifici test di monitoraggio (*Proactive Monitoring*). In particolare, viene verificata l'affidabilità del sistema di controllo qualità che è strettamente legata a quella del saggio analitico e del campionamento. Le stesse barre o laminati prodotti dall'azienda affinatrice fungono da banco di prova. Durante la fase di produzione, sotto il controllo di un supervisore, viene condotto un campionamento rappresentativo seguendo un protocollo condiviso dal regolamento LPPM (e.g. utilizzo di tubi a spillo sottovuoto). L'azienda produttrice conduce le analisi su una porzione del campione mentre la restante parte viene inviata ad altri laboratori certificati LPPM che fungono da commissari

di validazione. Per quanto concerne il test analitico, la certificazione viene rilasciata o mantenuta solo nel caso in cui la discrepanza della concentrazione, ottenuta per differenza tra il valore fornito dall'azienda posta a verifica e la media dei laboratori referenti, per un determinato contaminante è inferiore a 25 ppm, mentre la somma di tutte le discrepanze non deve superare 100 ppm. La quantificazione degli elementi contaminanti viene condotta attraverso analisi ICP (*Inductively Coupled Plasma*) mentre il titolo di Pd o di Pt viene calcolato per differenza. Nella Tab. 1 è riportato l'elenco degli elementi presenti come impurezze nelle spugne PPR maggiormente attenzionati secondo il regolamento *Good Delivery* [9].

### Produzione e controllo qualità di PPR in spugna

La sintesi delle spugne di PPR può essere condotta attraverso la riduzione termica di un loro sale o in soluzione, mediante l'ausilio di un opportuno riducente. Ad esempio, nel caso di Pd la riduzione termica viene condotta a partire dal sale  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  in accordo con la seguente stechiometria [3]:



Rimanendo nel caso di Pd, l'alternativa riduzione per via umida viene condotta utilizzando riducenti ad alto potenziale redox (e.g. idrazina) generalmente a partire dal complesso palladio-tetrammino cloruro<sup>1</sup>. I primi approcci alla produzione delle spugne di

Elem.	PPR			Elem.	PPR		
	Pd	Pt	Rh		Pd	Pt	Rh
Au	X	X	X	Fe	X	X	X
Ag	X	X	X	In		X	X
Pt	X		X	Pb	X	X	X
Pd		X	X	Mg	X	X	X
Ir	X	X	X	Mn	X	X	X
Ru	X	X	X	Mo	X	X	X
Rh	X	X		Ni	X	X	X
Al	X	X	X	Os		X	X
Sb	X	X	X	Si	X	X	X
As		X	X	Na	X	X	X
B	X	X	X	Te	X	X	X
Bi		X	X	Tl		X	X
Ca	X	X	X	Sn	X	X	X
Cd	X	X	X	Ti	X	X	X
Co	X	X	X	W		X	X
Cr	X	X	X	Zn	X	X	X
Cu	X	X	X	Zr	X	X	X

Tab. 1 - Elenco degli elementi presenti come impurezze nelle spugne PPR maggiormente attenzionati nel regolamento *Good Delivery*

<sup>1</sup>Nel caso di Pt e Rh i precursori generalmente utilizzati sono rispettivamente  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  e  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ .

