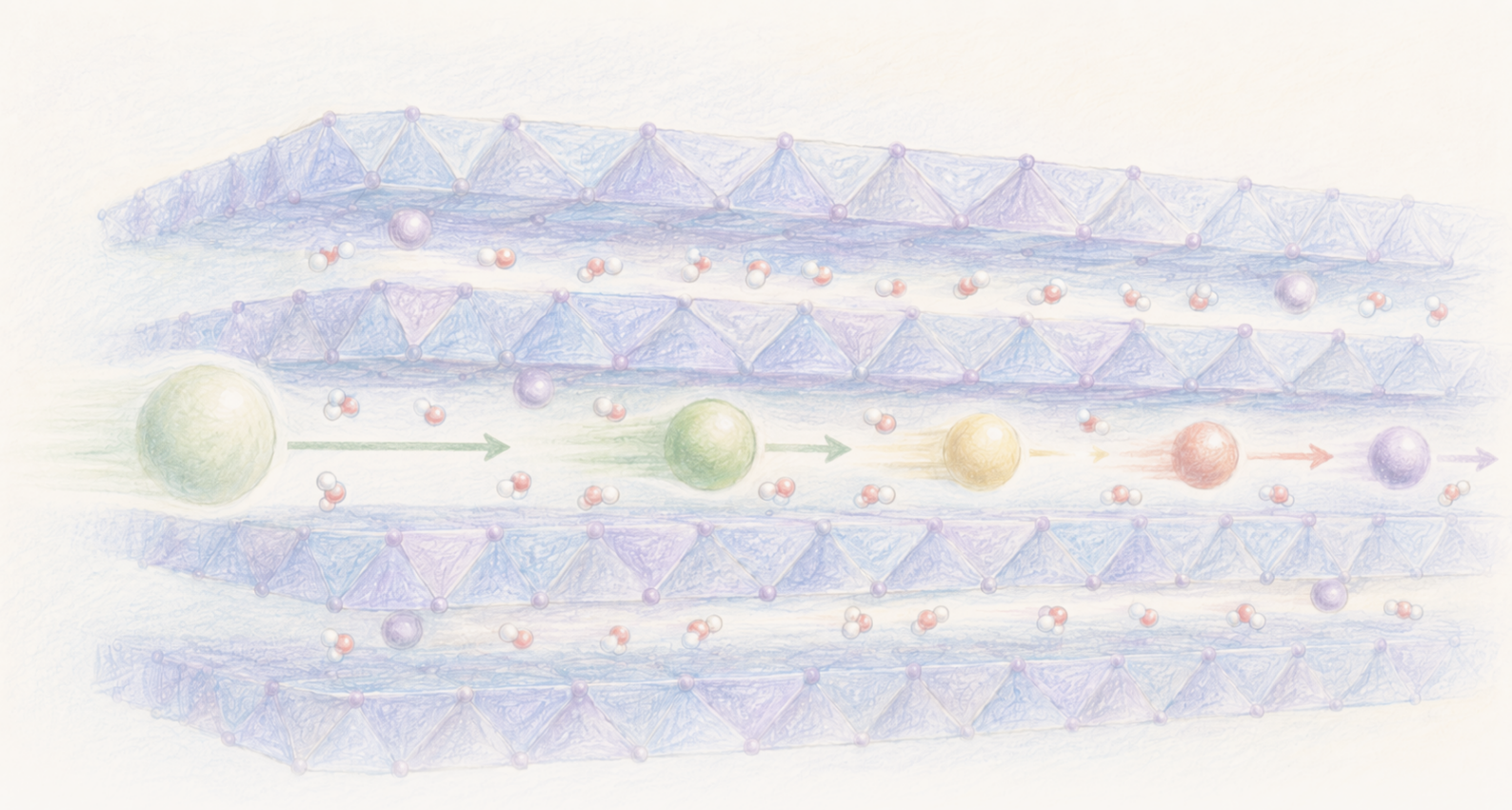


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Stabilizzare un canale minerale pieno d'acqua ha aiutato a separare ioni di terre rare molto simili

Il magnesio ha mantenuto l'intercapedine idratata di un ossido di manganese vicino alla larghezza del guscio d'acqua di uno ione lantanide, migliorando l'arricchimento di alcune coppie nei test di laboratorio. Il lavoro dimostrato ha impiegato millilitri di soluzione e milligrammi di materiale; il funzionamento a flusso continuo, una lunga durata ciclica e le prestazioni ambientali su scala commerciale restano da dimostrare.

