



2021

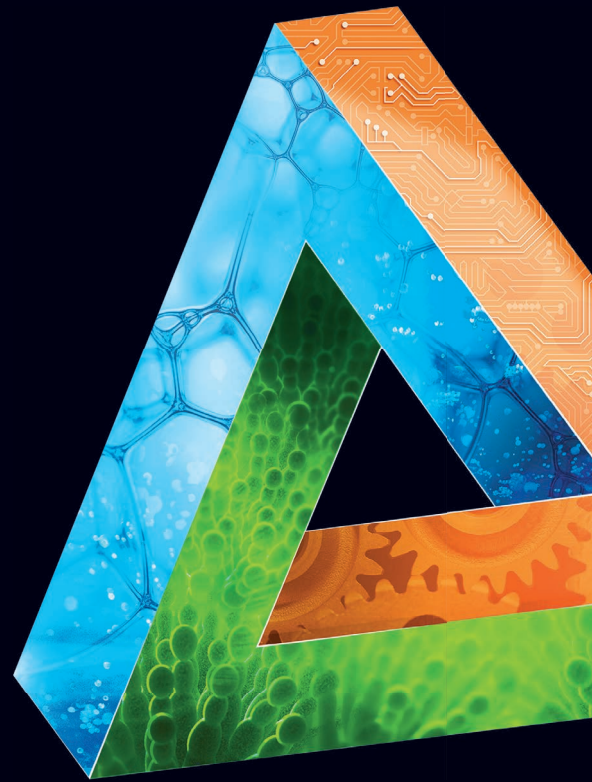
5



**Trattamento di rifiuti speciali
Energia da fonti rinnovabili**

ACHEMA2022

GET READY FOR THE UNEXPECTED



INSPIRING SUSTAINABLE CONNECTIONS

#ACHEMA22

4 – 8 April 2022

Frankfurt, Germany

www.achema.de

World Forum and Leading Show for the Process Industries

ACHEMA is the global hotspot for industry experts, decisionmakers and solution providers. Experience unseen technology, collaborate cross-industry and connect yourself worldwide to make an impact.

Are you ready?

Join now as speaker or exhibitor!



Catia Arbizzani^a, Alberto Zanelli^b

^aUniversità di Bologna, Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”

Italy Regional Representative all’International Society of Electrochemistry (ISE)

^bConsiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF)

“Raw Material Ambassador” nel progetto <http://rmschools.eu/>

TRATTAMENTO DEI RIFIUTI SPECIALI

La **United Nation Environmental Protection** ha stimato che ogni

anno, nel mondo, generiamo 11,2 miliardi di tonnellate di rifiuti solidi e che la degradazione della frazione organica è responsabile per il 5% delle emissioni di gas a effetto serra. Tra i rifiuti solidi, i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) rappresentano meno del 10% ma sono percepiti come la

principale sfida sia nei Paesi sviluppati che in quelli in via di sviluppo poiché sono la categoria in più rapida crescita (+21% negli ultimi 5 anni). I RAEE esistono da meno di un secolo e sono in veloce evoluzione, coinvolgendo componenti sempre più complessi che contengono materiali molto eterogenei, elementi rari e composti talvolta pericolosi. L’industria del riciclo dei RAEE è, dunque, costretta ad un’altrettanto celere innovazione per mettere a punto processi sempre più raffinati che soddisfino gli standard normativi mantenendo la sostenibilità economica. Si tratta quindi di un’attività ad elevato contenuto di conoscenza e di capitale che difficilmente può essere avviata nei Paesi in via di sviluppo dove i RAEE rischiano l’abbandono, con le conseguenti dissipazioni di potenziali materie prime secondarie e dispersioni di sostanze pericolose in ambienti che sarebbero ancora incontaminati.

Nei RAEE si trova più della metà degli elementi della tavola periodica, compresi quelli più rari e preziosi, e quelli che la Commissione Europea ha individuato come **materie prime critiche** per l’economia dell’Unione, ovvero quei materiali grezzi su cui si basano settori industriali ad alto valore ma il cui approvvigionamento è a rischio perché le miniere sono concentrate in pochi Paesi o perché



gli impianti di produzione sono stati delocalizzati fuori UE.

Jacopo Ciabatti ci racconta come si possono recuperare i metalli del gruppo del platino dai RAEE ma anche dai catalizzatori industriali o da quelli presenti nelle marmitte delle automobili. Non solo ci presenta gli aspetti chimici, ma ci fa conoscere anche quelli meno noti collegati alla cessione di materie prime seconda-

rie preziose.

Ogni anno in UE vengono generate circa 2,6 milioni di tonnellate di plastica post-consumo provenienti dai RAEE, che ne contengono circa il 25% in peso e che sono solitamente lavorate in strutture di riciclo di scarso livello o esportate al di fuori dell’Europa. Luca Campadello descrive le sfide che devono essere affrontate per aumentare il quantitativo di plastica post-consumo riciclato e reimmesso nel mercato, sfide legate alla composizione fortemente eterogenea di questi materiali e alla presenza di diversi additivi che incidono sull’efficienza del processo di riciclo.

Le pile e le batterie ricaricabili non sono RAEE ma la tendenza a svincolare i dispositivi elettrici ed elettronici dalla connessione alla rete elettrica, iniziata con l’elettronica portatile e gli elettrodomestici e trasferita poi agli elettrodomestici, ha fatto sì che agli impianti di recupero arrivino sempre più spesso dispositivi con batterie integrate, rendendo le due tipologie di rifiuti sempre più interconnesse. Il mercato delle batterie è cresciuto di un ordine di grandezza negli ultimi dieci anni e crescerà altrettanto nel prossimo decennio. In particolare, il mercato europeo potrebbe arrivare a 3-14 miliardi di €/anno (2025) e nel lungo termine il mercato



globale potrebbe superare i 200 miliardi di €/anno, con il forte impulso all'elettrificazione dei trasporti e all'utilizzo di fonti di energia rinnovabile. L'UE sta **sviluppando programmi per diventare un leader mondiale nella produzione sostenibile** di batterie. Per fare questo, non occorre solo occuparsi dell'approvvigionamento sostenibile dei materiali e ottimizzare i processi di produzione, ma anche migliorare il tasso di raccolta delle batterie da trattare a fine vita per il recupero dei materiali, passando dal 40% attuale al 70% nel 2030. Francesca Pagnanelli, Pietro Altimari e Pier Giorgio Schiavi descrivono i diversi processi di riciclo delle batterie litio-ione. Tra essi il più promettente è quello che prevede la sintesi diretta di nuovi materiali catodici a partire dal rifiuto evitando, quindi, tutti i numerosi passaggi di separazione e purificazione necessari per l'ottenimento dei singoli metalli come sali ad elevata purezza. Questo significa riprogettare la pila o l'accumulatore in modo da creare una filiera per una materia prima secondaria applicando il primo principio dell'economia circolare che individua il design dei beni come principale azione per chiudere un ciclo tecnologico.

Ecorecycling ha progettato un impianto per il riciclo delle batterie primarie al litio e un impianto per il riciclo dei pannelli fotovoltaici. Lo sviluppo del fotovoltaico, iniziato quindici anni fa, a breve vedrà la dismissione in massa dei primi impianti, inondando i centri di raccolta di una nuova tipologia di grandi RAEE da riciclare. I rifiuti di moduli fotovoltaici sono considerati domestici se i moduli da smaltire provengono da impianti di potenza nominale totale inferiore a 10 kW e tali rifiuti possono essere confe-

riti gratuitamente presso le isole ecologiche del proprio Comune. I distributori/installatori hanno l'obbligo del ritiro e della consegna del rifiuto fotovoltaico domestico presso le isole ecologiche convenzionate. Ma cosa si ottiene da un pannello fotovoltaico? Lo scoprirete leggendo l'articolo.

Ogni processo di trattamento dei rifiuti comincia da chi

decide di disfarsi di un bene tramutandolo in un rifiuto. Pertanto ciascuno di noi, che sia consumatore professionale o privato, è investito di una grande responsabilità nel momento stesso in cui acquista un bene di cui prima o poi deciderà di disfarsi. In questo numero la rubrica "Chimica e noi" ci racconta la nuova etichetta energetica delle apparecchiature elettriche ed elettroniche, entrata in vigore quest'anno e che ci accompagnerà nei prossimi lustri. L'etichetta aiuterà a scegliere le apparecchiature in base ai consumi elettrici ma non ci aiuterà ancora a sceglierle in base alla facilità di riutilizzo o riciclo. Per questo Alessia Accili ci ricorda i comportamenti virtuosi per iniziare al meglio il trattamento dei RAEE riconsegnandoli al soggetto autorizzato ad effettuare il riciclo: qui la responsabilità del consumatore si innesta in quella comunemente nota come responsabilità estesa del produttore.

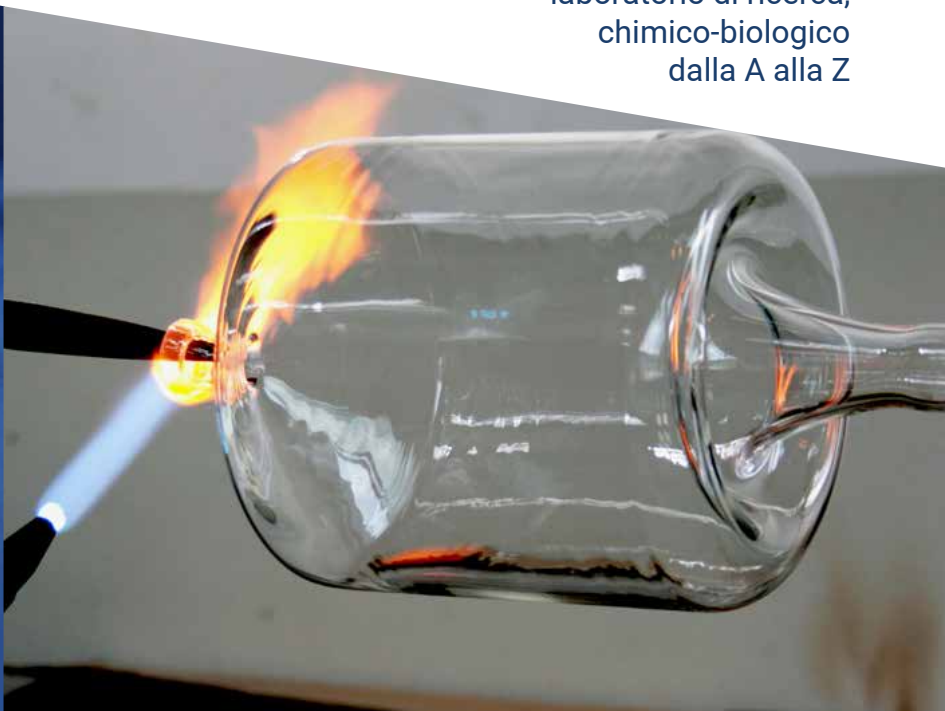
Vorremmo concludere l'editoriale con una nota di ottimismo e uno sguardo al futuro. **Ecodesign, lotta all'obsolescenza programmata**, riuso, creazione delle filiere per le materie prime secondarie, riciclo, ricorso alla discarica per meno del 10% dei rifiuti sono già obiettivi della UE. Il tasso di riciclo dei RAEE in UE è circa il 40%, a fronte di una media mondiale di circa il 15%. Oltre a quelle che appaiono in questo numero, ci sono tante realtà in Italia coinvolte nell'**economia circolare** di sistemi che producono rifiuti speciali e non. L'ultimo tassello è il nostro impegno, come cittadini, ma anche come genitori, nonni e insegnanti, per formare i consumatori del futuro, attenti e consapevoli.

Buona lettura!



SPAZIANI

Il partner ideale per il
laboratorio di ricerca,
chimico-biologico
dalla A alla Z



VETRERIA

ARTICOLI SU DISEGNO

Da **oltre 40 anni** forniture generali per i laboratori di ricerca e chimico-biologici

Vastissimo assortimento di **prodotti certificati** e di **prima qualità**

Apparecchiature scientifiche in vetro soffiato borosilicato ISO 3.3 (Duran)

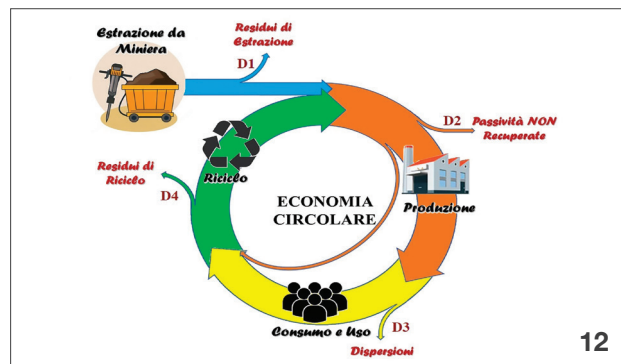


CONTATTACI

 info@spaziani.com  (+39) 06 985 1386

 Servizi clienti 

www.spaziani.com



EDITORIALE

3 TRATTAMENTO DEI RIFIUTI SPECIALI

Catia Arbizzani, Alberto Zanelli

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

9 PRODUZIONE DI IDROGENO, AMMONIACA, METANOLO E METANO DA FONTI RINNOVABILI PER ELETTROLISI CON TECNOLOGIA SOEC

Ferruccio Trifirò

CHIMICA & RIFIUTI SPECIALI

12 IL RICICLO DEI PLATINOIDI: UN PREZIOSO CONTRIBUTO AMBIENTALE

Iacopo Ciabatti

18 LA SFIDA DEL RECUPERO DELLE PLASTICHE

Luca Campadello

24 SVILUPPO DI PROCESSO PER BATTERIE LI-IONE A FINE VITA

Francesca Pagnanelli, Pietro Altimari, Pier Giorgio Schiavi

30 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI PROTOTIPI PER IL TRATTAMENTO DI RIFIUTI TECNOLOGICI

Emanuela Moscardini, Ludovica Baldassari, Jacopo Coletta, Ilario Falcone, Flavia Forte, Lorenzo Toro, Luigi Toro

CHIMICA & ENERGIA

36 MATERIALI POLIMERICI DAL DIOSSIDO DI CARBONIO

David Hermann Lamparelli, Carmine Capacchione

42 IL BIPV PER LA TRANSIZIONE ENERGETICA

Alessandra Sanson, Massimo Mazzer

48 BIOCOMBUSTIBILI DA ALGHE: ALTERNATIVA SOSTENIBILE?

Laura Pezzolesi, Chiara Samorì

55 IONIC LIQUIDS FOR THE REMOVAL OF H₂S AND MERCAPTANS FROM NATURAL GAS

Alberto R. de Angelis, Paolo Pollesel, Carlo Perego

CHIMICA & NOI

62 MENO CLASSI, PIÙ EFFICIENZA

Alessia Accili

DALLA LETTERATURA

68 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

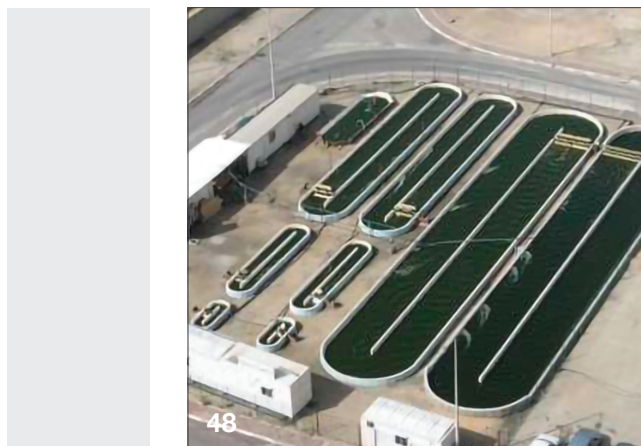
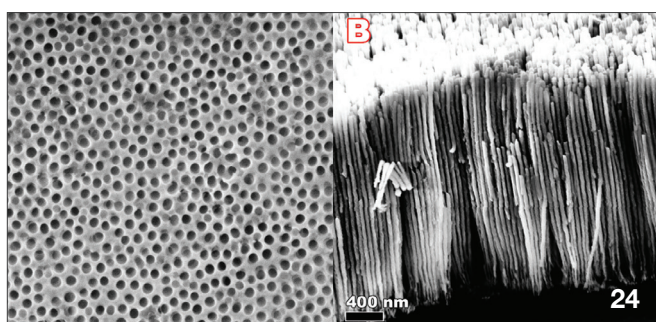
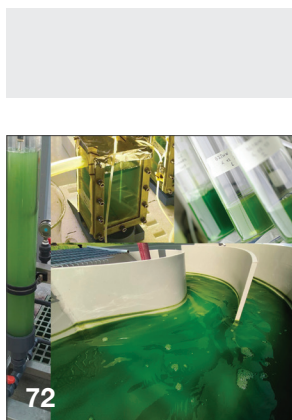
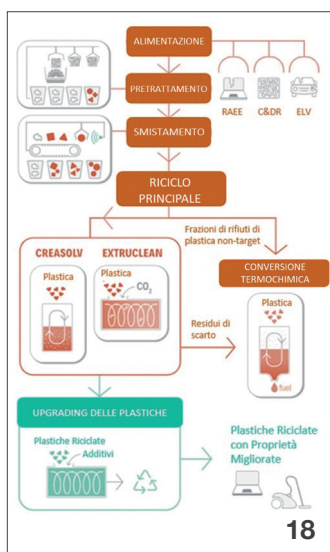
70 PER I RAEE IL MERCATO NON BASTA

Claudio Della Volpe

AIDIC

72 IL RUOLO ED IL CONTRIBUTO DELL'INGEGNERIA CHIMICA E BIOLOGICA

Eleonora Sforza, Alberto Bertucco



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
 anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Silvia Bordiga, Marta Da Pian,
 Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti,
 Mario Marchionna, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo,
 Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Michael Assfalg, Paolo Caliceti, Luigi Campanella, Sergio Carrà,
 Silvia Colombo, Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Salvatore Failla,
 Gianluca Giorgi, Gaetano Guerra, Alceo Macchioni,
 Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani,
 Claudio Minero, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella,
 Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera,
 Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
 Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
 Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
 agicom@agicom.it
 Skype: agicom.advertising

EDITORE

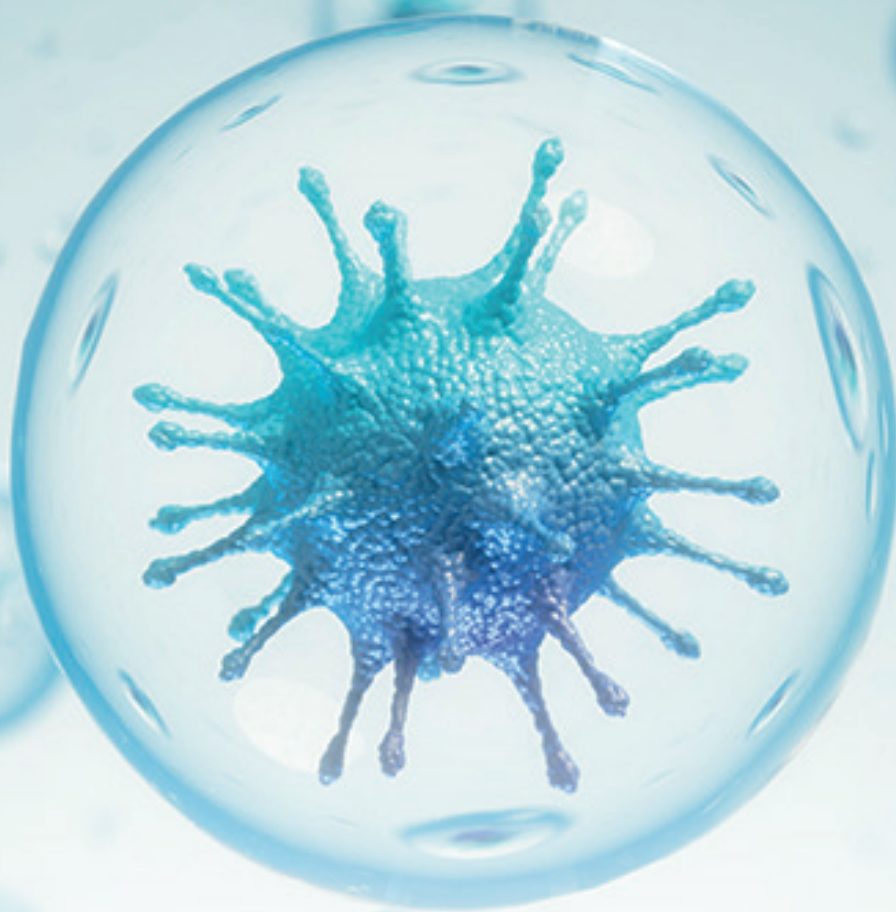
PAS-SCI Srl
 Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo





I Laboratori HERAtech all'avanguardia contro batteri e virus

I Laboratori Heratech, società del Gruppo Hera, hanno affrontato il tema della **sanificazione ambientale per sconfiggere virus e batteri**, offrendo a diversi promotori possibili soluzioni per il mercato, collaborando con imprese private, mettendo a disposizione le proprie strumentazioni e professionalità. Lo studio si è concentrato sulla valutazione della capacità di **eliminare microrganismi pericolosi** da parte del **perossido di idrogeno**, nebulizzato in concentrazioni compatibili con l'esposizione prolungata di persone.



Per saperne di più

PRODUZIONE DI IDROGENO, AMMONIACA, METANOLO E METANO DA FONTI RINNOVABILI PER ELETTROLISI CON TECNOLOGIA SOEC

Una delle strategie per la decarbonizzazione del nostro pianeta è quella della produzione dell'idrogeno a partire dall'elettrolisi dell'acqua e di CO₂ ottenuta per elettrolisi di CO₂ con tecnologia SOEC (Solid Oxide Electrolyzer Cell), utilizzando energie rinnovabili (turbine a vento, pannelli solari ed energia idroelettrica) [1, 2] per produrre combustibili e prodotti chimici.

Elettrolisi con la tecnologia SOEC

La SOEC è la più efficiente tecnologia di elettrolisi che opera ad alta temperatura e realizza con l'elettrolisi dell'acqua fino al 30% più di idrogeno verde e in tempi più brevi con la stessa quantità di energia rinnovabile rispetto alle tecnologie con elettrolizzatori a membrana polimerica (PEM) o elettrolisi alcaline, che sono già commerciali, e a membrane a scambio anionico. La tecnologia SOEC lavora a temperatura fra 600-800 °C e consiste di un anodo, un catodo e un elettrolita: al catodo l'acqua è decomposta in H₂ e ioni ossidi; gli ioni ossidi sono quindi trasportati con l'elettrolita all'anodo, dove sono ossidati a ossigeno [3, 4]. La tecnologia SOEC utilizza materiali ceramici a basso costo e non impiega metalli rari. Grazie all'alta temperatura di esercizio questa tecnologia di elettrolisi permette di produrre idrogeno dall'acqua con una maggiore velocità e a costi minori rispetto alle altre tecnologie di elettrolisi. In questo processo, entrambi gli elettrodi sono a stato solido, così come l'elettrolita che trasporta gli ioni. L'elettrolita solido deve essere abbastanza denso per evitare il contatto diretto fra i gas mentre i materiali utilizzati nella fabbrica-

zione degli elettrodi devono avere buone proprietà di conduzione elettronica e ionica e presentare elevata porosità e attività catalitica per le reazioni utilizzate. Dal punto di vista termodinamico è vantaggioso realizzare reazioni endotermiche, come l'elettrolisi dell'acqua e della CO₂, ad alta temperatura. Gli elettrolizzatori SOEC non richiedono di reintegrare gli elettroliti "persi" e non c'è nessun rischio di corrosione. L'elettrolita è un materiale ceramico (ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio), l'anodo un cermet di ossido di nichel e ossido di zirconio e il catodo un manganito di lantanio drogato con stronzio. L'utilizzo di un elettrolita solido non permette perdite liquide o evaporazione di solvente e non produce sostanze corrosive. Inoltre, è possibile utilizzare acqua non precedentemente purificata, come è richiesto dagli altri elettrolizzatori, recuperare il calore generato e, grazie all'alta temperatura di esercizio, si possono raggiungere efficienze di conversione dell'elettricità in idrogeno superiori al 90% e teoricamente prossime al 100%.