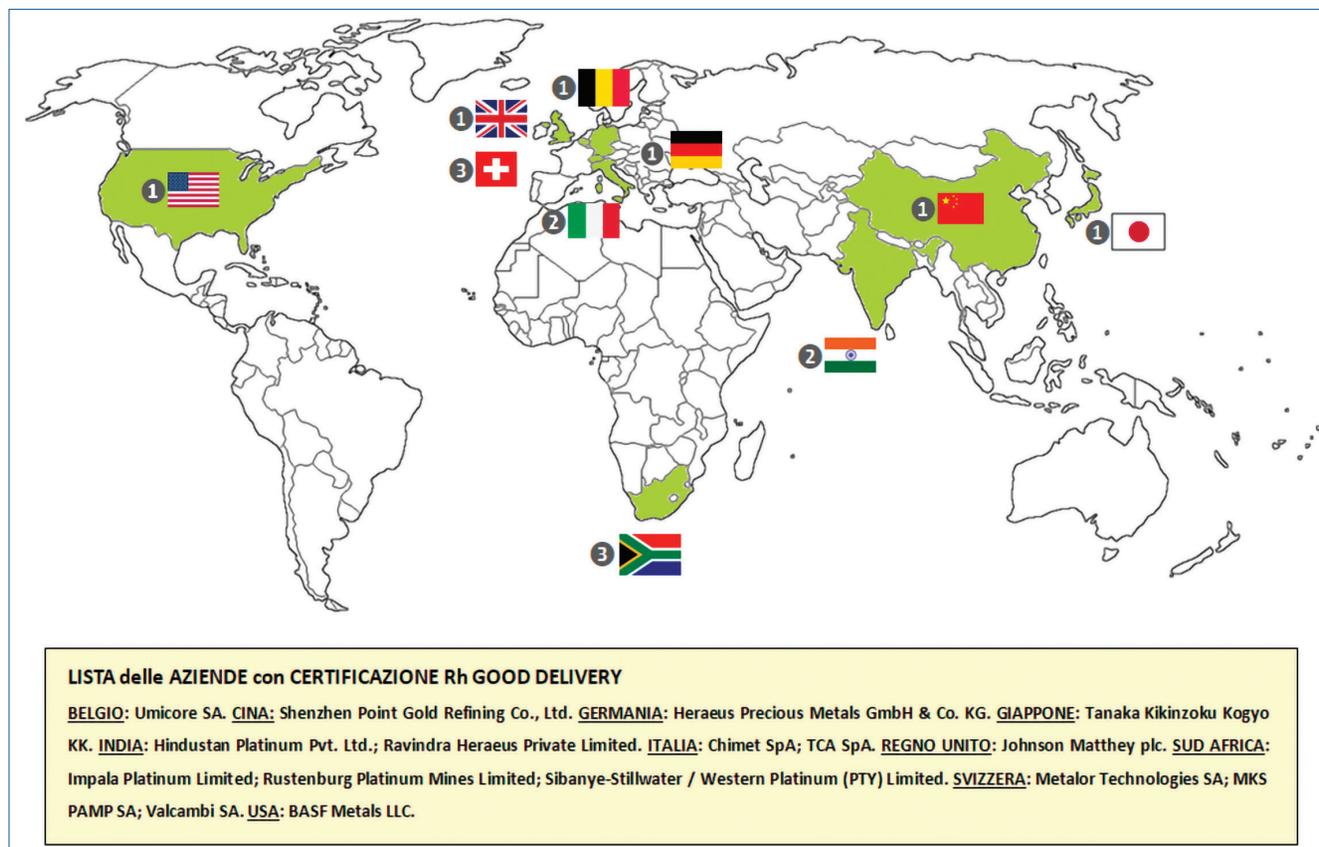


Fig. 4 - Lista con relativa appartenenza geografica delle 16 aziende che hanno ottenuto la certificazione *Good Delivery* Rh rilasciate prima di settembre 2024 [9]

PPR sono stati condotti esclusivamente per riduzione termica come è facile immaginarsi in un periodo storico in cui la prova di incorruttibilità termica era tra i trattamenti più diffusi nei laboratori chimico-alchemici. In particolare, il primo trattamento documentato è avvenuto per opera di William Hyde Wollaston (1766-1828) il quale, mediante calcinazione di  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , fu in grado di sintetizzare una spugna di Pt allo scopo di ottenere un prodotto ideale per essere fucinato [11]. Oggi la riduzione chimica per via umida ha largamente sostituito il trattamento di calcinazione grazie ai minor costi fissi di processo e al più agevole controllo delle emissioni ambientali. Infatti, mentre nel caso dei processi ad umido le emissioni vengono facilmente gestite attraverso l'ausilio di un semplice *scrubber*, nel caso dell'alternativo trattamento di calcinazione, la concomitante formazione di gas di differente natura ne richiede le dovute implementazioni. La scelta del percorso di riduzione ha ripercussioni importanti sulla distribuzione granulometrica delle particelle, sul grado di sinterizzazione e di conseguenza sulla densità relativa della spugna, tutte caratteristiche di rilievo che

ne influenzano la qualità. In particolare, la sintesi di spugne ad elevata densità apparente garantisce una riduzione delle passività di lavorazione maturate durante le sue successive fasi di utilizzo (e.g. carico sui reattori di dissoluzione).

Per quanto concerne l'aspetto fisico, le spugne di PPR si presentano di colore grigio (esempio in Fig. 3), la cui luminosità dipende dalla natura del metallo, dalla granulometria e soprattutto dal grado di sinterizzazione. In particolare, bassi gradi di sinterizzazione portano alla formazione di spugne più scure ed opache, mentre nel caso opposto il colore tende a quello "bianco" e lucente del metallo allo stato massivo. Il motivo risiede nella scarsa capacità riflettente delle spugne come conseguenza della loro struttura porosa<sup>d</sup> presente a più livelli dimensionali e principalmente nell'ordine del micrometro. In particolare, l'effetto opaco è dato dalla diffusione della luce causata dalle irregolarità di superficie mentre il tono grigio è il risultato delle molteplici riflessioni che la luce subisce all'interno delle cavità stesse con conseguente aumento del contributo di assorbimento [13].

<sup>d</sup>Tale struttura porosa è ascrivibile principalmente alla coalescenza di particelle di nucleazione parzialmente accresciute che, a causa delle condizioni sperimentali, tendono ad agglomerarsi piuttosto che a crescere singolarmente.