Written by Laura Nesso · Cross-checked by Cinzia Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Laura Nesso and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

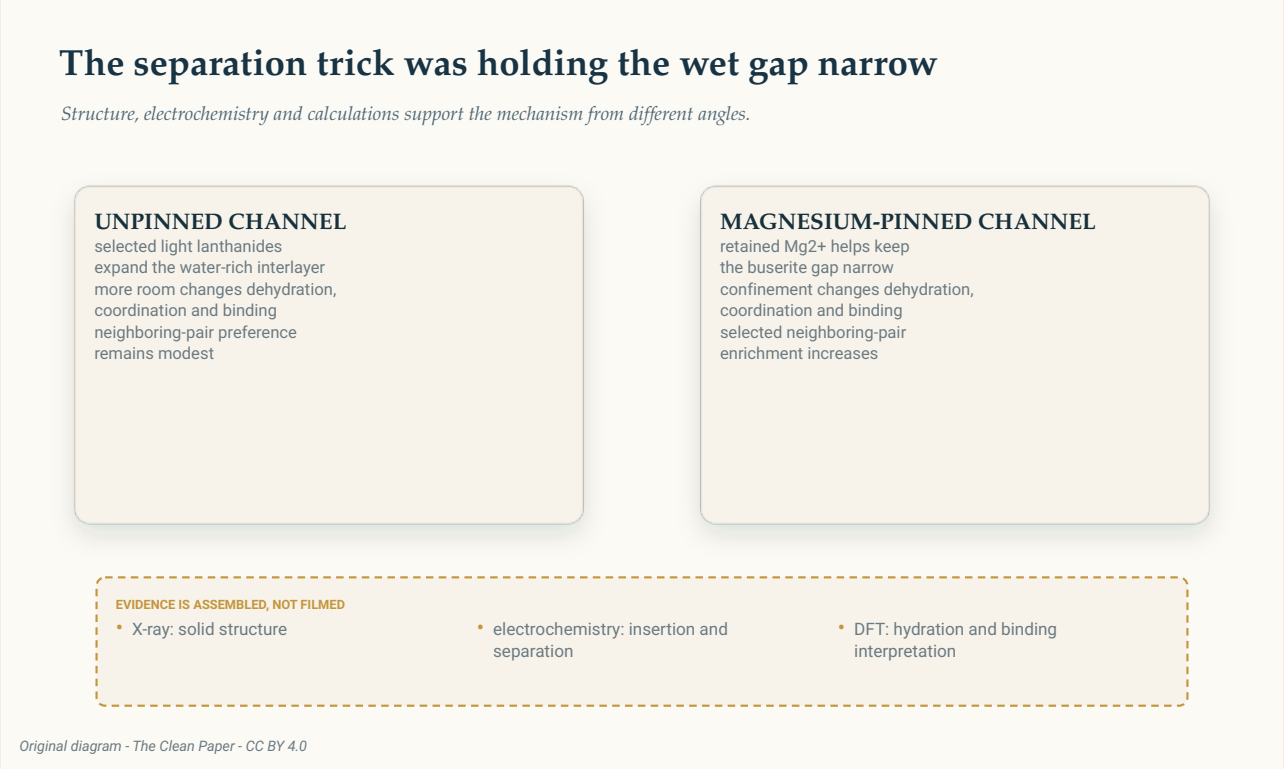
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Stabilizzare un canale minerale pieno d'acqua ha aiutato a separare ioni di terre rare molto simili

Gli ioni delle terre rare sono difficili da separare per la stessa ragione per cui, da lontano, può essere difficile distinguere due fratelli: le differenze esistono, ma sono piccole.

I lantanidi si trovano uno accanto all'altro nella tavola periodica e di solito formano ioni con la stessa carica. Le loro dimensioni cambiano gradualmente lungo la serie, mentre il comportamento chimico rimane simile. La raffinazione industriale richiede quindi numerosi passaggi di separazione ripetuti.

Un nuovo studio di laboratorio ha affrontato il problema sfruttando il confinamento. I ricercatori hanno usato strati sovrapposti di ossido di manganese, separati da un'intercapedine piena d'acqua. Uno ione di terra rara si avvicina a questo spazio avvolto da molecole d'acqua. Senza un sostegno, gli strati possono allontanarsi per accoglierlo. Gli ioni di magnesio hanno agito come un sostegno: rimanendo tra gli strati, hanno contribuito a mantenere stretta l'intercapedine. I diversi ioni delle terre rare hanno così dovuto sostenere costi energetici differenti per liberarsi di parte dell'acqua, entrare nel canale e legarsi agli atomi di ossigeno del solido.



I canali non stabilizzati e quelli stabilizzati dal magnesio sono interpretazioni meccanicistiche sostenute da dati strutturali, elettrochimici e computazionali. Nessun singolo esperimento ha osservato l'intera sequenza molecolare.

The Clean Paper CC BY 4.0

Per una delle coppie esaminate, lantanio e neodimio, questa **stabilizzazione** ha aumentato il fattore di arricchimento da 1,6 a **5,4**. Per lantanio e praseodimio, è salito da 1,5 a **4,2**. Il fattore di arric-

chimento confronta il rapporto tra i due ioni dopo la separazione con il loro rapporto prima della separazione. Un valore pari a 1 indicherebbe l'assenza di preferenza; 5,4 significa che il materiale catturato favoriva il neodimio rispetto al lantanio 5,4 volte più di quanto facesse la miscela iniziale.

Sono risultati di laboratorio significativi per quelle specifiche coppie. Non dimostrano che ora sia possibile separare nettamente tutte le terre rare, che sia stato realizzato un processo a flusso continuo o che si possa sostituire l'estrazione con solvente.