Sintesi di "green idrogeno", di "green CO" e di "green ammoniaca"

Topsoe realizzerà un impianto di produzione di idrogeno per elettrolisi dell'acqua con tecnologia SOEC con capacità di 500 MW/anno con l'intenzione di espanderla a 5 GW per anno. La costruzione dell'impianto inizierà nel 2022 e sarà operativa nel 2023. Con questa tecnologia il 90% dell'energia rinnovabile sarà conservata nell'idrogeno prodotto [5, 6].

A Columbus (Ohio), per l'azienda "DeLille Oxygen

Company”, Topsoe realizzerà il primo impianto commerciale con la tecnologia SOEC per convertire CO_2 a CO per produrre gas di sintesi e co-produrre O_2 puro: l'impianto partirà nel 2021 [7]. Topsoe utilizzerà la tecnologia SOEC per fornire “green idrogeno”, generato da un impianto di elettrolisi SOEC da 10 MW, all'azienda danese Green Fuels, che produrrà nel 2023 metanolo e combustibili per idrogenazione di CO_2 catturato da altri impianti e che quindi non sarà emessa in atmosfera nella zona industriale di Copenaghen. Infine, Topsoe produrrà in Scandinavia “green metanolo” per reazione fra green idrogeno ottenuto da elettrolisi e CO_2 ottenuta da inceneritori di rifiuti per produrre metanolo. In Arabia Saudita Topsoe realizzerà un impianto da 650 t/d di green idrogeno che verrà usato come combustibile per automezzi.

Topsoe and AQM Capital LLC (Aquamarine) hanno firmato un accordo [8] per realizzare un impianto di produzione di green ammoniaca in Germania nel 2024. L'impianto utilizzerà un elettrolizzatore SOEC da 100 MW per produrre idrogeno a 700 °C che servirà per produrre 300 kt di “green ammoniaca” al giorno negli impianti tradizionali della Topsoe. Questa green ammoniaca sarà utilizzata per produrre fertilizzanti e combustibili per navi; il green idrogeno può, invece, essere impiegato per produrre green metanolo e green metano. Attualmente solo lo 0,1% dell'idrogeno viene generato per elettrolisi dell'acqua.

La produzione di idrogeno per elettrolisi dell'acqua e produzione di metano per idrogenazione di CO_2 recuperata

M.A. Ancona del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Bologna ha presentato, ad un congresso a Ravenna nel 2016 [9], una rassegna sulle tecnologie di elettrolisi SOEC dell'acqua per produrre H_2 e sul suo successivo utilizzo nell'idrogenazione di CO_2 , recuperata da attività industriali e civili per evitare la sua emissione in aria, per produrre green metano. L'idrogenazione di CO_2 a metano è realizzata con un reattore Sabatier e con catalizzatori a base di Ni su allumina o Rh/ SiO_2 o Fe/ SiO_2 . È già operativo un impianto a Wertl in Germania da 6 MW che produce 1000 t/anno di metano utilizzando 2300 t/anno di CO_2 sequestrata. Inoltre, all'Aeroporto di Berlino si produce idrogeno con tecnologia SOEC per idrolisi dell'acqua. A Falkenhagen, sempre in Germania, si genera idrogeno che viene

immesso nella rete gas con un elettrolizzatore da 2 MW con produzione di 360 $\text{Nm}^3 \text{H}_2/\text{h}$.

Elettrolisi della CO_2

OxEon Energy ha impiegato la tecnologia SOEC per condurre l'elettrolisi della CO_2 recuperata (da impianti di incenerimento, di produzione di cemento ed industriali) per ridurla a CO e poi produrre green metanolo: $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^-$ al catodo e $2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ all'anodo. La OxEon Energy ha realizzato anche l'elettrolisi di miscele di CO_2 e H_2O per ottenere direttamente $\text{CO} + \text{H}_2$ usando la tecnologia SOEC [10, 11]. OxEon sta collaborando con l'Università del Massachusetts per aumentare la durabilità e le rese degli elettrolizzatori SOEC da 5 kW a 10 kW. L'obiettivo del progetto è produrre energia pulita da calore ottenuto da rifiuti industriali e da celle solari.

Si segnala che è appena stato pubblicato un libro di Alessandro Abbotto sull'utilizzo di idrogeno per produrre energia pulita [12].

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.rinnovabili.it/energia/idrogeno/produrre-idrogeno-acqua-soec/>
- [2] <https://www.sotacarbo.it/it/2021/05/idrogeno-verde-elettrolisi-ed-elettrolizzatori/>
- [3] R. Küngas *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 044508, DOI: **10.1149/1945-7111/ab7099**
- [4] A. Gondolini *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(1), 67, DOI: **10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.008**
- [5] **Green ammonia (topsoe.com)**
- [6] **Green Hydrogen (topsoe.com)**
- [7] **Haldor Topsoe to build large-scale SOEC electrolyzer manufacturing facility to meet customer needs for green hydrogen production**
- [8] **Haldor Topsoe and Aquamarine enter into a Memorandum of Understanding with the purpose of building a green ammonia facility based on SOEC electrolysis**
- [9] **La produzione di Idrogeno e Metano Sintetico da Fonte Rinnovabile non Programmabile**
- [10] **Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC) | OxEon Energy | Beyond Current Potential**
- [11] <https://oxeonenergy.com/case-studies/large-scale-validation-reversible-fuel-cell>
- [12] A. Abbotto, *Idrogeno. Tutti i colori dell'energia*, Edizioni Dedalo, 2021, ISBN 8822016106.

Sei un **chimico fisico** libero professionista
o dipendente di struttura sanitaria pubblica o privata?

Scopri le

POLIZZE RC

della convenzione

FNCF

a te dedicate

Clicca qui



AON
Empower Results®



IL RICICLO DEI PLATINOIDI: UN PREZIOSO CONTRIBUTO AMBIENTALE

Il recupero dei platinoidi dai rifiuti riveste un ruolo di grande rilievo all'interno dell'industria del riciclo, anche in termini di economia circolare, grazie al loro elevato valore economico. L'articolo presenta una breve panoramica della filiera del riciclo evidenziandone le principali criticità.

Il nome collettivo platinoidi fa riferimento agli elementi Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt, detti anche metalli del gruppo del platino (Platinum Group Metals, PGM), i quali occupano posizioni contigue all'interno della tavola periodica. Il loro raggruppamento è dovuto ad un retaggio storico per cui i membri della famiglia sono stati scoperti nel tentativo di ottimizzare l'affinazione del Pt [1]. Nel corso del XX secolo, la caratterizzazione delle loro proprietà chimico-fisiche, tanto simili quanto peculiari, ha ulteriormente rafforzato il beneficio di mantenerli raggruppati. I PGM si contraddistinguono per caratteristiche di inerzia chimica, lucentezza, alto punto di fusione, basso coefficiente di dilatazione termica, proprietà

catalitiche, stabilità meccanica e termoelettrica [2]. Nonostante le innumerevoli applicazioni che ne discendono, la loro domanda globale è dominata da quella dell'industria della catalisi (Fig. 1) e, in particolare, dal settore della produzione di marmitte catalitiche [3].

In molti campi di applicazione, le alternative industrialmente sostenibili all'utilizzo dei PGM sono poche, come testimonia il loro elevato indice di sostituzione [4]. Come conseguenza, la domanda di mercato dei PGM è sostanzialmente anelastica poiché i consumi sono scarsamente sensibili alle loro quotazioni [5], le quali, infatti, presentano oscillazioni più severe rispetto a quanto non avviene per Au e Ag. A causa della loro limitata disponibilità, questo fenomeno è più marcato per Rh, Ir e Ru per i quali l'industrializzazione di una nuova applicazione o lo sviluppo massivo di una precedente incidono in maniera arrogante sugli andamenti delle loro quotazioni. Ad esempio, il vertiginoso aumento del valore di Rh maturato negli ultimi due anni (Fig. 2) è dovuto all'incremento della sua richiesta per far fronte alla produzione di marmitte catalitiche in grado di soddisfare norme di emissione sempre più restrittive in concomitanza con i rallentamenti di produzione di alcune miniere a seguito della diffusione del Covid-19 [6].

L'analisi del ciclo di vita con approccio dalla culla alla tomba (*cradle-to-grave*) rivela che i PGM presentano un impatto ambientale per unità di peso

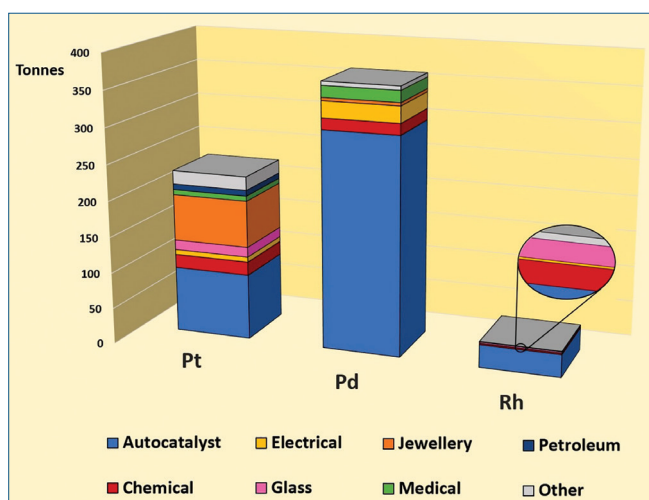


Fig. 1 - Domanda netta globale di Pt, Pd e Rh nel 2019

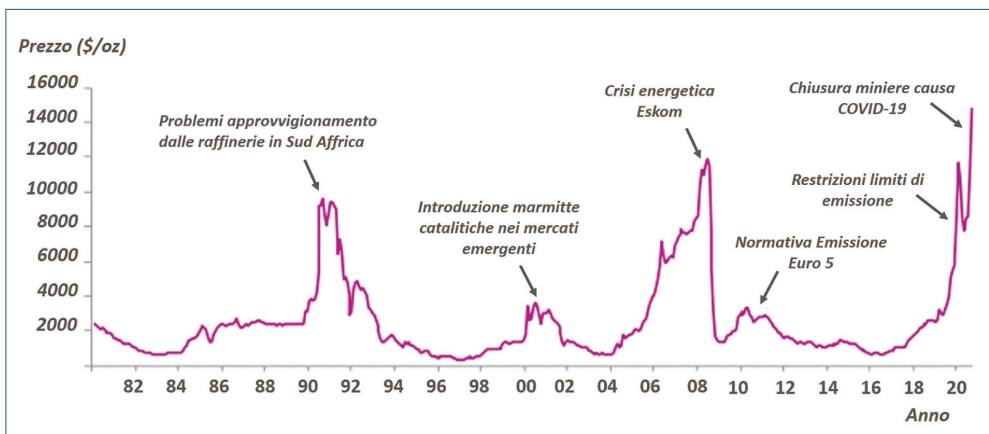


Fig. 2 - Andamento quotazione Rh dagli anni Ottanta fino al corrente anno con relativo commento in corrispondenza delle oscillazioni più rilevanti

mensioni inferiori e nel coinvolgere casistiche di più semplice gestione per quanto concerne la successiva fase di affinazione. Di contro, le innumerevoli applicazioni dei PGM generano differenti tipologie di rifiuti, le quali sulla base della loro natura, necessitano di trattamenti di recupero specifici rendendo la prima fase del loro riciclo più dinamica.

(e.g. potenziale di riscaldamento globale e domanda cumulativa di energia) tra i più alti e, comunque, molto superiore rispetto a quanto registrato per i metalli di transizione più leggeri (e.g. Fe) [7]. In alcune applicazioni però, come nel caso della catalisi, i vantaggi nell'utilizzo dei PGM possono controbilanciare i pesi ambientali concernenti alla loro estrazione e trasformazione nei relativi prodotti di impiego [8].

L'estrazione e la successiva purificazione dei PGM da miniera presenta dei costi di gestione generalmente superiori rispetto a quelli di Au il quale, a differenza dei primi, è meno disperso nella crosta terrestre^a e si presenta quasi sempre in forma metallica con contaminanti di altrettanto interesse (e.g. Ag). Ad esempio nei depositi primari, il Pt è spesso disponibile in forma di composti minerali quali sperrylite ($PtAs_2$) e cooperite (PtS) e comunque, anche nel caso meno comune in cui si presenta in forma metallica, l'inquinamento degli altri PGM rappresenta una certezza [2]. Questi aggregati sono associati, in basse concentrazioni^b, con altri minerali di supporto di interesse economico (e.g. pirite).

Come verrà descritto successivamente, una buona parte dei rifiuti industriali presenta un solo membro dei platinoidi in concentrazione superiore a quella dei prodotti di estrazione provenienti dall'industria mineraria. Come conseguenza, rispetto alle attività minerarie, i processi di recupero dai rifiuti si contraddistinguono nell'utilizzo di impianti di di-

Il modello dell'economia circolare

Il concetto di economia circolare risponde all'esigenza di un'industria sostenibile, nel quadro della crescente pressione esercitata sullo sfruttamento delle risorse primarie. Tale modello, che vede come primo obiettivo quello di ridurre al minimo la produzione di rifiuti generati durante tutte le fasi di vita di uno specifico prodotto (Fig. 3), è stato precocemente condiviso dalla filiera industriale che coinvolge l'utilizzo quantitativo dei metalli preziosi [9] a causa del loro elevato valore economico. In questo campo, infatti, ogni forma di dispersione dei PGM

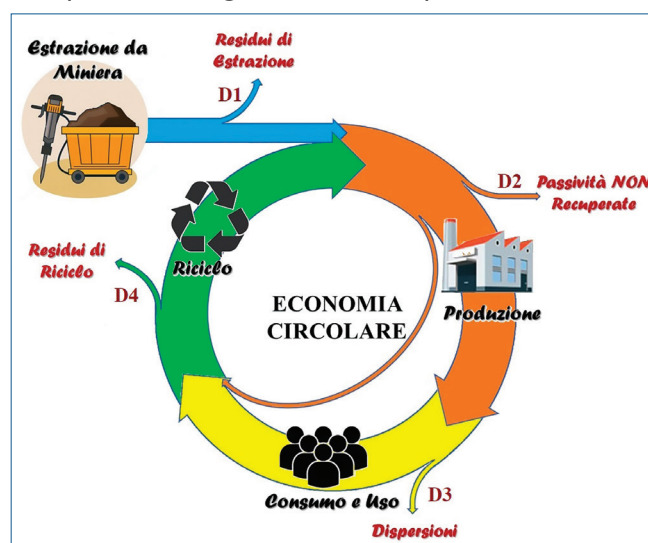


Fig. 3 - Modello di economia circolare applicato al ciclo di vita di un generico prodotto contenente PGM

^aAd esempio, Au è più raro di Pt anche se in realtà, per quest'ultimo, è più difficile individuare depositi redditizi.

^bIl contenuto medio di Pt è generalmente di 10-20 ppm nonostante concentrazioni superiori fino a 400-500 ppm vengano saltuariamente trovate.

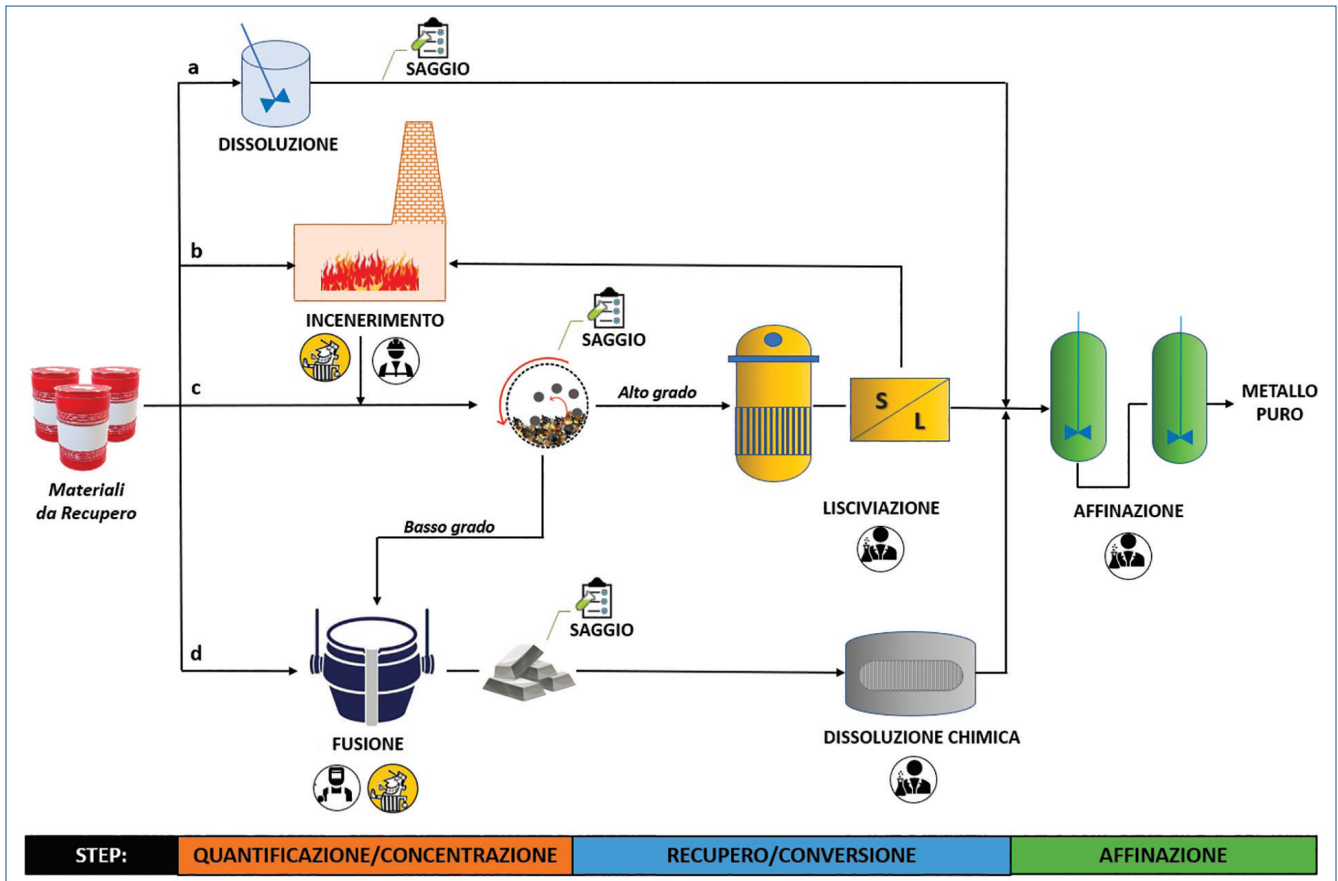
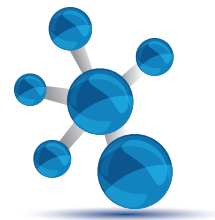


Fig. 4 - Flow sheet schematico rappresentante le principali attività di riciclo dei PGM contenuti nei rifiuti industriali

si traduce immediatamente in una passività economica. Ad ogni modo, nonostante l'utilizzo dei PGM sia complessivamente coerente al modello di economia circolare, non necessariamente lo è il manufatto o prodotto che lo contiene. La natura della matrice, il suo valore economico e la tipologia di distribuzione dei PGM all'interno di essa, la quale può avvenire in forma massiva o dispersa, rappresentano i principali fattori discriminanti. Nello specifico, il recupero di altri elementi o composti deve essere compatibile con quello dei PGM e, quindi, occorre verificare che la generazione di eventuali passività correlate siano controbilanciate economicamente. Questi requisiti di compatibilità sono sistematicamente soddisfatti nel caso obiettivo in cui l'elemento coinvolto presenta un valore commerciale elevato (e.g. Au) o in quello in cui l'attività di riciclo non limita, ma addirittura esalta quella dei PGM (e.g. Cu). Quest'ultima casistica, è quindi strettamente legata alla tipologia delle

tecniche di recupero e di affinazione adottate per i PGM, le quali, variando in maniera sostanziale da azienda a azienda, impongono valutazioni di compatibilità *ad hoc*.

Tutte le attività all'interno del ciclo di vita di un prodotto generano inevitabili dispersioni di PGM (Fig. 3) le cui entità variano di caso in caso. Di regola, le passività più severe si manifestano durante l'uso o consumo (D3) del prodotto contenente i PGM mentre quelle in fase di produzione (D2) sono basse e, almeno in parte, sono sempre sottoposte a recupero. Ad ogni modo, quando la titolarità di un prodotto rimane sempre a carico di un utilizzatore industriale, anche in fase di uso o consumo, il riciclo dei PGM sul prodotto a fine vita risulta essere efficiente e chiuso (*closed loop*). L'efficienza di riciclo di un prodotto dipende, infatti, sia da aspetti prettamente tecnico-economici sia da quelli che ne governano la gestione durante tutto il suo ciclo di vita. I parametri che regolano il primo caso sono



l'accessibilità e il tenore di riciclabilità del rifiuto in un'ottica di profitto economico, il quale può essere raggiunto in maniera intrinseca o mediante sovvenzioni. A sua volta il tenore di riciclabilità è un parametro intimamente legato alla natura del rifiuto e, quindi, del prodotto da cui si genera. Ancora una volta, attività di ricerca mirate alla creazione di prodotti facilmente recuperabili o ripristinabili, che possono mantenere la loro efficienza per tempi di esercizio maggiori o che comunque coinvolgano il minor quantitativo di PGM, trovano la loro massima espressione solo nel caso in cui l'uso e il consumo rimanga in ambito prettamente industriale [10]. Infine, per quanto riguarda la gestione del rifiuto, la principale criticità risiede nel suo meccanismo di raccolta, il quale rappresenta spesso l'anello debole della filiera del riciclo. Queste considerazioni giustificano, almeno in buona parte, il grande divario che intercorre tra il tasso di recupero dei PGM relativo ai prodotti utilizzati in ambito prettamente industriale (e.g. catalizzatori per applicazioni di sintesi), generalmente superiore al 90%, rispetto a quello maturato nel caso in cui l'utilizzatore finale è la collettività (e.g. dispositivi elettronici) i cui valori superano di poco il 10% [11].