Nella filiera della raffinazione, le spugne rappresentano lo *starting material* per la produzione dei relativi metalli in forma *bulk*. Quindi, a parità di trattamenti di recupero e di affinazione, in un sistema tipico “*close-loop*” di una raffineria dedicata al riciclo dei metalli preziosi [2], l’eliminazione del trattamento di fusione rappresenta un vantaggio non trascurabile in termini di riduzione dei costi di lavorazione e di impatto ambientale ad esso associato. Questi aspetti uniti all’ampio utilizzo di PPR nell’ambito della catalisi hanno promosso una loro commercializzazione prevalentemente in forma di spugna, rendendo obiettivamente necessaria una estensione della certificazione *Good Delivery* anche per questa tipologia di prodotto. Come conseguenza, nel 2021 è entrato in vigore l’accreditamento per le spugne di Pd e Pt il quale è stato successivamente esteso per le spugne di Rh nel 2023 [9]. I requisiti tecnici che devono essere garantiti si distinguono dall’accreditamento *Good Delivery* relativo alle fasi massive per la necessità di determinare il contributo dei composti contenenti elementi leggeri, fisio- o chemio-assorbiti sulla superficie della spugna, non quantificabili mediante analisi spettroscopica ICP. In aggiunta, viene quindi condotta una analisi gravimetrica di questi contributi misurando la differenza di peso ottenuta a seguito di un trattamento di calcinazione in ambiente riducente (*loss on reduction*). Il contributo principale a tale perdita di peso è dato dall’ossigeno contenuto in forma di ossido, dai sali presenti nell’ambiente di riduzione (e.g.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e, sebbene in forma minoritaria, da alcuni reagenti utilizzati in eccesso che rimangono fisioassorbiti sulla superficie. Il valore dell’analisi LOR non deve essere superiore a 500 ppm, come nel caso degli elementi determinati mediante analisi ICP, sebbene questo contributo non venga considerato nella determinazione della purezza rimanendo un fattore scorporato dal titolo. Per quanto concerne la determinazione degli elementi con analisi ICP nel caso di Rh, date le maggiori difficoltà presenti in ambito analitico, le tolleranze di errore ammesse sono sensibilmente maggiori rispetto a quelle applicate per Pd e Pt. In particolare, per un determinato contaminante viene ammessa una discrepanza di valore inferiore a 50 ppm mentre la somma di tutti gli errori può arrivare fino a 120 ppm. Nonostante queste agevolazioni, solo 16 aziende in tutto il mondo sono state in grado di ottenere questa certificazione, la metà delle quali si trovano in Europa (Fig. 4). Recentemente l’azienda TCA SpA [14, 15] ha ottenuto

tale riconoscimento e, insieme a Chimet SpA, sono le uniche due aziende in Italia ad aver raggiunto questo importante traguardo. Non è da escludere che in un futuro la certificazione *Good Delivery* per le spugne, in maniera analoga a quanto fatto per Rh lo scorso anno, venga estesa anche agli altri platinoidi in risposta al crescente interesse ad una loro tutelata commercializzazione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l’Industria*, 2018, **2**(5), 3.
- [2] I. Ciabatti, *La Chimica e l’Industria*, 2021, **5**(5), 12.
- [3] H. Renner *et al.*, *Platinum Group Metals Compounds*, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2002.
- [4] <https://matthey.com/media/2024/johnson-matthey-publishes-latest-pgm-market-report-2024>
- [5] N. Supanchaiyamat *et al.*, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 397.
- [6] I. Thomé *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 979.
- [7] C. Lübke *et al.*, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 684.
- [8] A.M.M. Abusenaina *et al.*, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2014, **12**(6), 678.
- [9] <https://www.lppm.com/>
- [10] <https://www.lbma.org.uk/>
- [11] I. Ciabatti *et al.*, *La Metallurgia Italiana*, aprile 2023, 76.
- [12] T. Kendall, *Platinum Metals Rev.*, 2004, **48**(1), 13.
- [13] A. Mills, *Bull. Sci. Instrum. Soc.*, 2006, **89**, 35.
- [14] <https://www.tcaspa.com/>
- [15] <https://www.lanazione.it/pubbliedazionali/tca-spa-ottiene-laccreditamento-lppm-per-il-rodio-in-spugna-un-nuovo-traguardo-di-qualita-t30y5wj6>

### Production of Certified Quality Platinum, Palladium and Rhodium

The Good Delivery accreditation released by the London Platinum & Palladium Market represents the most important recognition for the quality of Pd, Pt and Rh produced by a refining company which is required to achieve the highest technical, financial and responsible supplying standards. Herein, we report the main technical rules that govern this certification with a brief description on the production and the physical characteristics of the metals commercialized in bulk and sponge form.