L'idea più forte dell'articolo è più piccola di una raffineria: impedire che un'intercapedine minerale bagnata si apra.

In acqua, uno ione è più grande dell'atomo nudo

Gli elementi delle terre rare comprendono i lantanidi, oltre a scandio e ittrio. Lo studio ha esaminato dodici ioni lantanidi positivi, dal lantanio all'itterbio. Il cerio è stato escluso perché cambia facilmente stato di ossidazione, mentre il promezio è stato escluso perché radioattivo.

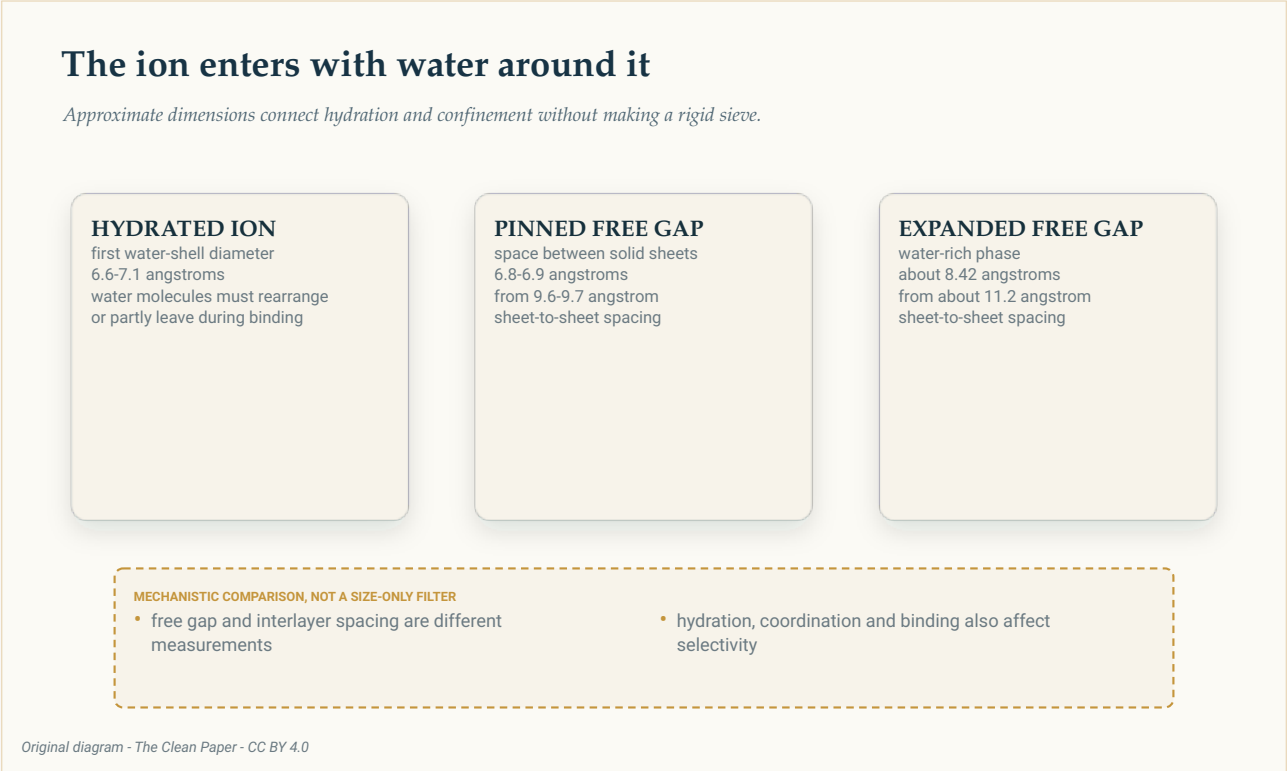
In acqua, uno ione non viaggia da solo. Le molecole d'acqua si dispongono attorno alla sua carica e formano un **guscio di idratazione**. Per entrare in un canale stretto e legarsi a un solido, lo ione può dover riorganizzare o perdere parte di questo strato d'acqua. Il costo energetico dipende sia dallo ione sia dall'ambiente circostante.

Le dimensioni sono misurate in **ångström (Å)**. Un ångström è un decimiliardesimo di metro (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Il diametro del primo guscio di idratazione dei lantanidi esaminati era indicato come pari a circa **6,6–7,1 Å**.

I ricercatori hanno usato un ossido di manganese idrato e stratificato chiamato buserite. I suoi strati sovrapposti distavano circa **9,6–9,7 ångström**, misurati dalla posizione di uno strato alla corrispondente posizione del successivo. Ma anche lo strato occupa spazio. L'intercapedine libera piena d'acqua tra gli strati era larga soltanto circa **6,8–6,9 ångström**.

La distinzione è importante. Una distanza interstrato di 9,7 ångström non equivale a un canale aperto di 9,7 ångström.

Alcuni lantanidi più leggeri hanno fatto espandere la struttura in una fase più ricca d'acqua. In quel caso, la distanza tra gli strati era di circa **11,2 ångström** e l'intercapedine libera stimata di circa **8,42 ångström**. Una struttura affine ma più stretta, la birnessite, presentava un'intercapedine libera di circa **4,42 ångström**.