Trattamento di recupero dei PGM

Il processo di riciclo dei PGM si articola in tre fasi principali, quali il pretrattamento, il recupero e l'affinazione (Fig. 4). La prima fase di lavorazione è costituita da una serie di operazioni preliminari condotte per il duplice scopo di assicurare una corretta quantificazione dei PGM all'interno del rifiuto, spesso di natura eterogenea, e di renderlo adeguato al successivo trattamento di recupero [9]. Al fine di garantire i massimi rendimenti possibili, il campionamento viene sempre condotto prima di ogni altra attività che non abbia come scopo quello di migliorarne la rappresentatività. Infatti, qualsiasi trattamento-manipolazione prima del campionamento comporta una inevitabile dispersione di PGM favorendone una quantificazione per difetto. Sul campione rappresentativo viene quindi condotta un'analisi la cui metodologia varia in funzione della natura del materiale coinvolto. La spettroscopia mediante fluorescenza a raggi X viene ampiamente utilizzata come analisi semi-quantitativa

sia nel caso di leghe metalliche che di ceneri. Tale preliminare detta le linee guida per il successivo saggio cenere, quello di coppellazione o le analisi in soluzione. In quest'ultimo caso il trattamento di dissoluzione diretto mediante acido può essere condotto sia a vessel aperto che in pressione con riscaldamento tradizionale o a microonde. Altri metodi *ad hoc*, come il metodo con tubo di Carius, la dissoluzione pirometallurgica con perossido di idrogeno e quella con piro-solfato, costituiscono importanti alternative o soluzioni *tandem* delle precedenti menzionate. Dopo le preparative descritte le procedure terminano sistematicamente con l'analisi spettroscopica ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

I rifiuti liquidi contenenti i PGM (e.g. smaltimento soluzione elettrolitiche in oreficeria) rappresentano in piccola parte dei flussi di materia che alimentano le aziende dedite al riciclo (Fig. 4, linea a). Per quanto concerne le attività di pretrattamento inerenti, in caso di sistemi monofasici l'attività di campionamento necessita di una semplice omogeneizzazione della soluzione mentre in presenza di sospensioni si ricorre all'ausilio di sistemi di mescolamento mediante forte agitazione meccanica o di ricircolo.

Per quanto concerne i rifiuti solidi, i materiali contenenti parti organiche generalmente subiscono trattamenti di incenerimento (Fig. 4, linea b) cui seguono quelli di macinazione al fine di ottenere una cenere di granulometria ridotta ($\approx 100-200 \mu\text{m}$), caratteristica necessaria per ottenere un prodotto omogeneo, in cui le eventuali sedimentazioni per gravità sono ridotte ai minimi termini (Fig. 4, linea c). La granulometria della polvere viene selezionata mediante vagliatura. Eventualmente, i componenti ferromagnetici possono essere separati dal resto della massa mediante l'ausilio di calamite. La granulometria della polvere costituisce un parametro critico per il successivo trattamento di omogeneizzazione che può essere condotto in miscelatori a *batch*, roto-barili o mediante l'ausilio di aspiratori ciclonici. In queste prime fasi di lavorazione, la trasparenza nella manipolazione dei lotti trattati è tutelata dalla presenza in ditta di supervisor (Fig. 4), mentre nel caso di divergenze nei saggi di analisi, ci si affida all'operato di un terzo laboratorio che

Campo di Applicazione	Esempi	Tipologia di materiale o supporto	PGM		Tipologia Pretrattamento	Tipologia Recupero
			TIPO	CARICA %		
Petrochimica	reforming	Al ₂ O ₃	Pt, Pt/Ir	0,02-1	incenerimento	fusione o dissoluzione [§]
	isomerizzazione	Al ₂ O ₃ o zeoliti	Pt, Pt/Pd	0,02-1		fusione o dissoluzione [§]
	idrocracking	SiO ₂ o zeoliti	Pd, Pt	0,02-1		fusione
Prodotti di Sintesi	sintesi HNO ₃	garze (lega metallica)	Pt/Rh	100	fusione	dissoluzione chimica
	sintesi H ₂ O ₂	polvere (nero)	Pd	100	fusione	dissoluzione chimica
	sintesi CH ₃ CO ₂ H	cat. omogeneo	Rh [£] , Ir [#]	-	incenerimento	lisciviazione
Chimica Fine	idrogenazione	carboni attivi	Pd, Pt, Pd/Pt	0,5-10	incenerimento	lisciviazione
	idrog. alchini	CaCO ₃	Pd ^{&}	≈ 5		fusione o dissoluzione
	ossidazione	carboni attivi	Ru, Rh, Ir	0,5-10		lisciviazione

[£] Processo Monsanto; [#] Processo Cativa, [&] Catalizzatore di Lindlar
[§] Trattamento possibile solo in caso di γ -Al₂O₃

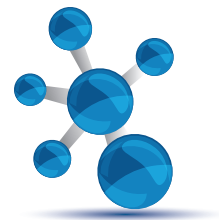
Tab. 1 - Elenco di alcuni catalizzatori contenenti PGM. La tipologia di pretrattamento e quella di recupero elencate non rappresentano gli unici approcci possibili ma quelli più diffusi

funge da arbitro. I rifiuti provenienti dall'industria della catalisi^c, fatta esclusione per le poche applicazioni dove i PGM sono utilizzati in forma massiva (e.g. garze Pt-Rh [12]), vengono sottoposti a trattamenti di incenerimento (Tab. 1). Infatti, la sistematica presenza di solventi e di altri composti chimici impone che i trattamenti con fiamma coinvolgano anche catalizzatori eterogenei su base inorganica (e.g. zeolite). La concomitante presenza di materiali organici, di composti clorurati e di elementi metallici favorisce un'elevata produzione di diossine. In questo campo industriale, non sorprende quindi che gli impianti di incenerimento siano dotati di camere di post-combustione sovradimensionate per la termodistruzione di furani e diossine. Generalmente, l'impianto di trattamento dei fumi è provvisto di un filtro a maniche con sistema di iniezione di calce integrato per l'abbattimento delle particelle fisiche più grossolane. Inoltre, può essere coinvolto uno scrubber per migliorare l'abbattimento delle particelle e l'adsorbimento chimico delle ultime tracce di gas acidi (e.g. NO_x). Un'alternativa al tradizionale trattamento di incenerimento è costituita dai processi di ossidazione per via umida, i quali si contraddistinguono per le loro basse emissioni di CO₂ e l'assenza di produzione di CO, NO_x, furani e diossine^d. Di contro, le drastiche condizioni operative che regolano questi trattamenti

hanno impedito lo sviluppo di queste tecnologie. Ad esempio, nel caso in cui il trattamento venga condotto utilizzando acqua super-critica, solvente perfettamente miscibile con ossigeno e in grado di solubilizzare le sostanze organiche, occorre raggiungere pressioni superiori a 220 bar [13]. In fase di pretrattamento, l'attività di fusione su materiali metallici (e.g. leghe di recupero oreficeria) viene condotta allo scopo di creare un prodotto di composizione omogenea per la successiva quantificazione dei PGM soddisfacendo, eventualmente, l'esigenza tecnico-logistica di collettare più lotti in uno unico (Fig. 4, linea d). I forni che vengono coinvolti sono generalmente statici e di piccole dimensioni, a differenza di quanto non avvenga nella successiva fase di recupero, dopo che il ritorno dei PGM al cliente è stato concordato e quindi la titolarità del relativo lotto è passata all'azienda che lo smaltisce. L'ingresso principale di questi trattamenti pirometallurgici è costituito da materiali a basso contenuto di PGM (e.g. prodotti inceneriti) e/o ad alto contenuto di metalli vili. Nella fusione da recupero, i PGM vengono ridotti allo stato metallico in maniera selettiva rispetto ad altri metalli vili a basso potenziale redox, che invece vengono scorificati. In caso di basse concentrazioni di PGM l'utilizzo di collettori (e.g. Cu), la cui natura è in stretta relazione con le tecniche di affinazione che seguono quelle

^cNell'industria farmaceutica, come in quella della chimica fine, i PGM supportati su carbone attivo rappresentano una delle soluzioni più diffuse. Sempre rimanendo in ambito di catalisi eterogenea, i supporti a base di zeolite, silice e allumina, come nel caso dei carboni attivi sono caratterizzati da un'elevata area superficiale e ne rappresentano una valida alternativa.

^dL'emissione di CO₂ è costituita dal solo contributo dell'ossidazione della parte organica del rifiuto senza quello, nettamente superiore, dovuto alla combustione del gas comburente che alimenta la fiamma.



di recupero, costituisce una soluzione diffusa per favorirne il recupero quantitativo. Il semilavorato metallico ottenuto, viene quindi sottoposto a dissoluzione chimica (e.g. acqua regia), eventualmente passando attraverso attività di sgranatura in acqua per ridurre i tempi di lavorazione, cui segue l'attività di recupero dei singoli PGM.

Dopo l'incenerimento, l'alternativa all'approccio pirometallurgico è costituita dai trattamenti di lisciviazione mediante i quali i PGM vengono estratti dalla loro matrice e separati da questa mediante filtrazione. L'approccio opposto a quello della lisciviazione si verifica mediante dissoluzione selettiva della sola matrice mentre i PGM vengono recuperati come residuo per filtrazione in forma metallica oppure ossidata. Nel caso del catalizzatore di Lindlar (Tab. 1), il carbonato di calcio può essere separato mediante semplice dissoluzione con una soluzione diluita di acido solforico, mentre, in presenza di catalizzatori eterogenei a base di γ -allumina, la natura anfotera della matrice permette una sua selettiva dissoluzione sia in ambiente basico che acido.

Terminati i processi di recupero seguono quelli di affinazione i quali, nella maggior parte dei casi, si basano sulla precipitazione ripetuta e selettiva di un derivato insolubile (e.g. K_2PtCl_6). I trattamenti di scambio ionico o di chelazione con resine, l'utilizzo di solventi organici mediante la formazione di sistemi bifasici di ripartizione selettiva e la distillazione di derivati bassobollenti (e.g. RuO_4) rappresentano valide alternative ai processi classici di affinazione. I PGM affinati vengono commercializzati con titoli superiori al 99,95% in varie forme, a seconda della richiesta del cliente che ha conferito il rifiuto. Nel campo della catalisi i PGM sono richiesti sotto forma di spugna metallica la quale, garantendo un elevato rapporto superficie/volume, assicura una veloce dissoluzione chimica, il primo passo per la successiva sintesi di un nuovo catalizzatore.

Conclusioni

Da un punto di vista storico, l'elevato valore economico dei PGM ha favorito, da parte delle aziende dedite al riciclo, una prematura e veloce acquisizione di importanti concetti che rappresentano i pilastri dell'economia circolare. Di contro, l'esigen-

za di una scrupolosa quantificazione del contenuto dei PGM, ne ha frenato potenziali sviluppi condizionando profondamente le scelte tecniche adottate per la corretta gestione del rifiuto, soprattutto in fase di pretrattamento. Infine, altre importanti criticità emergono nella fase di raccolta del rifiuto, soprattutto quando la titolarità del prodotto contenente i PGM esce dall'ambito industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. McDonald, L.B. Hunt, *History of Platinum and its Allied Metals*, Johnson Matthey, London, 1982.
- [2] H. Renner *et al.*, *Platinum Group Metals Compounds*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2002.
- [3] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2018, **2**(5), 3.
- [4] N. Supanchaiyamat *et al.*, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 397.
- [5] S. Brown, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2021, **65**(1), 2.
- [6] <http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm-market-reports/pgm-market-report-may-2020.pdf>.
- [7] P. Nuss *et al.*, *PloS ONE*, 2014, **9**(7), 1.
- [8] T. Bossi *et al.*, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2017, **61**(2), 111.
- [9] I. Ciabatti, *La Chimica e l'Industria*, 2018, **2**(5), 39.
- [10] I. Ciabatti *et al.*, *Chimica Oggi - Chemistry Today*, 2020, **38**(6), 10.
- [11] K. Hagelüken, *Platinum Metals Rev.*, 2012, **56**(1), 29.
- [12] H. Frankland *et al.*, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2017, **61**(3), 183.
- [13] P. Grumett, *Platinum Metals Rev.*, 2003, **47**(4), 163.

Platinum Group Metals Recycling: a Precious Environmental Support

On the basis of their economic values, the recovery of platinum group metals plays a fundamental role in the market of recycling. This article represents a short recycling overview in which the main issues are highlighted.



Luca Campadello
Project and Innovation Manager
ERION Compliance Organization
luca.campadello@erion.it

LA SFIDA DEL RECUPERO DELLE PLASTICHE

Nell'articolo si affronta il tema del recupero della plastica contenuta nei RAEE, processo reso difficoltoso dalla presenza di additivi e ritardanti di fiamma. Viene presentato quindi l'approccio che il progetto di ricerca europeo NONTOX adotta per affrontare questa sfida e che prevede lo sviluppo di tecnologie innovative nell'ambito del riciclo chimico e termochimico.

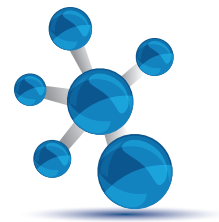


Come sottolineato dai dati messi a disposizione dal **Parlamento Europeo**, i Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE) sono considerati uno dei flussi di rifiuti in più rapida crescita: su scala globale, negli ultimi cinque anni, si è registrato un aumento della generazione di RAEE pari al 21%.

Il report elaborato annualmente dall'Università delle Nazioni Unite e pubblicato con il titolo **Global E-Waste Monitor**, fornisce dettagli aggiuntivi. Secondo questo documento, nel 2019, il mondo ha generato 53,6 Mt di RAEE, corrispondenti a una produzione pro-capite di 7,3 kg/abitante. Dal 2014, anno in cui i RAEE generati sono stati 9,2 Mt, il quantitativo di rifiuti ha continuato a crescere; si stima infatti, che nel 2030 saranno generate 70 Mt di RAEE a livello globale. Il proliferare di RAEE non è omogeneo tra i vari continenti, si concentra principalmente in Asia (24,9 Mt), America (13,1 Mt) ed Europa (12 Mt), mentre quantitativi minori si registrano in Africa (2,9 Mt) e Oceania (0,7 Mt). Nel 2019, solo 9,3 Mt dei RAEE complessivamente generati (corrispondenti al 17,4% del totale) sono state formalmente documen-

tate come raccolte e riciclate: si stima che il flusso non documentato venga esportato o sia smaltito attraverso canali non appropriati (per esempio tramite i sistemi di raccolta dei rifiuti urbani indifferenziati). In Europa, meno del 40% dei RAEE viene correttamente raccolto e riciclato, il quantitativo restante è smaltito nell'indifferenziato.

Il 2019 è stato anche l'anno in cui, in Europa, è stata registrata una domanda complessiva da parte dei trasformatori di materie plastiche pari a 50,7 Mt, di cui più di 3 Mt (corrispondenti al 6,2% del fabbisogno totale europeo) sono state richieste per soddisfare le esigenze del settore elettrico ed elettronico. Secondo quanto registrato dall'associazione europea dei Produttori di Materie Plastiche **Plastics Europe**, a livello globale, la produzione di materie plastiche è in continuo aumento, anche se a un ritmo più lento rispetto a quello degli anni precedenti. Nonostante in Europa il volume complessivo di rifiuti plastici inviati a riciclo dal 2006 a oggi sia raddoppiato, il 25% dei rifiuti plastici post-consumo è ancora inviato a discarica. Nell'Unione Europea, infatti, solo il 32,5% del quantitativo di rifiuti plastici post-consumo raccolti è inviato a riciclo; in molti Paesi, il recupero energetico e la discarica sono ancora la prima o la seconda opzione di trattamento. Questi numeri sono ancora troppo modesti se si considera il piano di azione sviluppato dall'Unione Europea per raggiungere entro il 2050 la neutralità climatica. Le Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (AEE) non solo sono state identificate come uno dei flussi chiave nel **Piano d'Azione dell'Unio-**



ne Europea per l'economia circolare, ma costituiscono anche una fonte rilevante di plastica, che quota circa il 25% in peso dei RAEE.

Lo **studio** condotto dalla società internazionale di consulenza e gestione di progetti di sostenibilità Sofies, restituisce una descrizione accurata della parte plastica dei RAEE, della sua gestione e delle criticità ad essa connesse. Ogni anno in Europa vengono generate circa 2,6 milioni di tonnellate di plastica post-consumo provenienti dai RAEE; circa la metà di tutta la plastica contenuta nei RAEE prodotta in Europa non è documentata dai canali ufficiali di raccolta dei RAEE, ma è lavorata in strutture di riciclo di scarso livello o esportata al di fuori dell'Europa.

La grande sfida legata al recupero delle plastiche dei RAEE si basa su diversi fattori che rendono il trattamento molto complesso e oneroso. Le sfide che i riciclatori devono affrontare per aumentare il quantitativo di plastica post-consumo riciclato e reimpresso nel mercato sono legate alla composizione fortemente eterogenea delle plastiche (presenza di più tipologie di polimeri nel singolo prodotto) e alla presenza di un ampio range di additivi, come - ad esempio - i ritardanti di fiamma, le cariche e gli stabilizzanti che incidono sulle prestazioni delle attività di riciclo. Inoltre, nell'ampio spettro degli additivi utilizzati per conferire certe caratteristiche chimico-fisiche al materiale plastico, vi sono anche additivi vietati nel corso degli anni dalla legislazione a causa della loro pericolosità per l'ambiente e la salute umana. Tra i polimeri utilizzati nella produzione di AEE vi sono comunemente l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), polistirene (PS) e polistirene ad alto impatto, dall'inglese High Impact PolyStyrene (HIPS), polipropilene (PP), policarbonato/acrilonitrile-butadiene-stirene (PC-ABS): tali polimeri costituiscono il 75% in peso di tutta la plastica generata dal trattamento dei RAEE. Il rimanente 25% è composto da vari polimeri, tra cui polivinilcloruro (PVC), poliuretano (PU) e poliammidi (PA). Mediante una combinazione di tecnologie basate sulla differenza di densità, sulla conduttività elettrica o sulla spettrometria a infrarossi, i riciclatori sono in grado di riciclare il 50-60% del materiale in ingresso; la restante parte è inviata a incenerimento (con recupero energetico nella quasi totalità dei casi) e più raramente in discarica. Tra gli additivi vietati vi sono gli ftalati a

basso peso molecolare (diottilftalato - DEHP, benzilbutilftalato - BBP, dibutilftalato - DBP e diisobutilftalato - DIBP usati come plastificanti), metalli pesanti (come il piombo e composti del cadmio usati come stabilizzanti) e alcuni ritardanti di fiamma bromurati (ottabromodifenil etere - octaBDE, decabromodifenilettere - decaBDE, esabromociclododecano - HBCD).

È evidente che il processo di riciclo della plastica proveniente dai RAEE è un'attività estremamente complessa che deve affrontare sia difficoltà tecniche sia economiche e normative. È quindi urgente il bisogno di individuare innovazioni nell'ambito del riciclo in grado di ridurre l'impatto che i polimeri contenuti nei RAEE hanno sull'ecosistema e limitare i rischi per la salute dell'uomo [1].

In questo contesto così complesso è nato il progetto **Removing hazardous substances to increase recycling rates of WEEE, ELV and CDW plastics - NONTOX**. NONTOX è un progetto finanziato dal programma dell'Unione Europea per la Ricerca e l'Innovazione Horizon 2020 e ha come obiettivo quello di identificare soluzioni innovative per aumentare la purezza e la qualità delle materie plastiche recuperate dal riciclo di tre specifici flussi di rifiuti: RAEE, veicoli a fine vita e rifiuti da costruzione e demolizione. Il progetto ha come finalità ultima quella di ridurre la frazione di plastiche riciclate contenente additivi vietati e potenzialmente soggetti a restrizioni o attualmente destinata alla discarica o all'incenerimento, promuovendo lo sviluppo e l'adozione di nuove tecnologie per il riciclo e il recupero di materiali e di energia. Il partenariato di progetto è costituito da enti di ricerca, istituti accademici e attori industriali che operano a livello internazionale. Attualmente, per il recupero dei materiali plastici oggetto delle attività di ricerca condotte dal progetto NONTOX, vengono adottati processi di riciclo meccanico, chimico e termochimico.

Il riciclo meccanico non cambia la struttura base del materiale e consiste nell'effettuare una serie di trattamenti che trasformano la forma e le proprietà macroscopiche della plastica ottenendo un nuovo materiale. Tra i trattamenti vi sono: raccolta, separazione delle varie frazioni di plastiche, lavaggio, macinazione, fusione ed estrusione della plastica [1]. Il processo ha varie limitazioni in quanto ogni

polimero risponde in maniera diversa al processo e i vari contaminanti e additivi che esso può contenere condizionano la qualità del riciclo stesso e del prodotto riciclato finale [2]. Inoltre, il riciclo meccanico può essere impiegato efficacemente principalmente su plastiche quali PET (polietilene tereftalato) e polietileni (polietilene a bassa densità, dall'inglese low-density polyethylene - LDPE, polietilene lineare a bassa densità, dall'inglese linear low-density polyethylene - LLDPE, polietilene ad alta densità, dall'inglese high-density polyethylene - HDPE) che rappresentano tra il 9% e il 37% della plastica annualmente prodotta [3].

Il riciclo chimico consiste in una serie di processi in grado di rompere i legami chimici presenti nel materiale plastico: porta quindi ad ottenere dei monomeri a partire da polimeri, mediante un processo di depolimerizzazione. In questo modo è quindi possibile produrre nuovi polimeri a partire dai monomeri ottenuti.

Tra i processi termochimici vi è la combustione, che prevede l'ossidazione completa dei polimeri in un'atmosfera ricca di ossigeno. In questo modo è possibile bruciare polimeri con un elevato contenuto di additivi o ritardanti di fiamma. Questo processo viene spesso utilizzato per il recupero di energia da residui di frazioni di plastica derivanti dallo smistamento. Un altro processo termochimico è la pirólisi, che può essere condotta sia senza sia con un catalizzatore, necessario se si vuole ridurre il tempo e la temperatura del processo e restringere la distribuzione dei prodotti ottenuti. Il processo consiste nella rottura dei legami della catena polimerica, senza ossidanti, mediante alte temperature (da 350-550 °C fino a 900 °C) e consente di ottenere catene più corte. Questo processo può essere usato per trattare polimeri quali PET, LDPE, HDPE, PP e PS, ottenendo prodotti liquidi o gassosi che necessitano un ulteriore trattamento per essere usati come combustibile [4].

Un altro processo termochimico è la gassificazione, che converte la plastica in gas combustibile, detto syngas, mediante una reazione che avviene ad alte temperature (900-1100 °C). Il processo rompe le catene polimeriche ottenendo catene più semplici e può essere usato per varie applicazioni che hanno come scopo la generazione di energia e la produ-

zione di vettori di energia; come agente gassificante si può usare aria, aria ricca di ossigeno, vapore o diossido di carbonio (CO₂).

Tra le tecnologie emergenti per quanto riguarda il riciclo chimico e fisico vi è la solvolisi, usata per trasformare alcuni polimeri come l'EPS (polistirene espanso sintetizzato) in monomeri, con il supporto di un solvente; si effettua poi una separazione a base solvente durante la quale la plastica è appunto dissolta in un solvente per purificare i polimeri e separarli da additivi e altri contaminanti; si effettua, infine, l'estrazione supercritica mediante fluido (SFE) (si tratta di un'estrazione di componenti indesiderati utilizzando fluidi supercritici e sfruttando le loro caratteristiche tra cui la densità, la viscosità e la diffusività) [5].

Tra i processi di riciclo, si menziona infine l'idropirólisi, che permette di produrre nafta di buona qualità

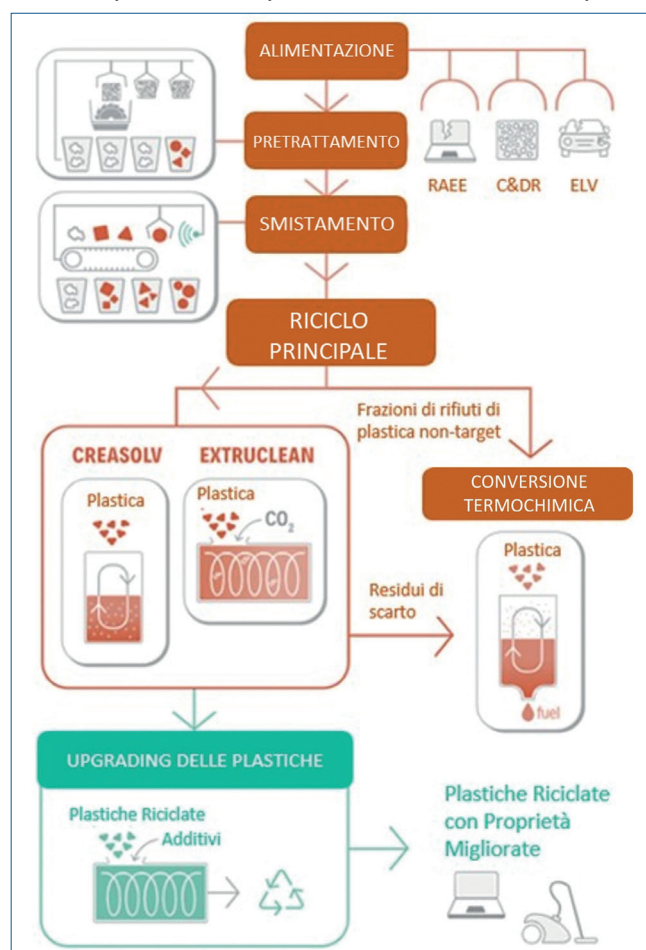


Fig. 1 - NONTOX

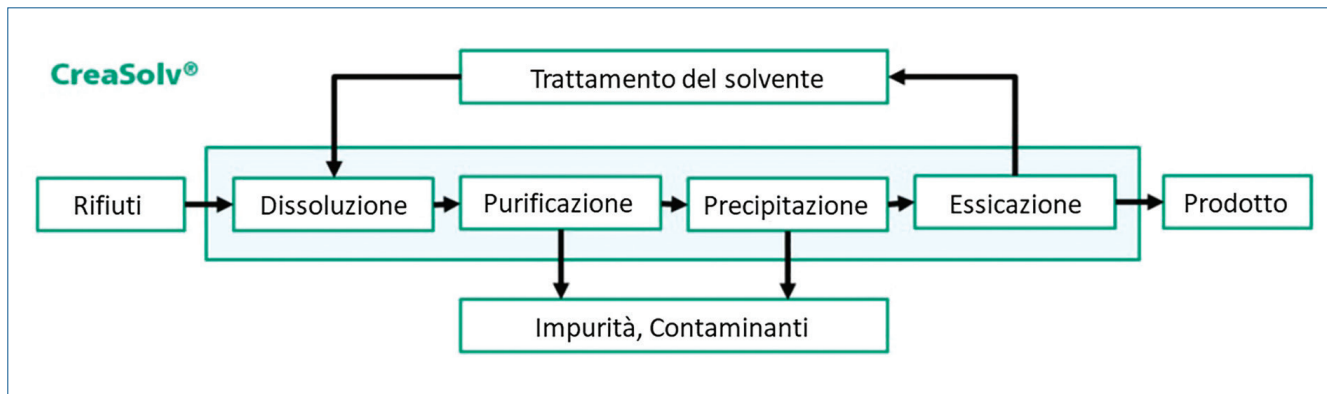
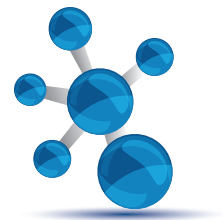


Fig. 2 - CreaSolv

mediante la rottura termica dei legami dei polimeri in un'atmosfera ricca di idrogeno e con l'uso di un catalizzatore [1].

Nell'ambito del progetto NONTOX sono state studiate tecnologie emergenti, come Creasolv®, Extruclean, MODIX, e l'ottimizzazione di processi termochimici, descritti precedentemente, per la gestione dei flussi non valorizzabili e dei sottoprodotti in uscita dagli altri processi. Queste tecnologie sono particolarmente adatte a trattare polimeri quali ABS, HIPS e PP. L'intero processo di trattamento delle plastiche proposto dal progetto NONTOX è rappresentato in Fig. 1.

CreaSolv® (Fig. 2) è un processo sviluppato dal **Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging IVV** ed è una tecnologia, classificata come un processo di dissoluzione con un approccio solvente/anti-solvente, in grado di recuperare polimeri da rifiuti di plastica a base bromo: un solvente è selezionato per dissolvere un polimero, mentre un anti-solvente fa precipitare il polimero per il recupero. Dopo la dissoluzione nel solvente, la

miscela di plastiche viene pulita tramite uno step di filtrazione per separare i materiali di scarto (polimeri non-target, pigmenti e impurità). In seguito, è prevista una fase di precipitazione mediante l'aggiunta di un anti-solvente da cui si ottiene un polimero puro con un contenuto di bromo inferiore allo 0,1% e una soluzione ricca di impurità solubili; tale soluzione è sottoposta a un processo di distillazione per separare le impurità [6], mentre il polimero è sottoposto ad una fase di estrusione finale [7]. La soluzione di solvente/anti-solvente può essere recuperata per essere riutilizzata e i ritardanti di fiamma estratti sono invece sottoposti a processi termochimici o recuperati [4]. Il processo CreaSolv® è stato già testato con successo per l'EPS (polistirene espanso sinterizzato) e XPS (polistirene espanso estruso) contenenti tracce di bromo.

Il processo **Extruclean** (Fig. 3), sviluppato da **AIM-PLAS**, Istituto Tecnologico per le Materie Plastiche spagnolo, è una tecnologia basata sull'estrusione con simultanea attività di decontaminazione tramite CO₂ supercritica, eccellente solvente per composti

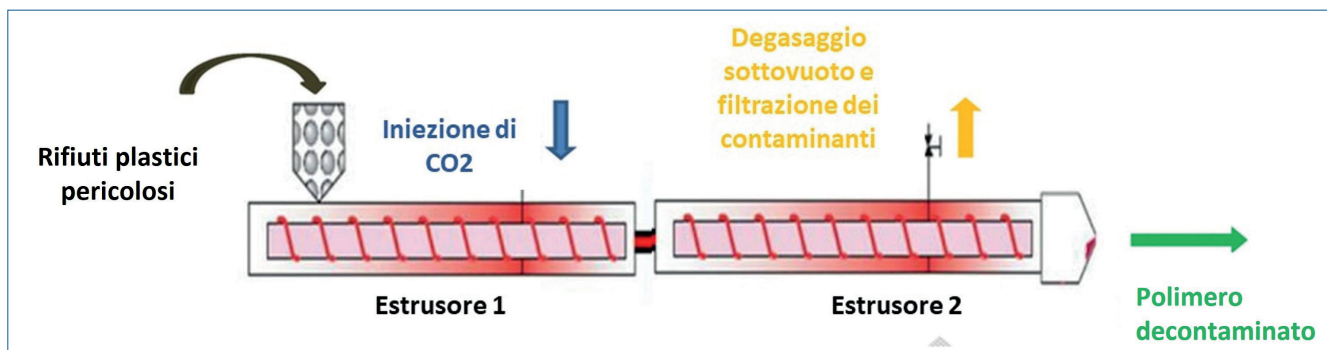


Fig. 3 - Extruclean

polari non organici. La tecnologia è composta da due estrusori connessi in serie. Il primo, dispone di una porta di iniezione del gas per l'iniezione di CO₂. Le condizioni di temperatura e pressione all'interno dell'estrusore mantengono la CO₂ in condizioni supercritiche (sc-CO₂), che consentono la diffusione del gas nella matrice polimerica. La porta di iniezione deve essere posizionata dopo la fusione del polimero all'interno del cilindro. Una volta all'interno, il gas viene diffuso nella fase fusa del polimero. Il secondo estrusore dispone di una porta di degasaggio per la rimozione dei composti volatili, che può essere collegata a un sistema di degasaggio forzato come una pompa per vuoto, e di uno speciale filtro per trattenere i contaminanti tossici diffusi sul gas. Questa tecnica è in grado di rimuovere componenti volatili mediante evaporazione, che assicurata dalla temperatura, e garantisce un buon miscelamento dei polimeri.

Infine, MODIX (Fig. 4) è un miscelatore ad estrusione ideato dal centro finlandese di Ricerca Tecnica VTT. Il processo si basa sull'utilizzo di un estrusore cilindrico con diametro superiore a quello di estrusori con la stessa capacità: tale caratteristica consente di fornire, in ingresso alla macchina, materiale eterogeneo di varie dimensioni, densità e forma. Il

processo può essere sfruttato a monte del riciclo meccanico, fisico e chimico e permette la separazione di composti alogenati. Il processo MODIX non è analizzato in dettaglio in questo articolo, in quanto è ad uno stadio iniziale di sviluppo.

Descritte le tecnologie innovative introdotte dal progetto NONTOX, passiamo ad analizzare l'intero processo di trattamento delle plastiche che il progetto propone e che è mostrato schematicamente in Fig. 1. I processi sopra descritti sono pensati per essere alimentati da flussi di rifiuti contenenti grandi quantità di ritardanti di fiamma insieme a polimeri quali ABS e PS, contenenti anch'essi bromo. I prodotti generati in uscita sono flussi di monomateriali di qualità molto più elevata rispetto a quella dei monomateriali in ingresso. I materiali in ingresso sono quindi principalmente frazioni di plastica pesante (con densità maggiore di 1,1 kg/l) derivanti dal processo di smistamento di diverse plastiche: da RAEE, da veicoli arrivati a fine vita e da rifiuti da costruzione e demolizione. Le frazioni plastiche derivanti dal trattamento dei rifiuti sopra elencati ma con densità minore hanno già valore per il mercato e quindi non è necessario un upgrade delle tecnologie attualmente in uso per il loro recupero.

Il flusso di materiali oggetto delle attività di ricerca portate avanti dal progetto NONTOX è inviato prima

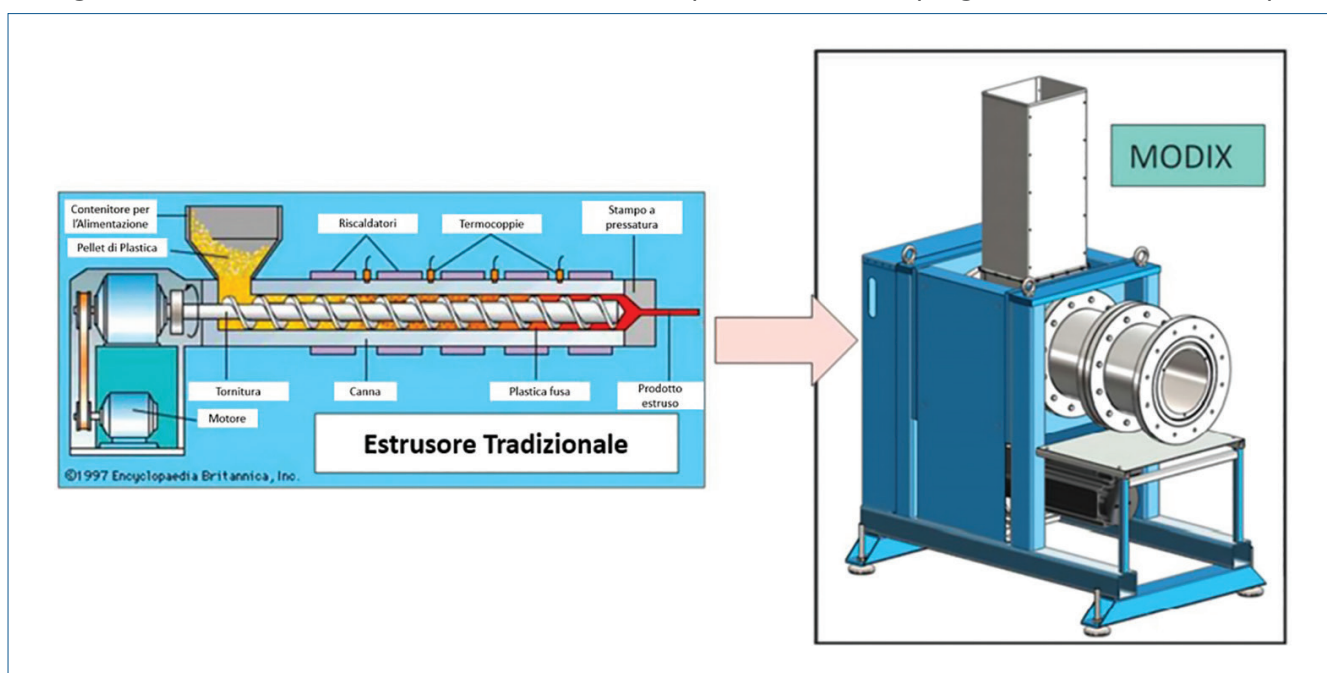
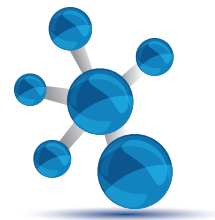


Fig. 4 - MODIX



di tutto ad uno smistatore ottico, al fine di separare gli altri materiali dai polimeri che poi verranno inviati a CreaSolv® (quali ABS, PS, PC). In seguito, il flusso di ABS, PC e PS uscente da CreaSolv® è indirizzato ad una unità di upgrade e poi al processo Extruclean insieme a flussi di monomateriali quali ABS e PS; questo è finalizzato ad abbassare ulteriormente il contenuto di bromo aumentando quindi valore e sicurezza dei polimeri che si vogliono recuperare. A questo punto, i materiali che non sono stati trattati dal selettore ottico, da CreaSolv® e da Extruclean, così come i fanghi e le polveri, sono mandati ad una unità di pirolisi per rimuovere il bromo rimanente e produrre così dell'olio di pirolisi.

Mediante i processi sperimentati da NONTOX è quindi possibile migliorare la qualità delle plastiche in ingresso come rifiuti, convertendole in prodotti utilizzabili per applicazioni in diversi settori, quali produzione di beni di consumo, trasporto, elettronica e costruzione. Dopo una valutazione iniziale del processo e l'analisi dei risultati di alcuni studi preliminari effettuati durante l'attività di ricerca, è possibile dichiarare che il 93% dei materiali derivanti dai RAEE, quelli che attualmente vengono mandati a termovalorizzazione o inviati in discarica, possono, mediante le innovazioni proposte da NONTOX, essere convertiti in nuovi prodotti. A livello europeo questo permetterebbe di produrre 376,2 kt all'anno di polimeri riciclati, olio da pirolisi e carbone. Inoltre, tramite il processo Extruclean, sarebbe possibile produrre 29,7 kt all'anno di polimeri riciclati di alta qualità e contenenti un basso quantitativo di bromo. Sottraendo ai costi operativi variabili (legati quindi al costo delle materie prime, dei prodotti chimici utilizzati e delle utenze) i guadagni (quelli che si ottengono migliorando la qualità del materiale in uscita dal processo di riciclo rispetto alla qualità del materiale in ingresso), si ottiene il potenziale economico del processo proposto da NONTOX, pari a 400 M€/anno a livello europeo. Questo valore è estremamente positivo ed indica che è potenzialmente possibile anche coprire quei costi variabili che non sono stati considerati per mancanza di dati in questa analisi iniziale, così come i costi fissi, cioè quelli legati all'investimento iniziale, al costo del lavoro e al mantenimento. Si specifica che in questa valutazione iniziale, per mancanza di dati, non sono

state considerate la tecnologia MODIX, la pirolisi (è stato considerato solo il costo del catalizzatore) e l'upgrade delle plastiche. Per quanto riguarda Extruclean, è stato considerato solo il costo della CO₂, senza considerare il suo riciclo che ridurrebbe ulteriormente i costi e l'impatto ambientale.

I risultati preliminari ottenuti dal progetto NONTOX indicano quindi che le tecnologie sviluppate sono promettenti sia a livello economico sia in termini di miglioramento della qualità delle plastiche e di riduzione dell'impatto che queste hanno sull'ecosistema, incentivando il loro riciclo e la loro reimmissione in nuovi cicli produttivi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.F. Cardamone, F. Ardolino, U. Arena, *Waste Manag.*, 2021, **126**, 119.
- [2] S.M. Al-Salem *et al.*, *Waste Manag.*, 2009, **10**, 2625.
- [3] J.M. Garcia, M.L. Robertson, *Science*, 2017, **358**, 870.
- [4] I. Vollmer *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15402.
- [5] S. Manjare, K. Dhingra, *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, **2**, 463.
- [6] M. Schlummer, F. Wolff, A. Mäurer, Recovery of PC/ABS from WEEE plastic shred by the CreaSolv® process, 2016, Electronics Goes Green 2016+ (EGG), 1.
- [7] K. Freegard, G. Tan, R. Morton, Develop a Process to Separate Brominated Flame Retardants from WEEE Polymers, 2006, Final Report Waste & Resources Action Programme (WRAP), p. 335.

The Plastic Recycling Challenge

This article addresses the issue of recycling the plastic contained in WEEE flows, a difficult process due to the presence of additives and flame retardants. The approach that the European research project NONTOX adopts to address this challenge, and which involves the development of innovative technologies in the field of chemical and thermochemical recycling, is then presented.



Francesca Pagnanelli, Pietro Altimari, Pier Giorgio Schiavi
 Gruppo di ricerca di Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici
 Dipartimento di Chimica
 Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
francesca.pagnanelli@uniroma1.it

SVILUPPO DI PROCESSO PER BATTERIE LI-IONE A FINE VITA

I processi idrometallurgici sono un'alternativa sostenibile per il trattamento di batterie Li-ione a fine vita come risorsa di materie prime critiche per l'emergente settore manifatturiero europeo delle batterie. In termini di sviluppo di processo, la chiave per lo sfruttamento sostenibile di tali rifiuti è quella di "assecondarne" l'eterogeneità chimica e produrre nuovi materiali ad alto valore.

La diffusione su scala mondiale del mercato dell'elettronica di largo consumo avvenuta negli ultimi vent'anni ha determinato un aumento continuo dell'utilizzo di batterie. I dati Eurostat mostrano che nel 2018 sono state immesse sul mercato europeo circa 200.000 t di batterie portatili. Tale crescita è stata ulteriormente incentivata dalla spinta di settori emergenti quali la mobilità elettrica e i sistemi stazionari di accumulo da associare alla produzione di energia da fonti rinnovabili per natura intermittenti (fotovoltaico ed eolico).

Fra tutte le tipologie di batterie disponibili sul mercato quella che attualmente mostra la maggiore diffusione per applicazioni in veicoli elettrici e sistemi di accumulo è costituita dalle Li-ione: entro il 2025, il mercato globale delle batterie agli ioni di litio per le auto elettriche potrebbe raggiungere i 40-55 miliardi di euro/anno. Il mercato europeo potrebbe crescere da circa 450 milioni di euro/anno (2017) a 3-14 miliardi di euro/anno (2025). Nel lungo termine, il mercato globale può superare i 200 miliardi di euro/anno. Per attingere ad esso, l'Europa dovrebbe espandere ulteriormente la propria base manifatturiera e sostenere la competitività della sua **industria**.

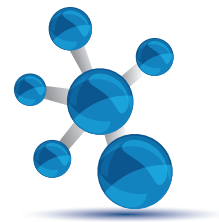
Attualmente i principali produttori di batterie sono Paesi asiatici (Cina, Corea e Giappone) e EU e USA ne sono i principali importatori. La EU sta sviluppando delle strategie di emancipazione dal mercato asiatico con programmi dedicati quali quelli della **European Battery Alliance** che mira a rendere l'Europa un leader mondiale nella produzione sostenibile di batterie.

Un punto critico di questa strategia di sviluppo risiede nell'approvvigionamento delle materie prime che servono alla produzione di batterie.

Se infatti consideriamo i costituenti di una batteria Li-ione questi includono differenti elementi che, al momento, nella EU sono considerati "critici", ovvero fondamentali per lo sviluppo economico dell'EU ma con forti rischi di approvvigionamento in quanto soggetti a monopoli produttivi in Paesi extra EU. Fra questi **elementi critici** nell'ultima lista emanata nel 2020 sono inclusi degli elementi chiave per la produzione di Li-ione ovvero cobalto, litio e grafite.

Dalle considerazioni sopra riportate relative alle prospettive di espansione e alla mancanza di fonti interne di materie prime, emerge chiara la necessità per la EU di sviluppare delle politiche produttive nel comparto batterie che siano fortemente connesse con il riciclo delle stesse. Infatti, le batterie stesse, una volta arrivate a fine vita, diventano una risorsa disponibile sul territorio europeo per la produzione di nuove batterie Li-ione. Si pensi ad esempio che un minerale da cui tipicamente si estrae cobalto presenta un contenuto di metallo pari a 0,01-0,06%, mentre una batteria Li-ione presenta contenuti di questo metallo pari al 12-15% [1].

Si tratta dell'idea di Urban Mining, ovvero dell'insieme di procedure di raccolta differenziata e trattamento con cui è possibile ottenere da rifiuti (batterie a fine vita) delle materie prime definite secondarie da re-introdurre nel circuito produttivo. Lo Urban Mining è una chiara espressione di quella nuova filosofia pro-



duttiva denominata Economia Circolare che propone il passaggio da uno schema produttivo lineare (*take, make and dispose*) a uno schema appunto circolare di trattamento dei rifiuti e re-immissione nella filiera produttiva.

Al fine di favorire politiche di gestione dei rifiuti in grado di garantire il recupero di materie prime secondarie, la Comunità Europea ha emanato una direttiva *ad hoc* per lo smaltimento delle batterie: la **Battery Directive**. In questa normativa si identificano target di raccolta per le batterie portatili e percentuali di riciclo dei processi che i differenti Stati membri devono sviluppare per il trattamento di questi rifiuti. Alla fine del 2020 la Comunità Europea ha emanato una proposta di adeguamento della direttiva denominata **Battery Regulation**, in cui si introducono le batterie Li-ione come classe di batterie per cui sono definiti specifici tassi di riciclo di elementi quali Co, Ni, Cu, Li, e che devono essere prodotte con contenuti minimi di materiali riciclati, evidenziando l'accresciuta sensibilità nei confronti di questa tipologia di batterie e delle materie prime critiche in esse contenute.

In questo panorama si identifica, quindi, tutta una serie di condizioni al contorno favorevoli per il riciclo delle batterie Li-ione: l'EU vuole investire in questo settore per emanciparsi dai produttori stranieri e quindi servono materie prime che possono essere recuperate dalle stesse batterie di cui siamo importatori. Il tutto sotto il cappello di una normativa che incentiva la raccolta differenziata e il riciclo di materie prime critiche dalle batterie litio ione a fine vita.

Nonostante le premesse, la situazione in termini di numeri è ancora lontana dall'essere ottimale. Al momento non sono disponibili dati ufficiali sulle **quantità di batterie Li-ione riciclate**, tuttavia i dati di raccolta mostrano che come media europea solo il 45% delle batterie immesse sul mercato viene raccolto a fine vita (in Italia la percentuale scende al 36%).