Il confronto riguarda il diametro approssimativo del guscio di idratazione e l'intercapedine libera piena d'acqua, non uno ione nudo e l'intera distanza tra gli strati. Le dimensioni fanno parte del meccanismo, ma non lo spiegano da sole.

The Clean Paper CC BY 4.0

Il minerale può adattarsi allo ione

Senza la stabilizzazione del magnesio, il canale non è un setaccio rigido: gli strati sovrapposti possono muoversi. Negli esperimenti, gli ioni più leggeri — lantanio, praseodimio e neodimio — hanno indotto il materiale ad assorbire più acqua e ad aprirsi maggiormente. Gli ioni più pesanti, dall'europio all'itterbio, tendevano invece a lasciare intatto il canale più stretto. Il samario mostrava una risposta intermedia.

L'articolo chiama la prima risposta **Gruppo I** e la seconda **Gruppo II**. Sono etichette che descrivono il modo in cui gli ioni hanno fatto reagire questo particolare materiale, non numeri di gruppo della tavola periodica. Inoltre, il confine potrebbe cambiare in altre condizioni sperimentali.

Questa differenza strutturale ha favorito le coppie appartenenti a gruppi diversi. Nello scambio ionico diretto, il fattore di arricchimento riportato era **7,8** per lantanio rispetto a disprosio, **5,7** per praseodimio rispetto a disprosio, **4,5** per neodimio rispetto a disprosio e **2,6** per neodimio rispetto a europio.

La maggior parte delle coppie vicine era molto più difficile da separare, con fattori di arricchimento intorno a 1,1. Un fattore vicino a 1 indica una preferenza scarsa. Il materiale distingueva più facil-

mente due ioni che favorivano strutture diverse del canale rispetto a due ioni vicini appartenenti allo stesso gruppo di risposta.

Il magnesio stabilizza il canale

I ricercatori hanno poi usato l'**intercalazione elettrochimica**, cioè una reazione elettrica che inserisce ioni tra gli strati di un solido. Gli ioni di magnesio sono rimasti nel canale mentre entravano gli ioni delle terre rare. Il magnesio trattenuto ha contribuito a impedire l'espansione della buserite.

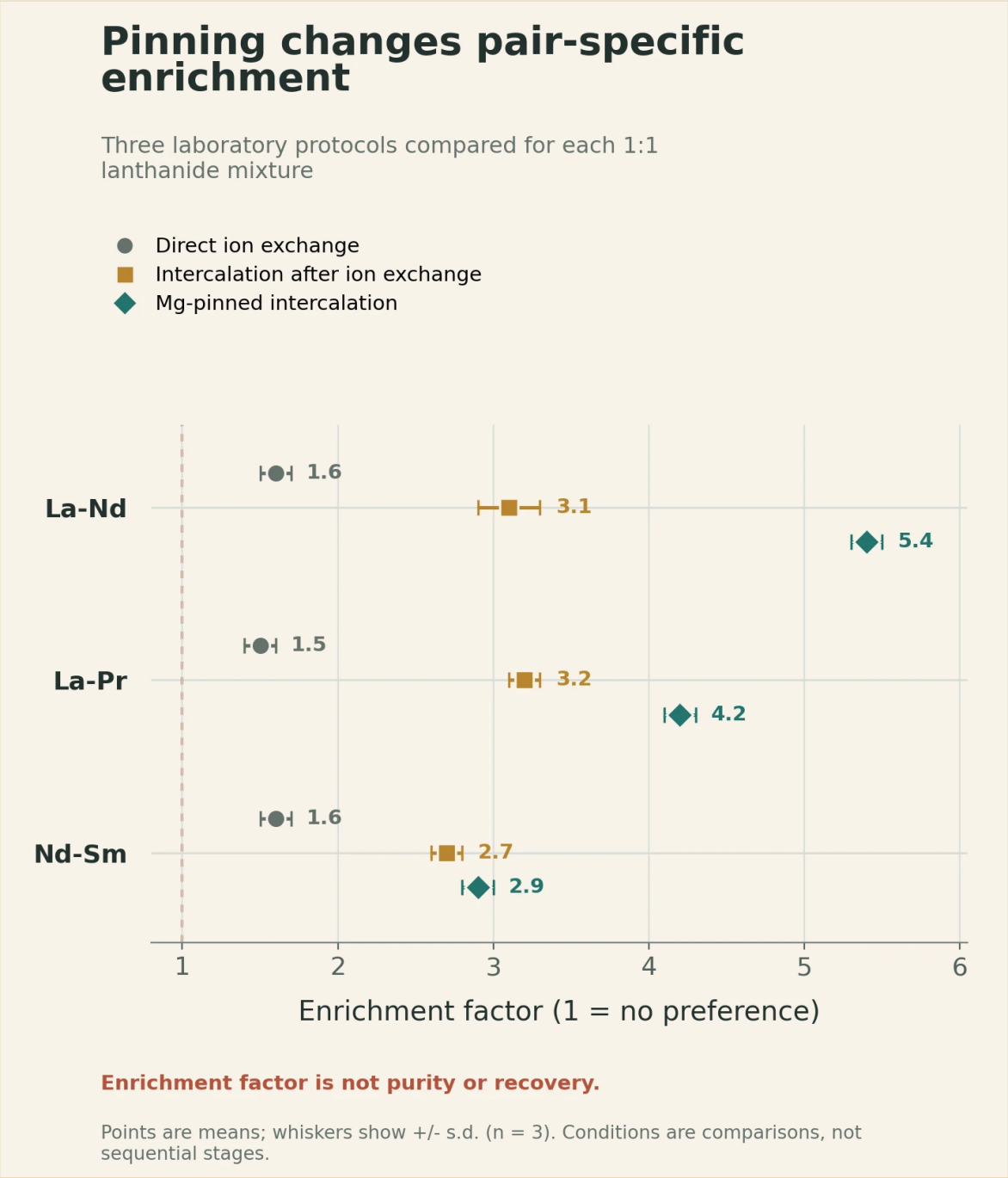
All'interno di questa intercapedine bagnata e più stretta, uno ione idratato in ingresso ha meno spazio. Il meccanismo proposto combina confinamento, disidratazione parziale, coordinazione e legame. Per **coordinazione** si intende l'insieme degli atomi vicini, spesso di ossigeno, che circondano direttamente lo ione e interagiscono con esso.