Una statistica a livello mondiale mette in evidenza che solo il 10% delle batterie Li-ione immesse sul mercato viene propriamente riciclata e il 90% di questo 10% viene riciclata in Asia e prevalentemente in Cina, dove sono concentrati anche i principali produttori che possono utilizzare le materie prime secondarie ottenute. Sembra valere il paradigma che chi produce, ricicla e quindi, per innescare il percorso virtuoso dell'economia circolare nel comparto batte-

rie europeo, è necessario sviluppare simultaneamente il relativo settore manifatturiero.

Questo è sicuramente un primo passaggio ma probabilmente ulteriori sforzi andranno fatti anche nello sviluppo dei processi di trattamento di batterie a fine vita per garantire che il "corto circuito" dell'economia circolare avvenga veramente, ovvero ciò che è recuperato dai rifiuti possa essere reimmesso nel circuito produttivo.

Questo aspetto apparentemente scontato costituisce, invece, un punto fondamentale anche relativamente alla tipologia di processo da utilizzare per il trattamento delle batterie.

Attualmente per il trattamento di questi rifiuti sono generalmente utilizzati processi definiti pirometallurgici. I processi pirometallurgici sono effettuati ad alte temperature (fino 1500 °C) e consistono in fusione, riduzione e smiscelamento dei metalli in due fasi: una fase ridotta (lega metallica) e una fase ossidata (scoria). I metalli più nobili come il Co e il Ni si concentrano nella fase metallo dando una lega, mentre quelli meno nobili come il Li finiscono nella scoria. Essendo il processo ad alta temperatura tutti i non metalli (come la grafite) sono combustibili e persi. Quindi per vincoli di natura termodinamica, i processi pirometallurgici consentono di recuperare in forma di lega metallica solo i metalli più nobili presenti nelle batterie. Tralasciando tutte le problematiche connesse con gli impatti ambientali di un processo pirometallurgico, si evidenzia un'ulteriore forte criticità per la realizzazione del "corto circuito" di cui sopra fra processi di trattamento di rifiuti e re-immissione di materie prime nella filiera produttiva. Consideriamo ad esempio il cobalto, che è il metallo più costoso con cui si realizzano le batterie Li-ione ad alte prestazioni per l'elettronica. Questo elemento è presente nelle batterie in forma di ossido, mentre il processo pirometallurgico lo recupera come metallo in forma ridotta evidenziando un "nonsense" energetico: nel processo pirometallurgico si spende tanta energia per fondere la carica e ridurre i metalli, ma, nel caso delle batterie, questi metalli devono essere utilizzati in forma ossidata! Come punto di forza i processi pirometallurgici non richiedono pretrattamenti delle batterie che possono quindi essere alimentate anche integre al forno e si basano su tecnologie metallurgiche consolidate che permettono di riciclare i metalli a più alto valore. Attualmente esi-

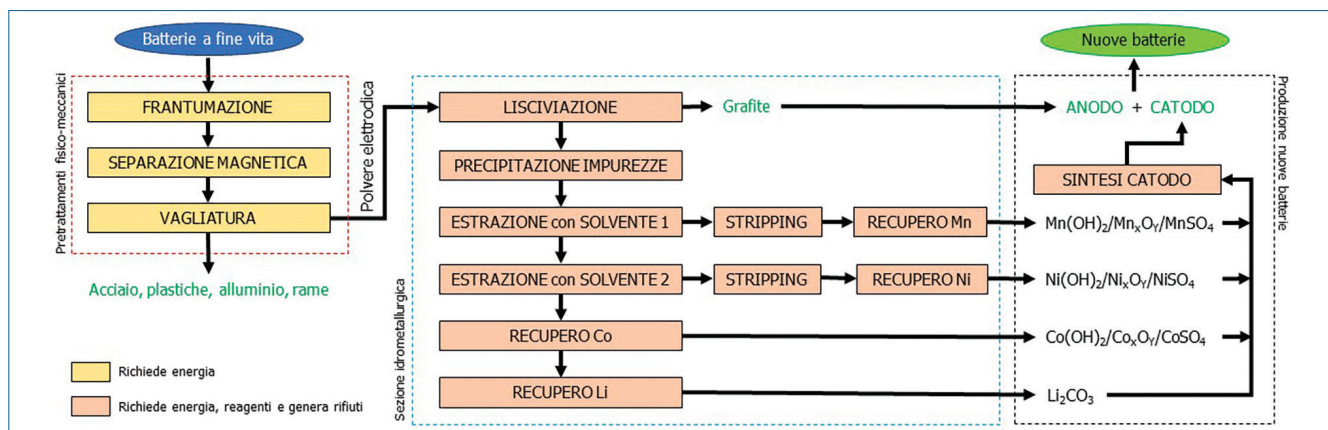


Fig. 1 - Schema a blocchi di un processo idrometallurgico convenzionale per il trattamento di batterie litio ione a fine vita

stano differenti processi pirometallurgici su scala industriale quali ad esempio quello di Umicore [2].

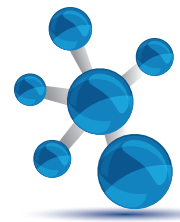
Un approccio alternativo è quello idrometallurgico (ovvero in acqua) in cui a temperature, in genere entro i 100 °C, si dissolvono i metalli dei componenti elettrodici che poi devono essere separati attraverso operazioni tipiche quali precipitazione, estrazione con solvente e cristallizzazione. Questi processi sono in grado di garantire il riciclo di ogni componente della batteria nella forma di sali e ossidi direttamente riutilizzabili per la produzione di nuove batterie [3]. Di contro, i processi idrometallurgici richiedono il pretrattamento delle batterie per separare la polvere elettrodica e lo sviluppo di un sistema articolato di operazioni di purificazione e separazione che si complica quanto più la polvere elettrodica è chimicamente eterogenea. Le operazioni idrometallurgiche consentono però, in linea di principio, di recuperare tutto il valore delle batterie in condizioni operative meno energivore di quelle pirometallurgiche. Ad oggi tuttavia non sono noti impianti industriali di trattamento idrometallurgico di batterie litio ione, perché la complessità del processo ne limita la fattibilità economica anche in relazione ai volumi di raccolta ancora limitati.

L'eterogeneità del materiale da trattare nella sezione idrometallurgica (concentrato di polvere elettrodica) è figlia, da un lato, dell'eterogeneità intrinseca dei materiali catodici utilizzati nelle batterie Li-ione (inizialmente solo ossidi di Co, più recentemente ossidi a stechiometria varia contenenti Co, Ni, Mn e Al) e, dall'altra, del pretrattamento fisico necessario per separare la polvere elettrodica dall'involucro esterno

(in genere acciaio) e dai portacorrente interni (strati di Al e Cu).

Come esempio della complessità che il processo può raggiungere per la separazione di tutti gli elementi presenti in una batteria Li-ione si riporta lo schema a blocchi (Fig. 1) ottimizzato dal gruppo di ricerca di Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici (TSPC) del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Roma La Sapienza [4].

Il processo include il pretrattamento meccanico delle batterie Li-ione (effettuato in impianto pilota) e separazioni fisiche per la separazione della polvere elettrodica dall'involucro esterno in acciaio e dai frammenti grossolani di rame e alluminio. La polvere elettrodica (costituita da materiali elettrodici e impurezze di Fe, Al e Cu) è inviata alla sezione idrometallurgica in cui tutti i metalli contenuti sono disciolti mediante lisciviazione con acidi minerali, mentre la grafite rimane come residuo solido da riciclare per la produzione di nuovi anodi. La liscivia contenente i metalli disciolti è quindi sottoposta a differenti operazioni per la separazione dei metalli provenienti dai materiali elettrodici (Mn, Ni, Co) e dalle impurezze (Fe, Al, Cu). La separazione dei metalli richiede una sequenza di operazioni unitarie quali la precipitazione chimica e l'estrazione con solvente utilizzando differenti estraenti organici. Mediante un circuito ottimizzato è possibile separare i metalli in differenti correnti: Fe, Al e Cu sotto forma di un fango di precipitazione, Mn in soluzione, Co in soluzione, Ni in soluzione e Li e Na insieme in soluzione. Il target primario del processo è il Co, che può essere recuperato come sale o idrossido. In modo analogo è possibile separare il Ni. Na e Li richiedono



una separazione tramite cristallizzazione e successiva precipitazione. Il processo include il recupero del fango metallico e della soluzione di Mn per la produzione di nanoferriti magnetiche utilizzabili come materiale adsorbente per il refining delle stesse acque reflue dell'impianto. Considerando questo schema di processo si possono stimare le apparecchiature necessarie e quindi il costo dell'impianto e dell'energia e dei reattivi necessari al suo funzionamento. L'analisi economica preliminare ha messo in evidenza che un processo di questo tipo non è sostenibile economicamente considerando l'attuale volume di batterie litio ione a fine vita (si stima che in Italia siano raccolte circa 3.000 t/a di Li-ione, considerando l'ultimo dato di batterie portatili immesse sul mercato in Italia pari a 25.000 t, un market share per le batterie litio ione pari al 37% e il tasso di raccolta nazionale pari al 36%).

La conclusione principale di questa esperienza è quindi la necessità di sviluppare processi semplici (ovvero economici) per matrici complesse al fine di garantirne la sostenibilità e quindi la realizzazione in piena scala.

Per attuare questo risultato è necessario un cambio di visione: smettere di pensare che le batterie possano fornire, mediante un processo di riciclo, i sali e gli ossidi utilizzati per la produzione dei materiali elettrodici necessari per fare nuove batterie. Viceversa, bisogna iniziare a pensare alla polvere elettrodica ottenuta dalle batterie a fine vita come qualcosa di cui assecondare la composizione per fare materiali nuovi. Sfruttare quindi la composizione eterogenea per produrre materiali complessi nuovi e ad alto valore aggiunto pronti per il mercato.

In questa ottica, un processo promettente per il riciclo di batterie Li-ione è quello che prevede la sintesi diretta di nuovi materiali catodici a partire dal rifiuto evitando, quindi, tutti i numerosi passaggi di separazione e purificazione necessari per l'ottenimento dei singoli metalli come sali ad elevata purezza. I pretrattamenti meccanici e fisici per la separazione della polvere elettrodica contenente i metalli sono comuni a quelli indicati per il processo idrometallurgico convenzionale. In un nostro recente lavoro [5], la frantumazione è stata eseguita in un mulino criogenico al fine di evitare l'accen-

sione dei solventi organici durante la **frantumazione**. Anche l'estrazione dei metalli tramite lisciviazione e la purificazione della liscivia da rame e ferro possono seguire lo stesso approccio descritto in precedenza. A questo punto la soluzione risultante contenente tutti i metalli target (Co, Ni, Mn) viene impiegata per la sintesi dei precursori utili alla produzione dei materiali catodici. In particolare, la concentrazione dei metalli presenti nella soluzione ottenuta in seguito alla lisciviazione può essere corretta per ottenere la stechiometria desiderata. La soluzione è quindi impiegata per co-precipitazione dei metalli al fine di ottenere il precursore $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$ ($x+y+z=1$). Il materiale catodico a base di ossido misto di Ni, Mn, Co (NMC) è ottenuto in seguito alla reazione allo stato solido ad elevata temperatura tra il precursore e una fonte di litio, in genere Li_2CO_3 . Il materiale catodico così ottenuto può essere utilizzato per assemblare nuovi dispositivi come evidenziato nel **video** proposto dal gruppo di ricerca TSPC nell'ambito delle attività del progetto **LIBAT** (Recycling of primary Lithium Battery by mechanical and hydrometallurgical operations) cofinanziato dalla Comunità Europea nella call LIFE per la dimostrazione di un processo idrometallurgico di trattamento di batterie Li primarie.

In Fig. 2 è riportato lo schema del processo di riciclo proposto da cui si evince la notevole semplificazione rispetto al processo convenzionale riportato in Fig. 1 e che permette di ottenere catodi NMC, attualmente predominanti nel mercato delle batterie litio ione.

Un'ulteriore innovazione del processo sopra riportato ha previsto la sintesi di materiali nanostrutturati per applicazioni in dispositivi di accumulo di energia avanzati. In particolare, sono stati sintetizzati elettrodi

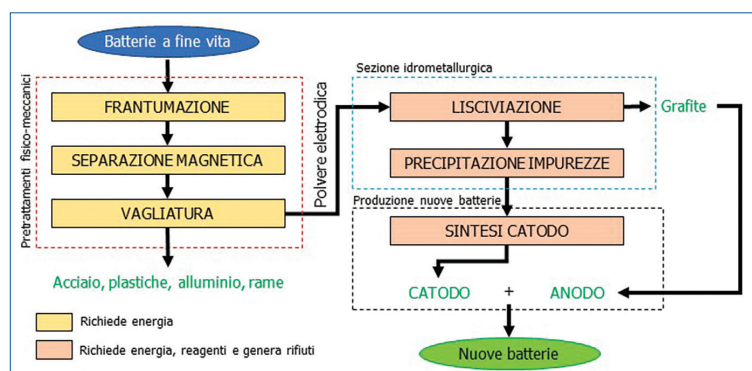


Fig. 2 - Schema a blocchi di un processo idrometallurgico innovativo per il trattamento di batterie litio ione a fine vita

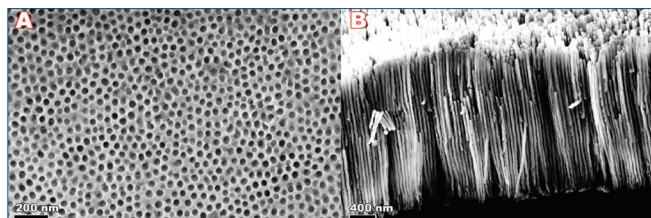


Fig. 3 - (A) Template di ossido di alluminio ottenuto per anodizzazione di alluminio metallico; (B) nanowires ottenuti per elettrodeposizione all'interno dei pori dei template e successiva rimozione selettiva del template

a base di nanowires dei metalli contenuti nelle batterie litio ione a fine vita. La sintesi dei nanowires è stata eseguita tramite una tecnica di elettrodeposizione in template sviluppata dal gruppo di ricerca (Fig. 3). Gli elettrodi ottenuti sono stati testati in dispositivi di accumulo di potenza ovvero super capacitori [6] e come anodi ad elevata capacità specifica per batterie litio ione [7]. Particolare attenzione è stata rivolta all'effetto della contemporanea presenza dei metalli (Co, Ni, Mn) rispetto ad elettrodi ottenuti da soluzioni sintetiche e costituiti dai singoli metalli. È stato notato come la co-presenza di Co e Ni negli elettrodi ottenuti ne migliora le performance elettrochimiche specie quando gli elettrodi sono stati impiegati in supercapacitori.

L'idea di produrre per via diretta materiali nuovi da utilizzare in dispositivi di accumulo è in procinto di passare dal laboratorio alla fase di validazione su scala prototipale nell'ambito di un progetto cofinanziato dalla Comunità Europea nelle call LIFE. Il progetto denominato **DRONE** (Direct pROduction of New Electrode materials from battery recycling) prevede infatti la produzione di nuove batterie utilizzando un processo di frantumazione crio-meccanica di batterie a fine vita a cui segue un processo idrometallurgico con produzione diretta di precursori di materiali elettrodi poi trasformati e assemblati in batterie.

Concludendo, il sistema EU si sta portando verso una "congiuntura astrale" favorevole all'attuazione di nuove strategie economiche sostanzialmente sostenibili. Le spinte economiche per accaparrarsi un mercato in crescita e le politiche di gestione dei rifiuti, tese non solo a limitare l'inquinamento ma anche a salvaguardare le risorse, prevedono traiettorie di sviluppo sostanzialmente coincidenti e al tempo stesso devianti da sistemi convenzionali di riciclo che non valorizzano realmente le risorse necessarie e al contempo conti-

nuano a danneggiare l'ambiente. In attesa della finalizzazione della Battery Regulation, che dovrà risolvere problemi spinosi inerenti l'End of Waste di sistemi complessi quali quelli delle batterie, il nostro lavoro di ricercatori continua per migliorare le proposte di processi e prodotti. Nuovi spunti arrivano da solventi alternativi quali i Deep Eutectic Solvent [8] completamente innocui dal punto di vista ambientale e in grado di estrarre selettivamente i metalli senza ricorrere ad acidi minerali o a riducenti a cui è associato un forte impatto ambientale. Tra questi ultimi vi è, ad esempio, il perossido d'idrogeno, di per sé innocuo in termini di prodotti di reazione, ma la cui produzione richiede molta energia e l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli critici che determinano, in termini di Life Cycle Assessment, un associato impatto negativo sull'ambiente per i processi che lo utilizzano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Pagnanelli, E. Moscardini *et al.*, *Waste Manag.*, 2017, **60**, 706.
- [2] B. Makuza, Q. Tian *et al.*, *J. Power Sources*, 2021, **491**, 229622.
- [3] Y. Yao, M. Zhu *et al.*, *Chem. Eng.*, 2018, **6**, 13611.
- [4] T.A. Atia, G. Elia *et al.*, *J. Energy Chem.*, 2019, **35**, 220.
- [5] P.G. Schiavi, M. Branchi *et al.*, *Chem. Eng. Trans.*, 2021, **86**, 463.
- [6] P.G. Schiavi, P. Altimari *et al.*, *Energy Chem.*, 2021, **58**, 336.
- [7] P.G. Schiavi, L. Farina *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2019, **319**, 481.
- [8] P.G. Schiavi, P. Altimari *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2021, **417**, 129249.

Process Development for End of Life Li-Ion Batteries

Hydrometallurgical processes are a sustainable alternative for the treatment of end of life Li-ion batteries as a resource of critical raw materials for the emerging European battery manufacturing sector. In terms of process development, the key to the sustainable exploitation of such waste is to "support" its chemical heterogeneity and produce new high-value materials.



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT



PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI PROTOTIPI PER IL TRATTAMENTO DI RIFIUTI TECNOLOGICI

Un tema chiave ed estremamente attuale per lo sviluppo tecnologico sostenibile è quello del riciclo. La società Eco Recycling lavora nel settore del trattamento dei rifiuti tecnologici. In particolare, si occupa della progettazione e dello sviluppo di impianti in scala prototipo, pilota ed industriale. Due sono le applicazioni tecnologiche che qui verranno descritte: il riciclo dei pannelli fotovoltaici e delle batterie primarie al litio a fine vita.

Introduzione

Il mondo di oggi sta affrontando diverse sfide, tra queste emerge quella del riciclo, una sfida ambientalmente e tecnologicamente significativa: è di questo che la società Eco Recycling si occupa.

La Eco Recycling è nata nel 2008 quando il suo visionario fondatore, oggi presidente e pioniere di tutte le avventure e le sfide della Società, ha pensato che l'ingegneria chimica applicata al settore del riciclaggio dei rifiuti elettronici e degli scarti delle lavorazioni minerarie sarebbe stato il futuro, il tutto quando ancora economia circolare e green economy erano temi acerbi.

I primi progetti della Società sono stati piccoli come del resto lo era il suo esiguo team di lavoro oggi fulcro della Eco Recycling [1]. Attualmente, a meno di 15 anni dalla sua nascita, le cose sono significativamente cambiate: numerosi sono i progetti attivi e, con i suoi 10 dipendenti, la Eco Recycling si è affacciata nel panorama internazionale, ritagliandosi un ruolo importante nel settore del trasferimento tecnologico e, in particolare, per quanto riguarda la progettazione e la realizzazione di impianti prototipi, pilota ed industriali.

La carenza di risorse primarie spinge verso l'approvvigionamento di materie prime da risorse se-

condarie ma la strada è lunga da percorrere soprattutto perché i limiti normativi sono stringenti ed è difficile, se non impossibile, reimmettere sul mercato prodotti derivanti da un processo di riciclaggio. Il problema va affrontato per gradi, la strategia odierna è quella di impiegare i materiali ottenuti dai processi di riciclaggio nel medesimo ciclo produttivo dai quali provengono.

Due tra le tematiche maggiormente sviluppate dalla Eco Recycling, che ne ha curato principalmente gli aspetti ingegneristici legati agli impianti associati ai processi sono il riciclaggio dei pannelli fotovoltaici a fine vita (Progetto Photolife [2]) e delle batterie a base litio (Progetto Libat [3]).

Lo sviluppo di processo in scala di laboratorio riguardante il trattamento dei pannelli fotovoltaici è stato svolto dal centro di ricerca interuniversitario High Tech Recycling, mentre quello inerente le batterie a fine vita dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza", gruppo di Teoria dello sviluppo dei processi chimici.

Per entrambi questi processi si è puntato all'impiego di tecnologie semplici ma al tempo stesso realizzate su misura con caratteristiche tecniche dedicate per rendere maggiormente efficienti le rese del processo e minimizzare scarti e consumi

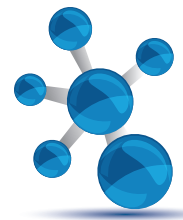


Fig. 1 - Pannelli fotovoltaici a fine vita

energetici. La Comunità Europea è stata un grande sponsor di queste iniziative, co-finanziando i progetti che hanno aiutato la Eco Recycling nello sviluppo del suo consolidato know-how in questi due settori di punta.

Progetto Photolife

Durante il progetto Photolife [2] è stato definito un processo efficiente per il trattamento dei moduli fotovoltaici a fine vita (Fig. 1); questo processo è in grado di valorizzare il rifiuto ed ottenere componenti reimpiegabili in diversi mercati di riferimento. È stato inoltre progettato e realizzato un prototipo per la sperimentazione di questo processo di trattamento innovativo.

Il prototipo

Il prototipo costruito nel progetto Photolife ha una potenzialità massima di 200 t/anno di pannelli trattati e permette di processare moduli di diversa tipologia. L'intero impianto è installato presso la sede operativa della Eco Recycling a Civita Castellana (VT).

L'impianto è stato costruito all'interno di due container, uno per la sezione di pretrattamento meccanico e l'altro per la sezione di trattamento fisico. L'unica operazione manuale svolta consiste nel disassemblaggio dei pannelli; in questa fase il pannello subisce una rimozione della cornice di alluminio (10% del peso totale del pannello) e della *junction box* e cavi posti sul retro, qualora presenti.

Sezione di trattamento meccanico

Trituratore: in seguito a varie campagne sperimentali volte all'ottimizzazione della distribuzione granulometrica del frantumato, è stato progettato e realizzato uno specifico trituratore alimentato con pannelli precedentemente sezionati, collocato nella sezione di trattamento meccanico (Fig. 2).

Vaglio e Coclea: i setacci vengono alimentati con il campione in uscita dal frantumatore e consistono in due vibrovagli posti in serie ed equipaggiati con griglie di apertura specifica. Il trasporto del solido da vagliare avviene tramite una coclea e l'operazione di setacciatura consente di separare tre frazioni distinte: una frazione grossolana, una fine ed una finissima da inviare a trattamenti a valle differenti.



Fig. 2 - Sezione trattamento meccanico



Fig. 3 - Reattore trattamento fisico

Sezione di trattamento fisico

La sezione di trattamento fisico è costituita da due aree separate: la prima, in cui sono installati il quadro elettrico e pneumatico ed il circuito di servizio dell'acqua di riscaldamento per il reattore; la seconda dove, invece, è ubicato il reattore insieme ai serbatoi di stoccaggio dei reagenti e al sistema di filtrazione a carboni attivi. Il reattore (Fig. 3) è impiegato per il distacco e la separazione del vetro dalla frazione polimerica: la frazione grossolana in uscita dal vaglio, viene inviata al reattore incamiciato ed agitato dove avviene il distacco del vetro dalla frazione polimerica attraverso l'impiego di un apposito reagente. Il reattore è dotato di dispositivi di misura della temperatura e della pressione che consentono un monitoraggio di tali parametri operativi.

La sezione di trattamento fisico comprende anche un parco serbatoi dei reagenti per la fase di distacco dell'etilene vinile acetato (EVA) dal vetro, una caldaia per produrre l'acqua di riscaldamento

da inviare alla camicia esterna del reattore ed il sistema di ventilazione forzata con un filtro a carboni attivi per condizionare in modo idoneo la camera operativa. La linea del reattore è, inoltre, provvista di un filtro a cestello per intercettare eventuali particelle solide trascinate dal reagente prima di essere reimpresso nel suo serbatoio di recupero e relative pompe, per i fluidi di processo trattati.

Risultati

Lo scopo del progetto Photolife è il recupero dei diversi componenti dei pannelli fotovoltaici in modo tale da rispettare le percentuali imposte dalla direttiva vigente. Nel corso del progetto sono state condotte diverse campagne sperimentali sul prototipo mirate all'ottimizzazione delle condizioni di processo; i risultati ottenuti come percentuali di recupero dei vari componenti, sono i seguenti:

- il 66% in peso del pannello recuperato come vetro;
- il 10% in peso del pannello come alluminio;
- il 6,5% in peso del pannello come frazione vetro-sa finissima;
- il 12% in peso come frazione polimerica (EVA + tedlar).

Il prototipo è stato implementato con un dispositivo per la selezione ottica in grado di distinguere i contaminanti dai frammenti di vetro. Il vetro così prodotto è adatto agli standard di mercato per i pannelli fotovoltaici. Nella Fig. 4 si riporta il risultato di un test di selezione eseguito su impianto pilota.

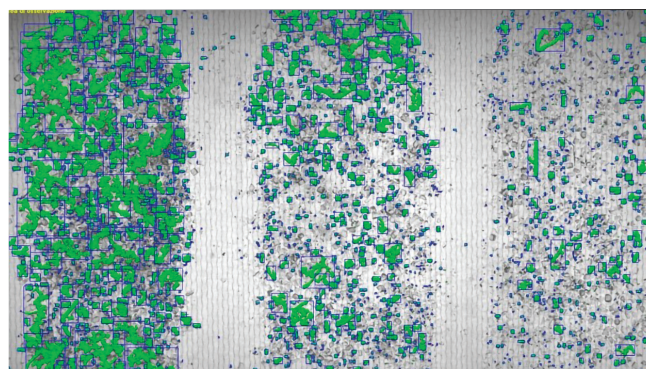
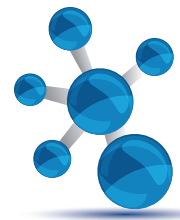


Fig. 4 - Riconoscimento ottico su frammenti di vetro

Progetto Life LiBat

Durante il progetto Life LiBat [3] è stato dimostrato in scala pilota un processo innovativo per il trattamento di batterie primarie al litio (Fig. 5), una tipolo-



gia particolarmente complessa da trattare. La tecnologia sviluppata integra un pretrattamento meccanico con un trattamento idrometallurgico per il recupero di acciaio, litio e manganese. In accordo con la Direttiva UE 2006/66/CE, è stata raggiunta una percentuale di riciclo maggiore del 50%. Rispetto alle tecnologie di riciclaggio alternative, il processo LiBat consente di recuperare i prodotti di litio e manganese. Oltre alla capofila Eco Recycling, i partner di questo progetto sono stati la SEVal ed il Dipartimento di Chimica dell'Università la Sapienza di Roma.

Il prototipo

L'impianto pilota, progettato dalla Eco Recycling, è stato installato presso la sede operativa della SEVal dello stabilimento di Colico (LC).

L'impianto è suddiviso in due sezioni, una per il trattamento criomeccanico (Fig. 6) delle batterie e l'altra per il recupero per via chimica di litio e manganese (Fig. 7).

Sezione di trattamento meccanico

Un pretrattamento criogenico permette di stabilizzare le batterie e consentire la macinazione sicura nel mulino. Attraverso sistemi di separazione di-

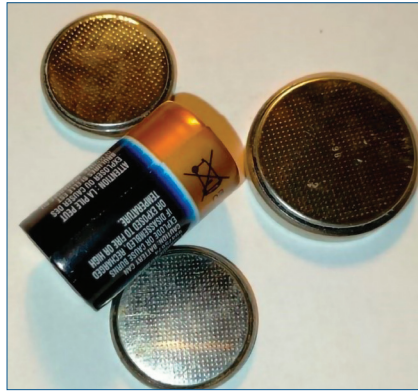


Fig. 5 - Batterie Li(0)/MnO₂

mensionale e magnetica il materiale viene suddiviso in tre frazioni: acciaio, carta/plastica e polvere elettrodica (Fig. 8). Le frazioni separate vengono convogliate in tre diversi reattori di neutralizzazione, dove viene estratto il litio, e le frazioni recuperate vengono rese sicure da manipolare. La polvere elettrodica neutralizzata viene alimentata alla sezione di lisciviazione per il recupero del manganese. La soluzione ricca di litio viene

invece alimentata al reattore di recupero del litio.

Camera di pretrattamento: le batterie Li(0) contengono solventi organici infiammabili e litio metallico, che è molto reattivo all'aria e all'acqua. L'unità di pretrattamento può stabilizzare termicamente le batterie ed effettuare la successiva macinazione in sicurezza.

Mulino: le batterie Li(0)/MnO₂ pretrattate vengono frantumate per consentire il rilascio della polvere elettrodica contenuta all'interno dell'involucro in acciaio, anch'esso recuperato. Le batterie macinate sono convogliate su un vibrovaglio.

Vibrovaglio e separatore magnetico: la frazione magnetica (acciaio) viene separata da un separatore magnetico, mentre il materiale rimanente viene diviso dal vibrovaglio in due frazioni a seconda della granulometria: polvere elettrodica e non magne-



Fig. 6 - Impianto prototipo LiBat: sezione meccanica



Fig. 7 - Impianto prototipo LiBat: sezione idrometallurgica



Fig. 8 - Frazioni recuperate da sx: polvere elettrodica, acciaio, carta e plastica; distribuzione delle frazioni

tico grossolano (carta e plastica). Tutte le frazioni contengono litio e vengono convogliate automaticamente ai tre rispettivi reattori di neutralizzazione (Fig. 6).

Reattori di neutralizzazione: i tre reattori sono dotati di speciali sistemi di recupero delle frazioni solide e sono precaricati con acqua per far reagire in ambiente controllato il litio contenuto nelle frazioni solide alimentate ai reattori. I solidi e le soluzioni sono recuperati aprendo il portello superiore dei reattori.

Sezione idrometallurgica

La polvere elettrodica neutralizzata viene trattata nel reattore di lisciviazione per solubilizzare il biossido di manganese. Le impurità come carbone e ferro vengono successivamente rimosse mediante filtrazione. Il manganese viene recuperato per precipitazione e filtrazione tramite filtropressa (Fig. 7). La soluzione di litio ottenuta dai reattori di neutralizzazione permette la precipitazione e il recupero del sale di litio, filtrato anch'esso tramite filtropressa.

La soluzione prodotta nelle vasche di neutralizzazione è ricca di litio e viene inviata al relativo reattore di precipitazione, dove il litio è recuperato per reazione con un opportuno agente chimico.

Reattore di lisciviazione e reattore di recupero del manganese: la polvere elettrodica neutralizzata, prodotta dalla sezione meccanica, è inviata alla sezione idrometallurgica dove il manganese in essa contenuto è solubilizzato per attacco acido. Dopo uno step di rimozione delle impurezze il manganese è precipitato con un opportuno agente chimico e recuperato.

Filtro per rimozione impurezze: la polvere elettrodica, oltre al manganese, contiene altri composti, quali ferro e carbone, che vengono rimossi selettivamente e filtrati per ottenere una soluzione purificata di manganese.

Filtropresse: la sezione idrometallurgica è dotata di

due filtropresse connesse al reattore uno, per la filtrazione del litio, e al reattore tre, per la filtrazione del manganese.

Impianto di abbattimento: l'impianto LiBat è equipaggiato con un sistema di abbattimento connesso alla sezione meccanica e a quella idrometallurgica. È composto da un filtro a maniche per l'abbattimento delle polveri derivanti dalla macinazione, uno scrubber per l'eliminazione dei vapori acidi generati dal *leaching* e da un'unità di carboni attivi per l'adsorbimento dei solventi organici liberati dalle batterie.

Risultati della campagna dimostrativa

La dimostrazione è stata conclusa con successo trattando circa 9.000 kg di batterie Li(O)/MnO₂ e producendo circa 200 kg di carbonato di litio ad elevata purezza (99,8%) e 600 kg di idrossido di manganese puro al 97,7% (Fig. 9 e 10).

Tutto questo ha permesso di convalidare il processo di laboratorio determinandone le rese.

La resa di riciclo complessiva del processo è del 65%, mentre la resa di recupero, che include anche la frazione di carta e plastica che può essere valorizzata termicamente, è del 70%.

Un impianto di questo tipo offre la possibilità di trattare anche le batterie agli ioni di litio, che sono il tipo di batterie ricaricabili portatili più diffuse sul mercato. Questo consente di recuperare anche una preziosa miscela di sali di nichel, cobalto e manganese, nonché grafite di purezza tale da essere reimpiegata per la produzione di nuove batterie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://ecorecycling.eu/>
 - [2] <http://www.photolifeproject.eu/>
 - [3] <http://www.lifelibat.eu/>
- Riciclo delle batterie al litio,*



Fig. 9 - Idrossido di manganese recuperato



Fig. 10 - Carbonato di litio recuperato

pubblicazioni relative al progetto Life LiBat:

- L. Baldassari *et al.*, Proc. of Going Green - Care Innovation 2018, Vienna, Vienna: Care Electronics, ISBN: 978-3-200-05942-9 (available as proceeding of the conference: 28 November 2018).
- P.G. Schiavi *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2019, **319**, 481.
- L. Baldassari *et al.*, Proc. of the XI International Scientific Seminar "Structure, properties and composition of concrete", Rivne (UA), 2020, **38**, 300.
- P.G. Schiavi *et al.*, *Energies*, 2020, **13**, 4004.
- P.G. Schiavi *et al.*, *Energies*, 2020, **13**, 4546.

Riciclo dei pannelli fotovoltaici,

pubblicazioni relative al progetto Photolife:

- F. Pagnanelli *et al.*, *J. Environ. Management*, 2019, **248**, 109313.
- F. Pagnanelli *et al.*, *Waste Management*, 2017, **59**, 422.
- F. Pagnanelli *et al.*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C*, 2016, **125**, 221.

Proceedings:

- "First outcomes from Photolife Project: Process and automated pilot plant for simultaneous and integral recycling of different kinds of photovoltaic panels", F. Pagnanelli *et al.*, Proc. of the Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition (SIPS 2015), 4-9 October

2015, Antalya (TUR), vol. 11: Recycling & Environmental, pp. 67-80 (sips 15 7 48 FS), F. Kongoli, T. Havlik, F. Pagnanelli (Eds.), Publisher: Flogen Stars Outreach, December 2015, ISBN 978-1-987820-34-8 (CD), Metals and Materials Processing in a Clean Environment Series: ISSN 2291 1227 (CD).

- "Physical and chemical treatment of end of life Si-based and CdTe photovoltaic panels", F. Pagnanelli *et al.*, Proc. of the Shechtman International Symposium, 06-10 November 2016, Sustainable Industrial Processing Summit, vol. 10 (Battery, Recycling, Environmental, Mining), pp. 57-66, ISBN 978-1-987820-54-6, ISSN 2291-1227, F. Kongoli (Ed.).

Design and Construction of Prototypes for the Treatment of Technological Waste

A key and extremely current issue for a sustainable technological development is recycling. The Eco Recycling company deals with experimentation in the technological waste recycling sector. In particular, the design and development of prototype, pilot-scale and full-scale plants. There are two technological applications that will be described here: the recycling of photovoltaic panels and recycling of primary lithium batteries at the end of their life.



MATERIALI POLIMERICI DAL DIOSSIDO DI CARBONIO

Il CO₂ è uno dei maggiori rifiuti delle attività quotidiane dell'uomo che contribuisce in larga misura al riscaldamento globale. Questa molecola può essere trasformata da problema a risorsa, essendo una fonte di carbonio economica, non tossica e ininfiammabile largamente disponibile, da cui è possibile produrre materiali polimerici con un ampio spettro di proprietà e applicazioni.

È ormai largamente accettato che l'accumulo del diossido di carbonio (CO₂) nell'atmosfera rappresenta uno dei principali fattori responsabili dell'effetto serra che causa un aumento della temperatura terrestre. Le emissioni di CO₂ dovute ai combustibili fossili hanno portato la concentrazione media di questo gas da valori compresi tra 172 e 300 ppm prima della rivoluzione industriale ai valori attuali che superano le 400 ppm. Parallelamente a tecnologie che puntano a ridurre le emissioni di CO₂ attraverso l'uso di fonti energetiche rinnovabili, una strategia volta a catturare il gas emesso da impianti industriali e riutilizzarlo per la produzione di prodotti chimici, carburanti e materiali polimerici sembra poter contribuire in maniera significativa alla risoluzione del problema. Questa strategia che prende il nome di CCU (Carbon Capture Utilization) è stata oggetto di un crescente interesse negli ultimi anni per l'ampia varietà di prodotti potenzialmente ottenibili a partire da CO₂ come materia prima [1].

L'utilizzo del CO₂, inoltre, presenta chiari vantaggi rispetto ad altre molecole C1 come il fosgene (COCl₂) e il monossido di carbonio (CO), in termini di minore tossicità e facilità di immagazzinamento.

Il problema principale nella conversione del CO₂ risiede non solo nella stabilità termodinamica, che risulta evidente comparando la sua energia libera di formazione con quella di altri composti (Fig. 1), ma anche nell'inerzia cinetica che rende indispensabile l'uso di catalizzatori per la sua trasformazione in altre molecole.

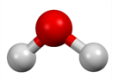
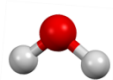
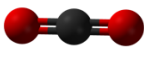

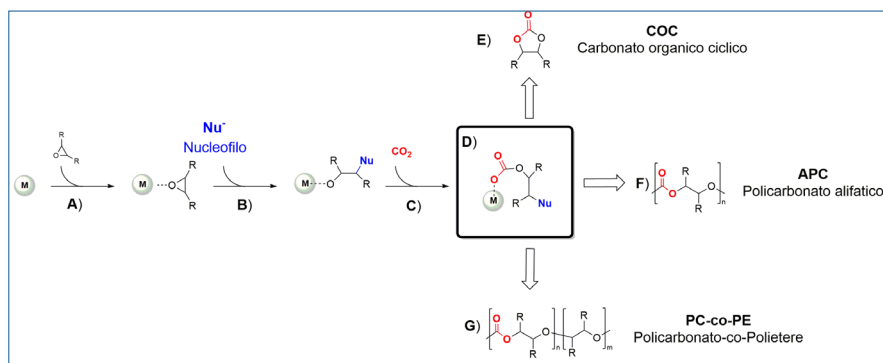
Composto	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
 H ₂ O (g)	-228.61
 H ₂ O (l)	-237.19
 CO ₂	-394.38
 CH ₄	-50.79

Fig. 1 - Energie libere di formazione molari standard (ΔG_f°) di alcune molecole a 25 °C

L'energia necessaria per la reazione può essere fornita termicamente, per via elettrochimica o fotocchimica o semplicemente usando delle molecole altamente reattive come H₂, epossidi, alcheni, alchini. Nello specifico le reazioni che non prevedono una riduzione formale dello stato di ossidazione del CO₂ possono avvenire in condizioni non particolarmente drastiche usando quest'ultimo tipo di reagenti.

La reazione di accoppiamento tra il CO₂ e gli epossidi può dare luogo a due prodotti: i carbonati ciclici e i policarbonati. Il meccanismo per la formazione



Schema 1 - Reazione di accoppiamento tra il CO₂ e gli epossidi e i possibili prodotti

dei due prodotti è riportato nello Schema 1 ed è generalmente catalizzato dalla combinazione di un complesso metallico e da un nucleofilo esterno solitamente presente come sale di ammonio [2].

Tale meccanismo prevede la coordinazione dell'eossido al centro metallico (A), seguito dall'apertura dell'anello epossidico ad opera del nucleofilo (B) con la formazione del legame metallo-alcossido (C) in cui la successiva inserzione del CO₂ genera un intermedio avente un legame metallo-carbonato (D). Questo intermedio può dare una reazione di chiusura d'anello intramolecolare fornendo il carbonato ciclico (E) oppure l'inserzione alternata di CO₂/eossido con la produzione del policarbonato (F). Poiché si può verificare l'inserzione consecutiva di due unità epossidiche, è possibile ottenere nel polimero finale anche delle sequenze polieteree (G).

Sia i carbonati ciclici che i policarbonati possiedono numerose potenziali applicazioni. I primi possono essere usati come solventi polari non-protici o come elettroliti nelle batterie a ioni-litio, mentre i secondi possono essere considerati interessanti materiali polimerici con buone proprietà di biodegradabilità a seconda dell'eossido impiegato come co-monomero [3]. Se la polimerizzazione avviene in presenza di un polialcool come iniziatore, tipicamente il polietilenglicole, il prodotto finale è un polietercarbonato poliolo che può essere ulteriormente trasformato in poliuretano. Questa tecnologia è stata implementata dalla Covestro per la sintesi di poliuretani a partire dal CO₂, con un evidente vantaggio in termini di *carbon footprint* di tutto il processo di produzione rispetto al processo tradizionale [4].

Più in generale, la sintesi di polimeri a partire dal diossido di carbonio rappresenta una strategia di

sequestro del CO₂ più efficace rispetto alla sintesi di molecole a bassa massa molecolare, considerando la durata della vita media dei manufatti polimerici. Si registra quindi negli ultimi anni un crescente interesse da parte dell'industria chimica e del mondo accademico alla sintesi di polimeri da CO₂ come co-monomero. Inoltre, l'ampia gamma di polimeri ottenibili da questa materia prima consente di

produrre materiali con un vasto spettro di proprietà chimico-fisiche, pertanto adatti ai più svariati campi di impiego.

Policarbonati alifatici

I policarbonati (PCs) appartengono alla grande famiglia dei tecnopolimeri, materiali principalmente termoplastici dotati di elevate proprietà fisico-mecchaniche in grado, pertanto, di sostituire i metalli in tantissime applicazioni. I PCs presentano nella loro struttura l'unità ripetitiva $-(OCO_2R)-$ e possono essere considerati poliesteri lineari dell'acido carbonico con composti diidrossilici alifatici o aromatici.

I PCs aromatici per l'elevata resistenza agli urti, rigidità, tenacità, leggerezza, buona resistenza termica, stabilità dimensionale, trasparenza e proprietà ritardanti di fiamma trovano largo impiego nel settore automobilistico, nei dispositivi elettronici e nell'edilizia. Le peggiori proprietà meccaniche dei PCs alifatici limitano molto il loro uso a imballaggi, leganti per ceramiche e ingredienti nelle formulazioni delle schiume poliuretaniche. Tali svantaggi sono però ampiamente compensati dalle loro caratteristiche di biodegradabilità e biocompatibilità che li rendono estremamente attraenti per il campo biomedico [5]. Industrialmente questi materiali sono preparati su grande scala per policondensazione del bisfenolo A (BPA) e il fosgene (Fig. 2). Data l'elevata tossicità del fosgene è stata anche sviluppata una via sintetica alternativa che prevede la policondensazione del BPA con un carbonato organico, come il difenilcarbonato (DPC) [6].

I policarbonati alifatici si possono ottenere dal CO₂ attraverso diverse vie sintetiche, quella concettualmente più semplice è la copolimerizzazione con gli

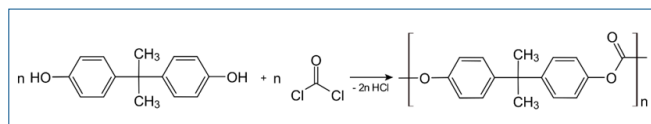
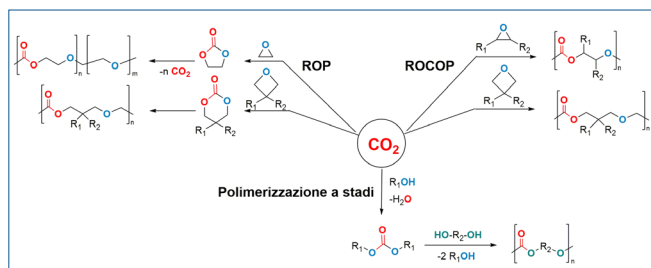


Fig. 2 - Sintesi industriale di policarbonati da bisfenolo A (BPA) e fosgene

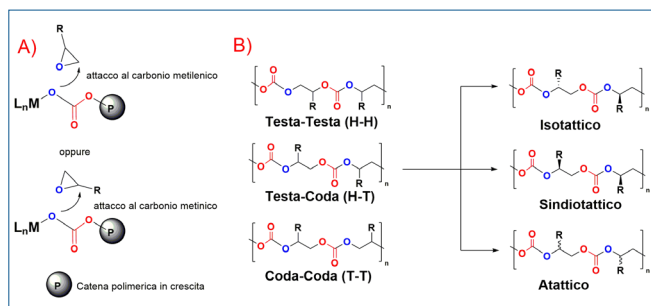


Schema 2 - Possibili vie sintetiche per la sintesi dei policarbonati alifatici da CO₂

epossidi o gli ossietani (ROCOP), ma è possibile produrli anche per polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) di carbonati ciclici a 5 o 6 termini da eteri ciclici a 3 o 4 termini (Schema 2). Altre possibili sintesi prevedono la polimerizzazione a stadi di monomeri ottenuti dai dioli e CO₂ come i dicarbonati lineari organici.

La strategia senza dubbio più indagata e che presenta i maggiori vantaggi in termini di *atom economy* e controllo delle masse molecolari è la ROCOP del CO₂ con gli epossidi. I policarbonati più studiati sono quelli che si ottengono per copolimerizzazione del CO₂ con il propilenossido (PO) e il cicloeseneossido (CHO).

Le proprietà finali del polimero non sono solo influenzate dal tipo di epossido presente in alimentazione ma, per gli epossidi terminali come il PO, anche dalla regiochimica di inserzione. L'inserzione dell'epossido nel legame metallo-carbonato può



Schema 3 - (A) Regiochimica d'inserzione nell'apertura dell'anello epossidico; (B) possibili strutture delle differenti sequenze lungo la catena di un policarbonato e relative tatticità

avvenire su tutti e due i legami C-O (Schema 3, parte A) portando, quindi, alla formazione di sequenze polimeriche con diversa regioregolarità. Se, infatti, l'inserzione avviene sempre sullo stesso legame C-O si ha un polimero regioregolare con un ripetersi di sequenze testa-coda (H-T), mentre nel caso di polimeri regioirregolari saranno presenti sequenze testa-testa (H-H) e coda-coda (T-T) (Schema 3, parte B). La regioregolarità della polimerizzazione dipende dal tipo di catalizzatore, co-catalizzatore e dalle condizioni di reazione.