Le prove provengono da diversi tipi di analisi. Le misure a raggi X hanno seguito la struttura del solido. Gli esperimenti elettrochimici hanno misurato l'inserimento e la separazione. La **teoria del funzionale della densità**, un metodo di calcolo quantomeccanico, ha confrontato strutture, idratazione e legame. I calcoli aiutano a interpretare il meccanismo, ma non sono il film diretto di uno ione che attraversa il canale.

Il meccanismo, inoltre, non si riduce a «gli ioni più piccoli passano e quelli più grandi si fermano». Contribuiscono il guscio d'acqua, la risposta degli strati, il costo della disidratazione e il modo in cui lo ione si coordina con il solido.

La stabilizzazione ha migliorato alcune coppie vicine

La variazione più marcata evidenziata nello studio riguardava lantanio e neodimio: l'arricchimento è passato da **1,6** $\pm$ **0,1** senza stabilizzazione a **5,4** $\pm$ **0,1** con la stabilizzazione del magnesio. Per lantanio e praseodimio è salito da **1,5** $\pm$ **0,1** a **4,2** $\pm$ **0,1**. Per neodimio e samario è aumentato da **1,6** $\pm$ **0,1** a **2,9** $\pm$ **0,1**.



Ogni riga confronta tre protocolli di laboratorio separati, non fasi consecutive di un unico processo. Un fattore pari a 1 indica l'assenza di preferenza; valori maggiori indicano un arricchimento più forte per quella specifica coppia. I punti rappresentano le medie e le barre la deviazione standard ± (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

A pH 2, il valore per lantanio-neodimio era **5,6 ± 0,2**. Aumentando di cinque volte il tasso elettrico, da 0,1C a 0,5C, il valore è sceso da **5,4 ± 0,1** a **4,3 ± 0,4**. Il tasso C confronta la corrente elettrica applicata con la capacità del materiale. Un tasso maggiore lascia agli ioni e al solido meno tempo per reagire.

Nessun singolo valore descrive universalmente il materiale. L'arricchimento dipende dalla coppia, dalla struttura del solido, dall'acidità e dal tasso operativo.

L'articolo ha anche messo alla prova il materiale in presenza di abbondanti ioni diversi dalle terre rare. Le miscele iniziali contenevano uno ione di terra rara ogni 1.000 ioni concorrenti. I valori di selettività riportati erano circa **1.200** rispetto al sodio, **6.500** rispetto al calcio e **1.700** rispetto al magnesio.

È una prova utile del fatto che, in queste condizioni di laboratorio, gli ioni comuni non annullano automaticamente la separazione. Non è però un test condotto su un liquido completo derivato da minerale, con tutti i suoi metalli, la sua acidità e i suoi contaminanti.

Arricchimento, separazione, purezza, rimozione e recupero sono risultati diversi

Nell'articolo compaiono diverse misure di prestazione, che non sono intercambiabili.

Un **fattore di arricchimento** confronta il rapporto tra due ioni dopo la separazione con il loro rapporto prima della separazione. Un valore pari a 5,4 significa che il materiale catturato favoriva uno dei due componenti della coppia 5,4 volte più della miscela iniziale.