Oltre alla regiochimica, come per le poliolefine tipo il polipropilene, possiamo ottenere, nel caso dei polimeri regioregolari, policarbonati stereoregolari a seconda della configurazione assoluta dei carboni metinici lungo la catena polimerica. Il polipropilencarbonato può essere, ad esempio, atattico, isotattico e sindiotattico [7, 8].

Nel caso di monomeri simmetrici come il CHO è possibile ottenere un polimero stereoregolare utilizzando un opportuno catalizzatore chirale che causa l'inversione di configurazione di uno dei due carboni asimmetrici.

I sistemi catalitici più attivi per questo tipo di reazione sono quelli basati su complessi di Zn e Co, anche se sono noti esempi di catalizzatori con altri metalli di transizione come il Cr e il Fe.

I catalizzatori, a base di complessi β-diiminati di Zn, sviluppati da Coates (Fig. 3) sono stati tra i primi esempi di catalizzatori altamente attivi in condizioni relativamente blande di temperatura e pressione (25-80 °C; P_{CO₂}=7-20 bar) in grado di produrre selettivamente legami carbonato al 90-99% per copolimerizzazione del CHO con CO₂ e un polimero con elevate masse molecolari (M_n fino a 32.000 g/mol) e bassa dispersità (Đ = fino a 1,15) [9].

Per questi catalizzatori studi sperimentali e teorici hanno evidenziato che il meccanismo di polimeriz-

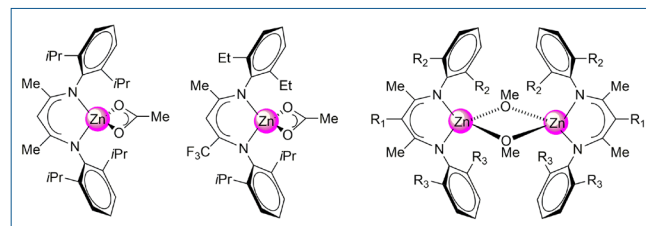


Fig. 3 - Catalizzatori a base di complessi β-diiminati di Zn sviluppati da Coates

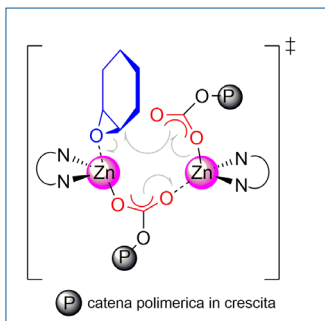
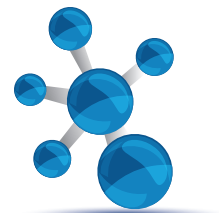


Fig. 4 - Stato di transizione nel meccanismo di polimerizzazione di CO_2 /eossidi promosso da complessi β -diiminati di Zn

zazione coinvolge due atomi di Zn in cui un centro metallico attiva l'eossido e l'altro fornisce il nucleofilo per l'apertura sotto forma di catena polimerica crescente (Fig. 4) [10].

La ricerca si è pertanto concentrata su catalizzatori dinucleari di Zn che mostrano elevate selettività e attività nella

copolimerizzazione del CHO con CO_2 in condizioni di reazione relativamente blande. In questo contesto sono stati sviluppati da Rieger complessi ad elevata attività (TOF fino a 155.000 h^{-1}) che producono polimeri con alta massa molecolare (M_n fino a 280.000 g/mol) [11].

Nel caso del Co è stata realizzata una serie di complessi attivi nella copolimerizzazione del PO con il CO_2 basati su leganti di tipo Salen (Fig. 5). In particolare, i complessi in cui le unità di ammonio quaternario vengono incorporate all'interno del legante si sono dimostrati tra i più attivi, producendo PPC con alti pesi molecolari (M_n fino a 300.000 g/mol) e alta selettività. In questo caso il ruolo delle unità cariche positivamente nello scheletro del legante è quello di ancorare la catena crescente al centro metallico. Gli stessi catalizzatori si sono dimostrati attivi nella produzione di PCHC con elevata selettività [12].

Oltre al PO e al CHO sono stati usati anche altri eossidi per la sintesi di policarbonati alifatici. Gli eossidi provenienti da fonti rinnovabili presentano chiari vantaggi in termini di sostenibilità. L'ossido di limonene (LO), un terpene abbondante in diversi isomeri nella buccia degli agrumi (Fig. 6), fornisce

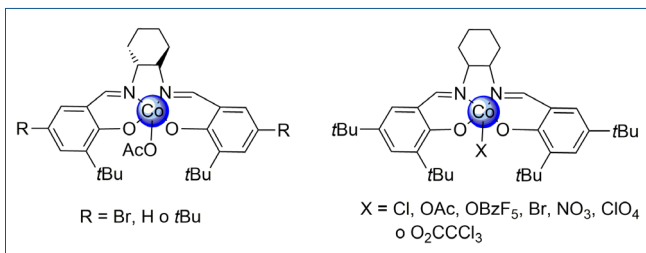


Fig. 5 - Alcuni complessi di Co con leganti di tipo Salen

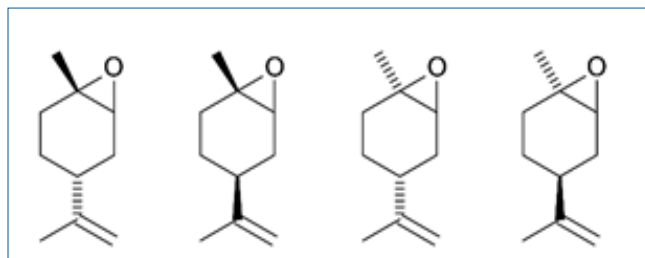


Fig. 6 - Isomeri dell'ossido di limonene

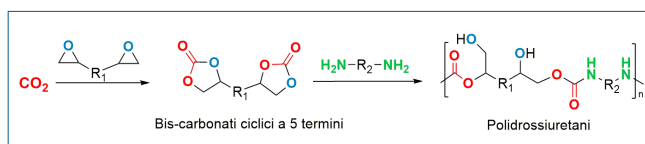
un copolimero con il CO_2 con buone proprietà termiche ($T_g = 130 \text{ }^\circ\text{C}$), e, inoltre, possiede un doppio legame nella struttura del monomero di partenza che può essere ulteriormente funzionalizzato.

Per migliorare le proprietà meccaniche del prodotto polimerico finale sono stati eseguiti anche numerosi tentativi di terpolimerizzazione, usando due eossidi diversi ma soprattutto copolimerizzando il CO_2 con un eossido e un'anidride organica oppure un estere ciclico. In questo modo è stato possibile ottenere polimeri random o a blocchi, introducendo lungo la catena polimerica degli anelli aromatici (ricorrendo ad esempio all'anidride ftalica). Con questa tecnica sono stati ottenuti principalmente copolimeri a blocchi poliester-policarbonato dotati di proprietà termiche e meccaniche interessanti.

Poliuretani

I poliuretani vengono prodotti industrialmente per reazione di condensazione tra un di-isocianato e un diolo o poliolo. Essi sono impiegati nella produzione di una grande varietà di materiali, soprattutto come schiume flessibili nella produzione di materassi e imbottiture per l'arredamento e per il settore automobilistico. Dal CO_2 si possono produrre poliuretani attraverso varie vie sintetiche analogamente come visto per i policarbonati.

La condensazione di diammine con bis-carbonati ciclici a 5 termini ottenuti a partire da CO_2 è sicuramente la via sintetica più importante (Schema 4). In questo modo si ottengono dei polidrossiuretani (PHUs) che differiscono dai poliuretani convenzio-



Schema 4 - Sintesi di polidrossiuretani da CO_2

nali per la presenza di gruppi ossidrilici primari e secondari lungo la catena polimerica. Questi gruppi ossidrilici possono formare dei legami a idrogeno intra e intermolecolari che migliorano le proprietà meccaniche e la permeabilità ai gas rispetto ai poliuretani convenzionali [13].

È proprio grazie allo sviluppo di catalizzatori per la sintesi di carbonati ciclici a 5 termini a partire da epossidi e CO₂ che questo approccio sintetico per la sintesi dei poliuretani si è sviluppato.

Lo svantaggio principale, in questo caso, è rappresentato dalla bassa velocità della reazione di amminolisi e dalla presenza di reazioni collaterali che portano alla formazione di prodotti indesiderati come gli ossazolidinoni che riducono le rese della reazione e forniscono polimeri solo a basso peso molecolare. Per ovviare a questo problema sono stati impiegati catalizzatori sia a base di acidi di Lewis come LiCl, LiF, LiBr, MgBr₂ e Yb(OTf)₃, basi organiche (NEt₃, TBD, DBU, DMAP, fosfazeni), donatori di atomi di idrogeno (tiourea, alcoli fluorurati) o catalizzatori bifunzionali [14-17]. A titolo di esempio se si usa LiCl (10% in mol) in DMSO a 70 °C si ottiene un polimero con M_n fino a 36.000 g/mol; nelle stesse condizioni senza catalizzatore la massa del polimero risultante è sensibilmente più bassa (M_n 19.000 g/mol).

Concettualmente la copolimerizzazione diretta delle aziridine con CO₂ è un processo del tutto analogo alla formazione dei policarbonati alifatici ma è stato molto meno studiato. È interessante notare come in questo caso la reazione di copolimerizzazione avvenga anche in assenza di catalizzatori a 80 °C, portando, però, alla formazione di polimeri a basso peso molecolare. L'uso di catalizzatori a base di composti organometallici di zinco, CO₂ in condizioni supercritiche e la scelta di un opportuno solvente possono avere effetti positivi sia sulle masse molecolari che sulla selettività nella formazione del lega-

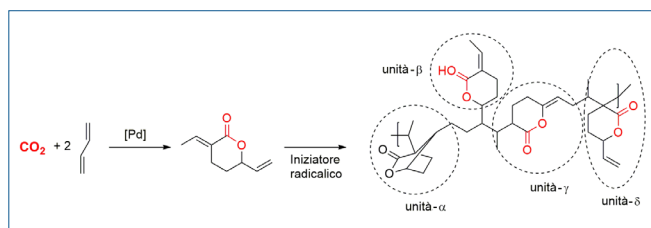
me poliuretanico rispetto all'inserzione consecutiva di due aziridine che porta alla formazione di sequenze poliamminiche. In maniera analoga ai poliuretani si possono sintetizzare anche le poliuree a partire da CO₂ per condensazione con diammine o per sintesi di monomeri a partire da CO₂.

Poliesteri

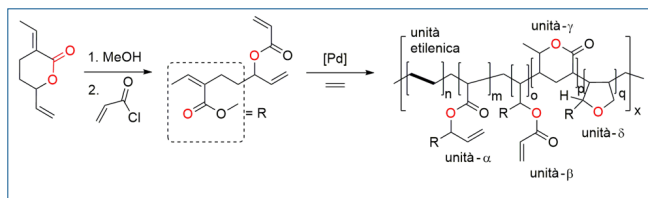
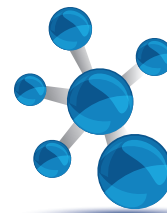
I poliesteri sono un'importante classe di polimeri industriali con usi che vanno dal packaging, alle fibre fino alle applicazioni in campo biomedico. A livello industriale vengono prodotti per reazione di policondensazione tra diacidi e dioli oppure per ROP di esteri ciclici. In linea teorica la copolimerizzazione dell'etilene con CO₂ dovrebbe portare alla formazione di poliesteri ma in pratica questa reazione è di difficile realizzazione per il fatto che la reazione di omopolimerizzazione dell'etilene è cineticamente favorita.

Una strategia per aggirare questi ostacoli termodinamici e cinetici è stata messa a punto recentemente dalla Nozaki che ha ottenuto il δ-lattone (Schema 5) per telomerizzazione del butadiene con CO₂ in presenza di un catalizzatore al Pd(II)/fosfina. Questo monomero può essere poi polimerizzato per via radicalica ottenendo un poliesteri che contiene fino al 29% di CO₂ in catena [18].

La polimerizzazione radicalica, usando i classici iniziatori convenzionali (AIBN), produce un poliesteri con un M_n compreso tra 2.200-5.700 g/mol; aggiungendo acido acetico si osserva un incremento fino a 19.000 g/mol. Analizzando la microstruttura del polimero si nota prevalentemente l'unità-α con una struttura biciclica dovuta alla propagazione alternata di unità olefiniche di tipo metil-viniliche e allil-viniliche e la ciclizzazione dell'intermedio radicalico. La presenza di additivi a base di acidi di Lewis, come lo ZnCl₂, porta ad un aumento delle masse molecolari ma anche all'ottenimento di un polimero con un maggiore contenuto di unità-β e -γ dovute, rispettivamente, alla propagazione di un intermedio radicalico allilico dell'estere o per eliminazione di un atomo di idrogeno dal gruppo estero allilico nel radicale formato dall'unità metil-vinilica. Questo tipo di prodotti si può ottenere anche in una procedura *one-pot* usando altri dieni come l'isoprene o l'1,3-pentadiene.



Schema 5 - Sintesi di poliesteri da CO₂ e butadiene (processo Nozaki)



Schema 6 - Trasformazione del lattone δ in un monomero estereo trivinilico e successiva polimerizzazione

Il lattone δ può essere trasformato per scissione ed esterificazione con il metacrililcloruro in un monomero estereo trivinilico che, polimerizzato mediante polimerizzazione radicalica controllata (RAFT), porta alla formazione di un polimero lineare a basse conversioni (69%) per la maggiore reattività dell'unità di tipo metacrilato rispetto agli altri due gruppi vinilici (Schema 6). Solo a conversioni più elevate si ha la formazione di un polimero ramificato con pesi molecolari M_n fino a 108.000-150.000 g/mol. Sono state anche esplorate prove di copolimerizzazione diretta del CO_2 con diini che portano alla formazione di poliesteri. Queste ultime strategie partono da materiali di base molto costosi o richiedono sintesi multistadio, portando spesso a polimeri con bassa massa molecolare.

Conclusioni

Primo Levi scriveva che «L'anidride carbonica... non è uno dei componenti principali dell'aria, bensì un rimasuglio ridicolo, un'“impurezza” trenta volte meno abbondante dell'argon di cui nessuno si accorge». Oggi la percezione è cambiata perché conosciamo meglio il ruolo che ha questa piccola molecola gassosa nel contribuire all'effetto serra, regolando finemente gli equilibri climatici del nostro pianeta. Se da un lato ancora non è possibile sfruttare grandi volumi di CO_2 per produrre polimeri a livello industriale e contribuire alla risoluzione del problema del riscaldamento globale legato al suo accumulo nell'atmosfera, d'altra parte è evidente che il diossido di carbonio come fonte C1 può dar luogo ad una vasta gamma di materiali con funzionalità e strutture estremamente differenziate. Nella strada che porta ad un maggiore e sempre più efficiente utilizzo di CO_2 per la sintesi di materiali da utilizzare in molteplici applicazioni, come abbiamo brevemente illustrato in questo contributo, lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici avrà come in altri processi industriali un ruolo cruciale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Grignard, S. Gennen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 4466.
- [2] V. Paradiso, V. Capaccio *et al.*, *Catalysts*, 2020, **10**, 825.
- [3] A.J. Kamphuis, F. Picchioni, P.P. Pescarmona, *Green Chem.*, 2019, **21**, 406.
- [4] J. Artz, T.E. Müller *et al.*, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 434.
- [5] F. Della Monica, A.W. Kleij, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 5109.
- [6] S. Fukuoka, M. Kawamura *et al.*, *Green Chem.*, 2003, **5**, 497.
- [7] X.-B. Lu, D.J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1462.
- [8] X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1721.
- [9] M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11018.
- [10] D.R. Moore, M. Cheng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11911.
- [11] S. Kissling, M.W. Lehenmeier *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4579.
- [12] D.J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2388.
- [13] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, **39**, 851.
- [14] B. Ochiai, S. Inoue, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2005, **43**, 6282.
- [15] M. Blain, L. Jean-Gérard *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4286.
- [16] R.H. Lambeth, T.J. Henderson, *Polymer*, 2013, **54**, 5568.
- [17] V.M. Lombardo, E.A. Dhulst *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **2015**, 2791.
- [18] Y. Zhang, J. Xia *et al.*, *Macromolecules*, 2019, **52**, 2504.

Polymeric Materials from carbon Dioxide

CO_2 is one of the major wastes of human daily activities that contributes to a large extent to global warming. This molecule can be transformed from problem to resource, being a widely available, cheap, non-toxic and non-flammable carbon source, from which polymeric materials with a wide range of properties and applications can be produced.



IL BIPV PER LA TRANSIZIONE ENERGETICA

L'energia elettrica da fonti rinnovabili è determinante per raggiungere gli obiettivi necessari a contenere il riscaldamento globale e i conseguenti cambiamenti climatici. Con le attuali tecnologie fotovoltaiche si può trasformare qualsiasi edificio in produttore netto di energia, aprendo la strada alla generazione diffusa e allo sviluppo delle Comunità Energetiche.

Più del 70% delle emissioni globali di CO₂ nell'atmosfera è attualmente dovuto alla produzione e all'uso di energia. Secondo l'Agenzia internazionale per le energie rinnovabili (IRENA), è necessario azzerare queste emissioni entro il 2050, per limitare l'aumento della temperatura globale a 1,5 °C, come previsto dagli obiettivi dell'Accordo di Parigi. Questo richiederà un massiccio ricorso all'energia elettrica e alle fonti rinnovabili anche per applicazioni finora basate sull'utilizzo di energia termica prodotta, per la maggior parte, da combustibili fossili, come i motori a combustione interna o le caldaie per il riscaldamento degli edifici.

La generazione di energia elettrica dovrebbe quindi triplicare, e raggiungere i 70.800 TWh/a entro il 2050, con un contributo di almeno il 90% dalle fonti rinnovabili, la maggior parte del quale da fotovoltaico [1].

L'attuale mancanza di una previsione attendibile sullo sviluppo del settore dell'idrogeno verde, che è ancora nella fase di R&D e dei primissimi progetti pilota, rende, inoltre, questa stima conservativa.

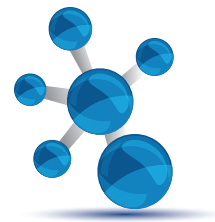
Quello che è certo è che gli edifici residenziali, commerciali e pubblici e le piccole utenze artigianali o industriali a bassa intensità energetica, costituiscono ben più della metà della domanda di energia primaria nei Paesi maggiormente industrializzati. Per la gran parte di queste utenze la domanda annua di energia è confrontabile, se non inferiore, all'energia elettrica generabile annualmente in quella frazione di superficie, da esse occupata, che è adatta all'installazione di impianti fotovoltaici.

In un recente documento [2] redatto da un gruppo di esperti italiani di R&I nel settore fotovoltaico nell'ambito del progetto Europeo "PV IMPACT", si evidenzia come con le attuali tecnologie fotovoltaiche sia sufficiente il 5% della superficie nazionale ricoperta da edifici, per generare circa 1/3 dell'energia elettrica attualmente consumata in Italia. Nello stesso documento si propone di realizzare un catasto solare nazionale per individuare con precisione i siti adatti ad ospitare impianti fotovoltaici, valutarne la potenziale produttività energetica, l'impatto ambientale e visivo, correlando le caratteristiche di ogni sito alle tecnologie fotovoltaiche ad esso più adatte.

Le novità introdotte dalle recenti normative sulle Comunità Energetiche in ambito nazionale ed europeo, combinate con i costi competitivi del fotovoltaico rispetto alle altre fonti di energia elettrica, rendono più concreta l'evoluzione della rete di distribuzione di energia elettrica verso una tipologia che favorisca la generazione diffusa e una maggiore resilienza.

In questo quadro il fotovoltaico integrato negli edifici gioca un ruolo fondamentale non solo perché costituisce una soluzione sostenibile dal punto di vista economico, ma anche perché è in grado di offrire un vasto range di soluzioni diversificate in termini di caratteristiche strutturali, funzionali ed estetiche adatte sia all'utilizzo in edifici di nuova costruzione che, soprattutto, nella ristrutturazione di edifici esistenti.

La discriminante principale a favore del fotovoltaico integrato, è diventata la produttività energetica annua per unità di superficie che è già oggi ade-



guata a soddisfare il consumo energetico di un tipico edificio di fascia energetica medio-alta ed è destinata a crescere rapidamente nei prossimi 5-10 anni.

Questo vale non solo per le coperture ma anche per le facciate. La resa media annua di un impianto fotovoltaico di fascia alta, installato su una facciata verticale di orientazione compresa fra sud-est e sud-ovest, in tre località diverse al nord, al centro e al sud Italia, è oggi pari a circa 180 kWh/m². Considerando che tutti i principali produttori di celle e moduli fotovoltaici prevedono di raggiungere il 30% di efficienza entro il 2030, questo valore è destinato a raggiungere i 250 kWh/m². Queste cifre suggeriscono che, nel prossimo futuro, anche i condomini potranno diventare produttori netti di energia e inserirsi, come *prosumers*, nel nuovo mercato che nascerà attorno alle Comunità Energetiche. Con il 40% del totale di energia consumata, quello edilizio rappresenta da sempre uno dei settori chiave per la transizione verso un sistema energetico decarbonizzato fondato sulle rinnovabili.

Oltre a incrementarne l'efficienza in termini di dissipazione termica ed elettrica, l'edificio si pone come elemento attivamente partecipante al sistema energetico locale secondo la generalmente accettata definizione di Energy Positive Building (EPB). In questa accezione, è nucleo primario del sistema energetico locale: non solo non consuma energia ma ne produce in eccesso diventando così l'unità fondamentale per le comunità energetiche. L'utilizzo di dispositivi di conversione fotovoltaica nell'edificio consente, oltre a generare elettricità da fonti non fossili, quindi di diminuire l'inquinamento dei centri abitati, di incrementare la luce naturale all'interno dell'edificio, sostituendo facciate opache con un risparmio tra il 50 e l'80% di utilizzo di luce artificiale, 11% di consumi per il raffrescamento e fino al 13% di consumo di elettricità soprattutto negli edifici [3]. Il fotovoltaico gioca un ruolo di primaria importanza per la realizzazione di un EPB per la sua versatilità e adattabilità sia in termini di potenza installata/installabile che di compatibilità con le diverse tipologie architettoniche presenti. Se, infatti, edifici di nuova concezione prevedono in fase di progettazione l'impianto fotovoltaico e quindi massimizzano la produzione energetica, nel

caso di ristrutturazioni di edifici esistenti, specie se di interesse artistico-culturale, fondamentale è la necessità di soluzioni che non ne alterino i tratti fondamentali, ponendo quindi importanti sfide tecnologiche.

Nonostante l'indubbia complessità, il BiPV può svolgere un ruolo fondamentale non solo per la transizione energetica del sistema nazionale, ma anche per costruire una filiera italiana integrata di sviluppo e crescita. Un efficace sviluppo di questi prodotti, infatti, necessita di una stretta collaborazione tra chi sviluppa tecnologie fotovoltaiche e chi sviluppa gli edifici: ingegneri, architetti ma anche i responsabili dei processi di posa. Con il notevole patrimonio di eccellenze legate al design, ai materiali per le costruzioni, all'ingegneria e all'architettura, l'Italia presenta il background ideale per lo sviluppo di prodotti integrati in grado di contribuire efficacemente alla ripresa dell'intero comparto edilizio e alla sua parziale riconversione verso prodotti ad alto valore aggiunto all'insegna del *made in Italy*.