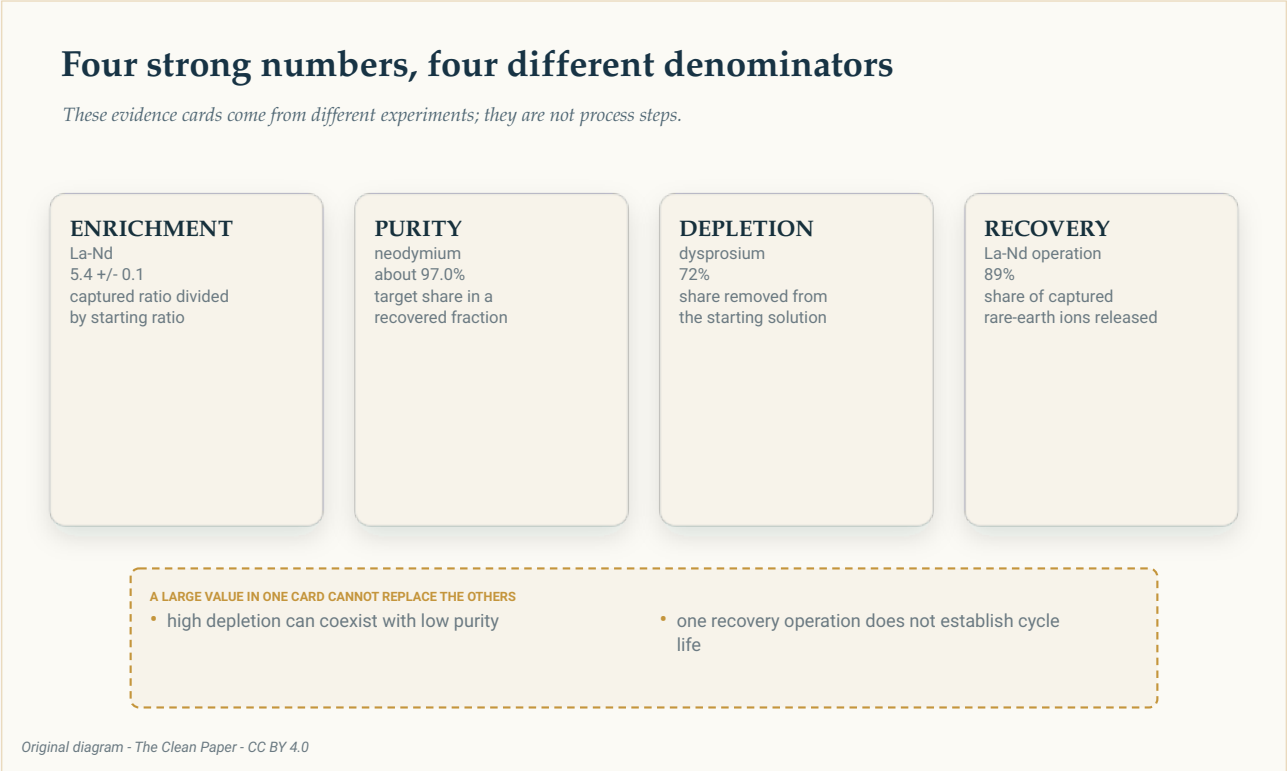
Un **fattore di separazione** tiene conto anche di ciò che rimane nel liquido: confronta, per ciascuno ione, la quantità catturata con quella non catturata, quindi mette a confronto questi due bilanci. Può quindi aumentare quando viene rimossa una maggiore quantità di materiale, anche se il fattore di arricchimento segue un andamento diverso.

La **purezza** è la quota dello ione scelto presente in una frazione recuperata. Dimostrazioni in due fasi hanno raggiunto circa il **97,0% di purezza del neodimio** e il **92,3% di purezza del disprosio** nei percorsi specificati.

La **rimozione** è la frazione sottratta alla soluzione iniziale. Otto aggiunte successive di 10 milligrammi di polvere hanno rimosso il **72% del disprosio** in un test neodimio-disprosio e prodotto un fattore di separazione cumulativo pari a 10,8.

Il **recupero** indica quanto di uno ione catturato possa essere successivamente rilasciato. Lo scambio ionico inverso ha recuperato l'**80%** in un'operazione neodimio-disprosio. La rimozione elettrochimica ha recuperato l'**89%** in un'operazione lantanio-neodimio.

Il recupero dimostra la reversibilità. Non stabilisce quante volte un elettrodo possa essere riutilizzato senza perdere prestazioni.



Le quattro metriche riportate usano denominatori diversi e provengono da esperimenti differenti. Sono schede di evidenza, non fasi consecutive di un unico processo.

The Clean Paper CC BY 4.0

Perché due percentuali notevoli possono significare cose diverse?

Supponiamo che un processo rimuova il 90% di uno ione dal liquido iniziale. È un'elevata rimozione. Se insieme a esso vengono catturati molti ioni indesiderati, il materiale recuperato può comunque avere una bassa purezza. Viceversa, una piccola frazione molto pura può corrispondere a uno scarso recupero se la maggior parte del bersaglio è rimasta indietro. Per valutare un processo servono tutti questi bilanci, non soltanto il numero più grande.

L'apparato dimostrato è ancora un esperimento in becher

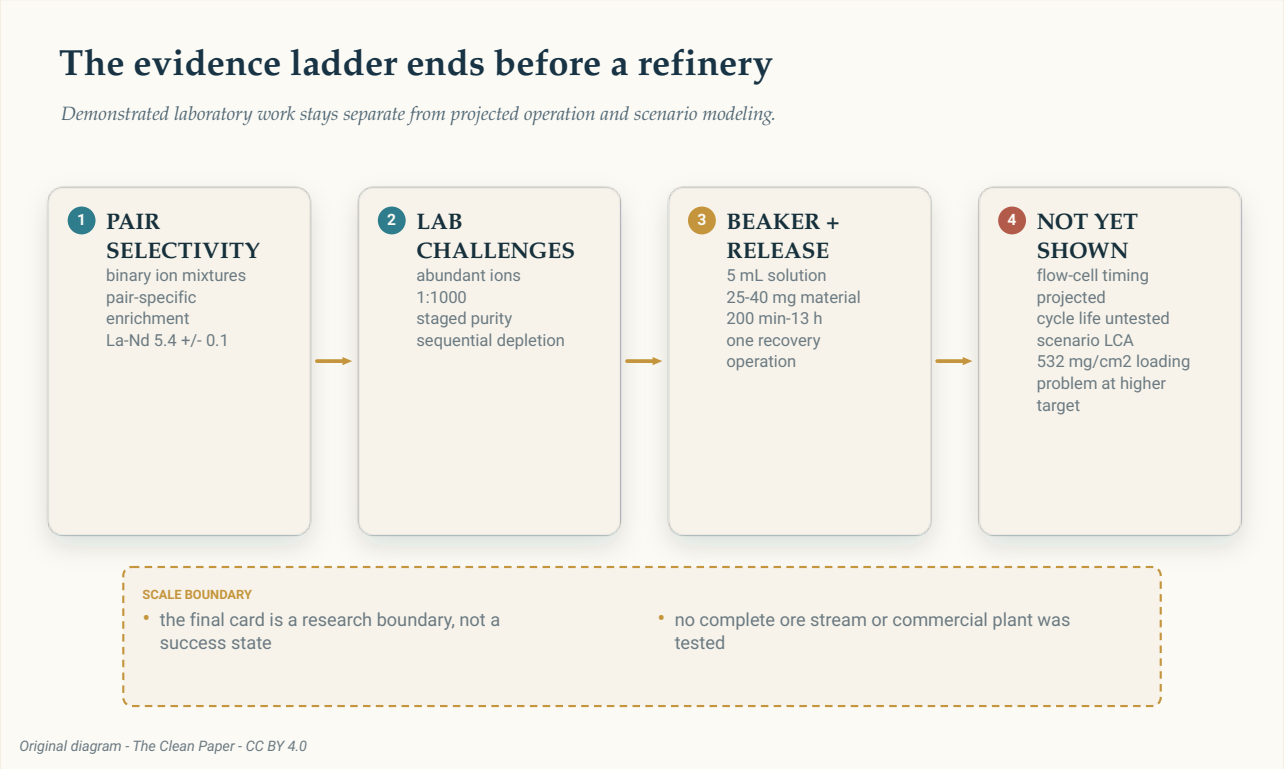
I test elettrochimici orientati alla scala sono partiti da **5 millilitri** di soluzione contenente 25 millimoli per litro di ciascuno ione. Gli elettrodi portavano circa **25–40 milligrammi** di materiale attivo.

Un elettrodo ha rimosso circa il 40% del neodimio. Tre elettrodi usati in serie hanno raggiunto circa il **90% di rimozione** e un fattore di separazione cumulativo di **16,6 ± 0,4**. A seconda del tasso operativo, le reazioni sono durate da **200 minuti a 13 ore**.

Queste dimensioni e questi tempi devono far parte del racconto principale, perché definiscono ciò che è stato effettivamente dimostrato.

Il materiale supplementare individua anche un limite nel trasferimento di massa. Per un obiettivo a concentrazione più elevata in becher, si è stimato che per raggiungere il 50% di rimozione totale servisse un **elettrodo da 266 milligrammi**, cioè **532 milligrammi di materiale attivo per centimetro quadrato**. Accumulare così tanto materiale sul piccolo elettrodo avrebbe reso difficile agli ioni disciolti raggiungerlo interamente. Gli autori sono quindi passati a una soluzione più diluita per l'esperimento in becher.

Una cella a flusso ipotetica compare soltanto come proiezione. Per una cella assunta da 1,25 millilitri, con un elettrodo di 5 × 5 centimetri, il supplemento stima circa **20 minuti a 1C** o **40 minuti a 0,5C** per ottenere all'incirca il 90% di rimozione. Non viene riportato alcun esperimento con una cella di questo tipo.



La sequenza termina su un confine: esistono prove di laboratorio binarie e a più fasi, mentre i tempi a flusso continuo e le prestazioni ambientali restano proiezioni o scenari, non dimostrazioni su scala industriale.

The Clean Paper CC BY 4.0

Il confronto ambientale è uno scenario, non il risultato di un impianto

La valutazione del ciclo di vita supplementare confronta percorsi di separazione che terminano con ossidi di terre rare e riporta gli input per **1 chilogrammo di ossido di neodimio**.

Non comprende l'estrazione mineraria, il pretrattamento del minerale o una catena completa di

raffinazione commerciale. Il processo di laboratorio è rappresentato mediante ipotesi ricavate da più fonti. Le durate degli elettrodi di **10, 20 e 100 cicli** sono valori di scenario e di sensibilità, non misure di durata ottenute nello studio. Il modello presume che la soluzione usata per recuperare il magnesio possa essere riutilizzata finché la sua concentrazione non varia del 10%, assume un **riciclo dell'acqua del 95%** e include una calcinazione a 450–600 gradi Celsius per due ore, benché la calcinazione non sia stata dimostrata sperimentalmente in questo lavoro.

Una **valutazione del ciclo di vita** contabilizza gli impatti ambientali entro confini di sistema dichiarati. La sua risposta è ampia quanto quei confini e affidabile quanto l'inventario e le ipotesi di scala su cui si basa.

L'analisi può indicare dove contano energia, materiali e riutilizzo. Non può dimostrare che una versione commerciale avrebbe un impatto ambientale inferiore rispetto all'estrazione industriale con solvente.

Un meccanismo, una piattaforma e una lunga strada ingegneristica

L'articolo dimostra che è possibile controllare intenzionalmente la distanza e l'ambiente chimico di un solido idrato e stratificato per migliorare la separazione di alcune coppie di lantanidi. La stabilizzazione del magnesio non si è limitata ad aggiungere un altro sito chimico di legame: ha vincolato la struttura attraverso cui dovevano muoversi gli ioni avvolti dall'acqua.

Il risultato apre domande pratiche. Le prestazioni resisteranno in miscele reali derivate dai minerali? È possibile fabbricare elettrodi con un carico di massa praticabile? Quanto è stabile l'ossido di manganese dopo molti cicli di inserimento e rilascio? Una cella continua può mantenere selettività, produttività e bilancio idrico? Come cambia il confronto ambientale usando inventari misurati su scala pilota?

L'esperimento non risponde a queste domande. Le rende più concrete.

Il risultato non è una raffineria di terre rare già pronta. È la prova che pochi ångström di spazio controllato e pieno d'acqua possono cambiare una separazione difficile.

In breve

I ricercatori hanno usato ossido di manganese idrato e stratificato per separare in acqua alcune coppie di ioni lantanidi. L'intercapedine libera del materiale era larga circa 6,8–6,9 ångström, vicina al diametro riportato di 6,6–7,1 ångström del primo guscio di idratazione degli ioni. Il magnesio trattenuto ha contribuito a stabilizzare il canale e ha migliorato l'arricchimento di specifiche coppie, tra cui lantanio-neodimio da 1,6 a 5,4 e lantanio-praseodimio da 1,5 a 4,2. Lo studio ha inoltre riportato prove in presenza di ioni abbondanti, purezza a più fasi, rimozione sequenziale e operazioni

di recupero. La scala dimostrata è rimasta quella di test in becher con 5 millilitri di soluzione, 25–40 milligrammi di materiale attivo e tempi di reazione da 200 minuti a 13 ore. I tempi di una cella a flusso sono stati soltanto proiettati, il riutilizzo per molti cicli non è stato testato e il confronto del ciclo di vita dipendeva da ipotesi di scala di laboratorio. L'articolo sostiene un meccanismo di confinamento e una piattaforma di laboratorio, non un sostituto industriale dell'estrazione con solvente.

Valutazione critica

Che cosa mostra l'articolo: mantenere un'intercapedine idratata di ossido di manganese intorno a 6,8–6,9 ångström mediante il magnesio trattenuto ha modificato la separazione di alcune coppie di lantanidi. Misure strutturali, elettrochimica e calcoli sostengono un meccanismo che coinvolge confinamento, disidratazione, coordinazione e legame.

Quale configurazione ha funzionato meglio: nelle condizioni specificate, l'arricchimento lantanio-neodimio ha raggiunto 5,4 ± 0,1 e quello lantanio-praseodimio 4,2 ± 0,1. I valori delle altre coppie erano diversi. Esperimenti separati hanno riportato risultati di purezza, rimozione e recupero basati su denominatori differenti.

Che cosa non mostra: un separatore universale per tutte le terre rare; il funzionamento su un flusso completo derivato da minerale; una cella continua a flusso dimostrata; elettrodi durevoli per molti cicli; la sostituzione dell'estrazione con solvente; o una superiorità ambientale commerciale dimostrata.

Principali limiti di scala: i test dimostrati hanno usato 5 millilitri di soluzione, circa 25–40 milligrammi di materiale attivo e tempi da 200 minuti a 13 ore. Un obiettivo a concentrazione maggiore implicava un problema di carico pari a 532 milligrammi per centimetro quadrato. I tempi di flusso erano estrapolati. La durata degli elettrodi e importanti input di riciclo nella valutazione del ciclo di vita erano ipotesi.

Quanta fiducia dovrebbe avere un lettore non specialista? Fiducia elevata nelle misure di laboratorio riportate per le coppie e le condizioni indicate. Fiducia moderata nell'interpretazione molecolare proposta, perché combina dati strutturali ed elettrochimici diretti con calcoli. Fiducia bassa nel fatto che i dati attuali prevedano produttività, durata o prestazioni ambientali su scala industriale.

Fonti

Zou et al., Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026)
https://doi.org/10.1038/s44286-026-00418-8