A differenza degli altri ambiti applicativi dove il focus è essenzialmente legato all'efficienza, nel BiPV è necessario considerare fattori tra cui: il peso, la semitrasparenza e la adattabilità a diverse condizioni di posa e di luminosità nonché alla necessità di integrare cablaggi, inverter, ecc. con gli altri impianti dell'edificio. È anche importante notare come il settore edilizio sia caratterizzato da una forte variabilità di condizioni climatiche sia in termini di temperatura, che di irraggiamento e di tipologia di abitato. Di conseguenza, la scelta della tecnologia più adatta è fortemente legata al contesto in cui deve essere integrata e non può essere rigidamente standard. La variabilità di irraggiamento, in particolare, non è legata solo ai cambiamenti atmosferici (nuvolosità) ma anche alla presenza di edifici adiacenti che, quindi, possono adombrare ciclicamente le celle durante la giornata. Per questo motivo, non solo il BiPV deve prevedere soluzioni di generazione integrabili *ad hoc*, ma le stesse tecnologie adottate devono tener particolarmente in considerazione situazioni di irraggiamento diffuso e non diretto. In Fig. 1 vengono riportati tutti i possibili criteri che influiscono sulla scelta della tecnologia di integrazione più adatta.

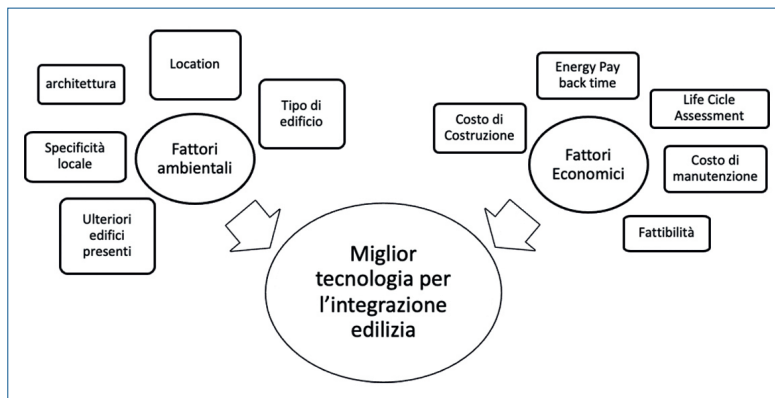


Fig. 1 - Principali fattori che influenzano la scelta di una tecnologia fotovoltaica per il BiPV

Il fotovoltaico per edifici viene comunemente classificato in:

- Building applied PV (BAPV), dove la cella fotovoltaica è applicata sopra elementi architettonici pre-esistenti;
- Building integrated PV (BiPV), dove la funzionalità fotovoltaica viene integrata completamente in elementi architettonici che vanno a sostituire i corrispondenti elementi passivi.

In quest'ultimo caso, l'elemento architettonico viene re-ingegnerizzato per integrare gli strati di materiali necessari a cattura e conversione della radiazione solare in elettricità. Inoltre, qualsiasi eventuale danneggiamento o malfunzionamento porta all'esposizione diretta dell'interno dell'edificio, quindi complicando anche i processi di manutenzione/sostituzione. Dal primo esempio di BiPV (1982, ad opera di Thomas Herzog) innumerevoli sono state le applicazioni di fotovoltaico negli edifici, tanto che nell'ottobre 2016 è stata introdotta la norma standard EN50583 specificatamente dedicata a "Photovoltaics in Building", che include le linee guida sulla base delle quali progettare, produrre e installare moduli BiPV nelle diverse possibili posizioni dell'edificio [4].

L'integrazione può avvenire su superfici opache (quindi pareti esterne perimetrali, tetti, alette frangisole, ma anche elementi flessibili come tende) che trasparenti (vetrate) dove, oltre a fornire la funzionalità fotovoltaica, la cella aiuta a gestire l'irraggiamento interno.

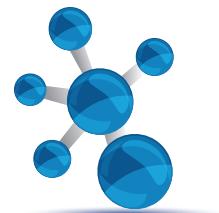
Nel caso di superfici trasparenti come le vetrate, l'integrazione può avvenire su vetro singolo oppure

su doppi vetri sfruttando, in questo caso, la camera interna con notevoli vantaggi dal punto di vista del bilanciamento termico del componente [5].

Se il BAPV è stato il primo esempio di funzionalità fotovoltaica integrata con uso quasi esclusivo della prima generazione di celle solari fotovoltaiche (silicio monocristallino e policristallino), nel BiPV sono state progressivamente introdotte anche le altre tecnologie: dal film sottile alle celle a colorante, fino alle più recenti perovskiti. La lunga durata e la maturità tecnologica, fanno delle celle al silicio la tecnologia a

tutt'oggi più applicata anche in ambito edilizio, con un mercato che, si stima, raggiungerà nel 2022 i 163 milioni di dollari, con un incremento di oltre l'11% rispetto al 2016. Le celle monocristalline vengono prodotte per processo Czochralski da cristallo singolo mentre quelle policristalline per solidificazione di silicio fuso. Entrambi i processi risultano essere energivori e con un discreto impatto ambientale, sebbene il progressivo miglioramento abbia in parte contribuito a diminuire considerevolmente quest'ultimo [6].

La seconda generazione comprende il silicio amorfo, il cadmio tellururo (CdTe), il rame indio solfuro (CIS) e il rame indio gallio seleniuro solfuro (Cu(In,Ga)₂Se₂, CIGS). Queste tecnologie risultano avere minori costi di produzione grazie a processi più economici legati alla deposizione di film (per via chimica, come la serigrafia, o fisica come lo sputtering). CdTe, CIS e CIGS sono inoltre semiconduttori diretti e quindi in grado di assorbire lo spettro solare più efficacemente del silicio (semiconduttore indiretto) perciò lo spessore attivo di materiale è generalmente dell'ordine di pochi micron rispetto ai 150 µm attualmente considerati per il silicio mono e policristallino. Tuttavia, queste celle sono particolarmente sensibili all'umidità, che ne degrada pesantemente le prestazioni nel lungo periodo. La presenza di cadmio (metallo pesante tossico per l'uomo e per l'ambiente) anche se molto ridotta (le celle CdTe ne contengono meno di 7g/m²) incide sulla sostenibilità ambientale della tecnologia (soprattutto in fase di produzione e dismissione) mentre indio e gallio (terre rare ampiamente utilizzate anche in altri settori) sono con-



siderate materie prime critiche e quindi attenzionate per la scarsa reperibilità e la necessità di recupero e riciclo. Attualmente le tecnologie di seconda generazione coprono circa il 15% del mercato globale del building integration con una crescita annua media di più del 12% nel 2018 [3].

Sia le celle di prima che di seconda generazione in singola giunzione possono sfruttare solo il 31% dello spettro solare (Limite di Shockley-Queisser) mentre il resto dell'energia viene persa sotto forma di calore. Inoltre, sono generalmente caratterizzate da colorazione dal blu scuro (silicio) al nero (film sottile) che le rendono particolarmente adatte per elementi opachi. Per il silicio cristallino, l'introduzione di rivestimenti anti riflesso sul vetro di protezione frontale, utilizzati per diminuire la normale alta riflettività dei sistemi, viene sfruttata per impartire diverse colorazioni a scapito però dell'efficienza, che diminuisce a causa dello spessore necessario a modificare la colorazione della cella. Il film sottile, d'altra parte, per l'intrinseco basso spessore, si presta all'integrazione in sistemi se-

mitrasparenti (come vetrate) dove l'introduzione di specifici patterns, strati colorati sulla superficie del vetro di protezione superiore/inferiore o come incapsulanti, favorisce la variabilità cromatica [7, 8]. Il funzionamento delle Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) non è legato all'effetto fotovoltaico ma a conversioni fotoelettrochimiche assimilabili a quanto avviene nel processo di sintesi clorofilliana. Così come nelle foglie la clorofilla assorbe la luce solare convertendola in nutrienti utili per le piante, così in una DSSC un colorante opportuno viene assorbito su uno strato mesoporoso di un semiconduttore (generalmente TiO_2) ed assorbe la radiazione luminosa; il sistema è completato da un elettrolita contenente una coppia redox e un controlettrodo generalmente di platino depositato su vetro conduttore (Fig. 2a). Nonostante le efficienze del sistema non siano paragonabili a quelle delle tecnologie viste in precedenza (attualmente al 13% [9]) e la stabilità risulti tutt'ora da migliorare, i bassi costi di produzione (legati all'utilizzo di materiali economici e non critici (platino a parte che comunque viene recentemente sostituito con materiali alternativi come il grafene) e di processi industriali semplici come la serigrafia) uniti ad un'estrema flessibilità in termini di design e di pattern realizzabili (Fig. 2b), rendono questa tecnologia particolarmente adatta all'integrazione architettonica sia in elementi rigidi che flessibili.

Le celle a perovskite, che traggono origine dalle precedenti, sono tra le tecnologie più promettenti attualmente esaminate. Questi componenti di formula generale ABX_3 , dove A è un catione organico (generalmente metilammonio), B generalmente piombo e X un alogeno, sono generalmente posti tra due strati, uno conduttore di elettroni (Electron Transporting Layer, ETL) depositato su un vetro conduttore e un trasportatore di lacune (Hole Transporting Layer, HTL). La tecnologia ha conosciuto una veloce diffusione a causa del rapido incremento di efficienza registrato dalla sua prima applicazione, passata in poco meno di 10 anni da circa 12% (2013) a 25,5% (2021). Nonostante i dubbi sollevati dall'utilizzo del piombo e con ancora alcuni problemi di stabilità da risolvere essenzialmente legati alla esposizione ad umidità e ossigeno, la tecnologia è sicuramente tra le più investigate an-

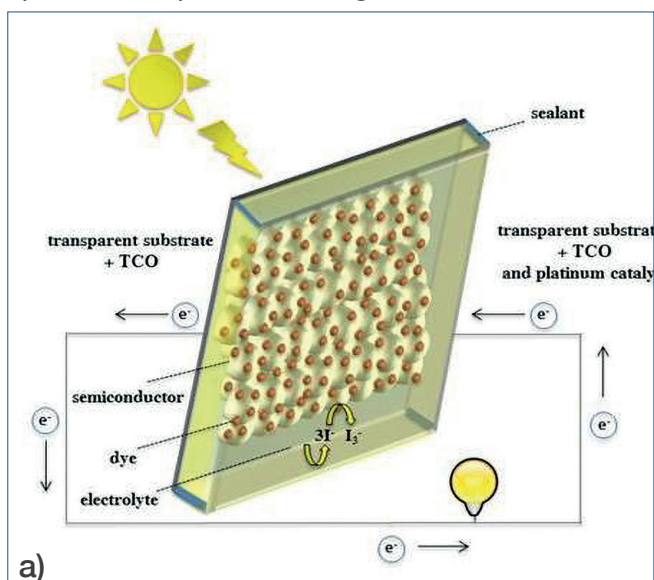


Fig. 2 - a) Schema di funzionamento e b) esempi di flessibilità di design di una cella sensibilizzata a colorante (DSSC)

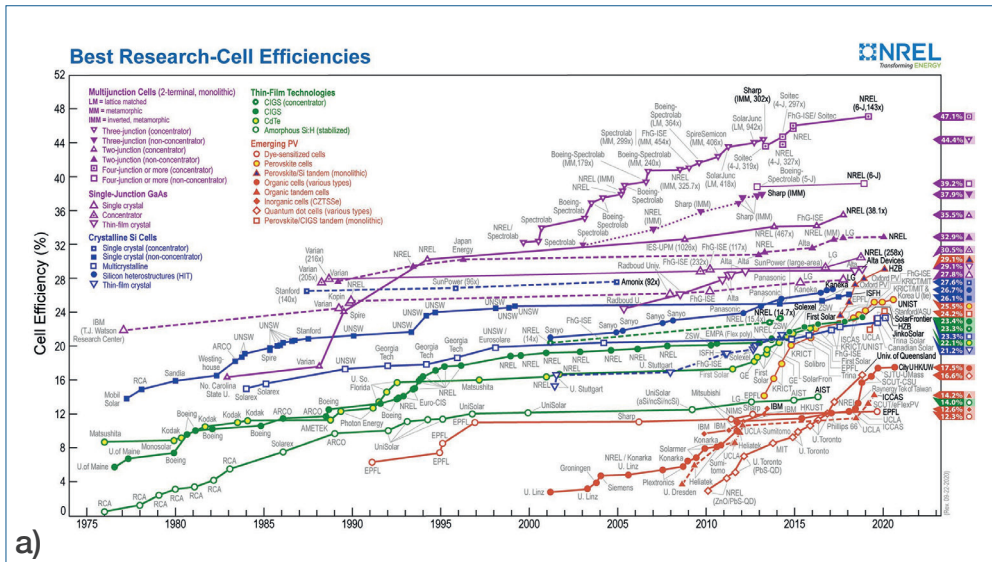


che per applicazioni BiPV, dove la semitrasparenza e la differente colorazione può essere raggiunta diminuendo lo spessore dell'assorbitore perovskitico o tramite l'utilizzo di strati addizionali colorati in piena analogia con quanto visto per la seconda generazione di celle.

Anche le celle solari organiche (OPV) rappresentano una valida opzione per il BiPV. In queste celle la conversione è dovuta alla presenza di elettroni π che hanno la possibilità di muoversi lungo estesi sistemi coniugati tipici dei semiconduttori organici

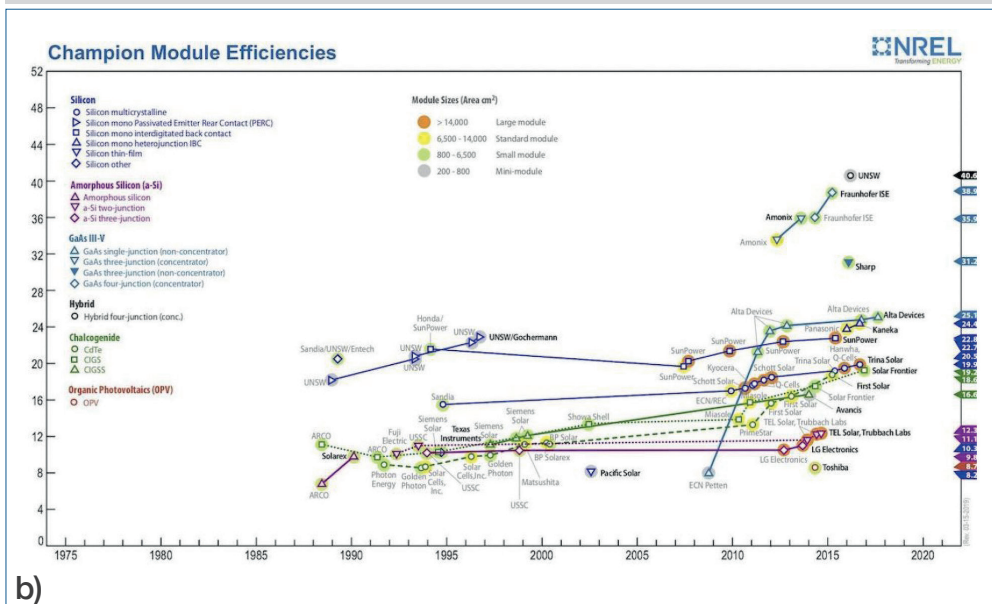
che possono essere prodotti economicamente e con spessori molto modesti.

Infine, concentratori solari luminescenti (formati da uno strato polimerico dopato con particelle luminescenti) offrono svariate possibilità cromatiche e di trasparenza in vetrate mentre nuovi composti come le kesteriti (Cu_2ZnSnS_4) rappresentano le nuove frontiere del BiPV che, sebbene ancora in fase di sviluppo, mostrano incoraggianti dati di efficienza con materiali non tossici e abbondanti in natura.



a)

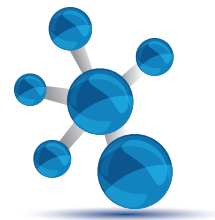
Fig. 3 - Efficienze delle tecnologie fotovoltaiche sviluppate a) su scala di laboratorio [9] e b) sotto forma di modulo



b)

Le efficienze relative alle diverse tecnologie sono riportate in Fig. 3 [9] sia in termini di celle (a) che di moduli (b). Sono considerati qui anche sistemi a più giunzioni (cioè più celle accoppiate a dare assorbimenti in diverse zone spettrali con aumenti notevoli di efficienza) anche se questo approccio non è al momento considerato nel BiPV per l'ulteriore aumento di complessità ad essi connesso.

Come già messo in evidenza è particolarmente importante per il BiPV avere un ampio range di tecnologie disponibili per scegliere quella più adatta al particolare edificio considerato. L'efficienza, sebbene importante, non è parametro unico a guidare la scelta soprattutto in situazioni di retro-fitting, anche se il BiPV può contribuire significativamente alla produzione nazionale di energia elettrica. La situazione europea (e italiana in particolare)



risente più di altre di questa necessità, con un patrimonio costruito che, per più del 35%, è più vecchio di 50 anni, il 75% dichiarato energeticamente inefficiente [4], e un'ampia presenza di edifici storico-artistici in cui l'efficientamento energetico deve rigorosamente rispettare le specificità architettoniche presenti.

La transizione ecologica in Italia stenta ancora a decollare e lo stesso Piano di Ripresa e Resilienza valuta insufficiente l'attuale tasso di crescita delle rinnovabili, in particolare eolico e fotovoltaico, che è circa un ordine di grandezza inferiore a quanto sarebbe necessario per raggiungere gli obiettivi del Piano Nazionale Integrato Energia e Clima che, peraltro, dovranno essere presto rivisti al rialzo per essere adeguati ai più recenti macro-obiettivi del Green Deal Europeo.

A differenza del problema delle autorizzazioni alla costruzione di nuovi impianti fotovoltaici ed eolici a terra, che investe anche la questione non secondaria del consumo di suolo, le barriere che frenano tuttora lo sviluppo del fotovoltaico integrato nell'ambiente costruito sono soprattutto legate alla mancanza di una vera e propria catena del valore che colleghi i produttori di moduli o semilavorati fotovoltaici al settore edilizio, in particolare al settore delle ristrutturazioni edilizie, previsto in forte espansione nei prossimi 10 anni. Se le tecnologie fotovoltaiche hanno fatto notevoli progressi in termini di efficienza, multifunzionalità ed affidabilità, mancano ancora dei prodotti e dei sistemi di integrazione semi-standard, adeguati ad un ampio spettro di progetti di ristrutturazione edilizia e utilizzabili anche da imprese che non abbiano una specifica competenza di installatori fotovoltaici.

Più che un limite, questa considerazione evidenzia un'opportunità per le imprese Italiane in un settore, quello del BiPV, in cui non vi è diretta competizione con le grandi multinazionali produttrici di celle e moduli fotovoltaici destinati soprattutto ai grandi impianti a terra. L'eterogeneità dei progetti di ristrutturazione edilizia è tale da rendere pressoché impossibile l'adozione di un prodotto fotovoltaico standard, realizzabile in grandi volumi, privilegiando invece la flessibilità e la creatività. Allo stesso tempo, il comparto richiede una stretta connessione con il mondo della ricerca, impegnato non solo

ad individuare materiali più efficienti, con minore quantità di elementi critici o dannosi e nell'ottimizzare i processi di produzione delle singole celle e dei moduli, ma anche nell'integrazione sempre più spinta della funzionalità fotovoltaica in elementi rigidi e flessibili che possano fornire nuove e interessanti soluzioni architettoniche per mettere a disposizione del settore delle costruzioni un numero sempre maggiore e diversificato di prodotti che si adattino alle diverse situazioni possibili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Mazzer, D. Moser, 2021, Nature Italy, <https://www.nature.com/articles/d43978-021-00049-y>
- [2] "A Strategic Plan for Research and Innovation to Relaunch the Italian Photovoltaic Sector and Contribute to the Targets of the National Energy and Climate Plan", Progetto Europe PV IMPACT: <https://pvimpact.eu/news-resources/reports/>
- [3] A. Ghosh, *J. Cleaner Product.*, 2020, **276**, 123343.
- [4] E. Saretta, P. Caputo, F. Frontini, *Sustainable Cities and Society*, 2019, **44**, 343.
- [5] G. Yu *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **149**, 111355.
- [6] J. Antonanzas, J.C. Quinn, *J. Cleaner Product.*, 2021, **311**, 127791.
- [7] L. Stamenic, C. Erban, *Thermal Science*, 2021, **25**(2), Part B, 1523.
- [8] A. Scognamiglio, *Sustainability*, 2021, **13**, 5500.
- [9] NREL Best Research-Cell Efficiency Chart. Available online <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

BiPV in Energy Transition

Electricity from renewable sources is crucial to achieving the goals necessary to contain global warming and the resulting climate change. With current photovoltaic technologies, any building can be transformed into a net energy producer, paving the way for widespread generation and development of Energy Communities.



Laura Pezzolesi^a, Chiara Samori^b

^aDipartimento di Biologia, Geologia e Scienze Ambientali “BiGEA”

Università di Bologna

laura.pezzolesi@unibo.it

^bDipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”

Università di Bologna

chiara.samori3@unibo.it

BIOCOMBUSTIBILI DA ALGHE: ALTERNATIVA SOSTENIBILE?

Grazie alla loro fisiologia e ai potenziali vantaggi socio-economici, le microalghe hanno ricevuto molta attenzione come materia prima per biocombustibili di terza generazione. Tuttavia, la sostenibilità economica-ambientale dell'intero ciclo di vita dei biocombustibili da alghe è largamente dibattuta e le tecnologie disponibili per la coltivazione e la trasformazione delle microalghe in vettori energetici non sono ancora commercialmente competitive.

Gli organismi fotosintetici includono piante superiori, alghe (distinte in microalghe e macroalghe) ed alcuni batteri fotosintetici (es. cianobatteri), accomunati dalla capacità di produrre biomassa (polisaccaridi, proteine, lipidi) tramite conversione di energia solare, acqua ed anidride carbonica in energia chimica. Tale capacità è definita come “efficienza fotosintetica” ed è il parametro più importante per valutare la produttività della biomassa in quanto espressa come l’energia immagazzinata come nuova biomassa per unità di energia luminosa incidente. Le microalghe, in particolare, sono organismi eucarioti con dimensioni da pochi a centinaia di micrometri, in grado di effettuare la fotosintesi più efficientemente delle piante terrestri (10-20% vs 1-2% [1]) grazie alla semplice struttura cellulare. Ciò consente una duplicazione cellulare fino a cento volte più rapida di quella delle piante terrestri, con tassi di crescita della biomassa anche inferiore ad un giorno [2].

Le microalghe e i cianobatteri sono sfruttati da secoli dall’uomo per scopi alimentari e nutrizionali; il caso più rilevante è quello di *Arthrospira platensis*, nota come Spirulina, già utilizzata come integratore alimentare sia dagli Aztechi, che la raccoglievano dal lago Texcoco in Messico [3], sia dalle popolazioni Kanembu del Lago Ciad [4]. Le prime coltivazioni commerciali di microalghe e cianobatteri risalgono al 1890 [5]. I phyla più coltivati, soprattutto in Paesi come USA, Israele, Cina, e Giappone sono Cyanobacteria, Rhodophyta, Euglenozoa,

Bacillariophyta e Chlorophyta, mentre i generi più noti soprattutto per le loro applicazioni in ambito alimentare, nutraceutico, mangimistico sono *Chlorella* (la prima microalga ad essere coltivata nel 1960 in Giappone), *Dunaliella*, *Haematococcus*, *Scenedesmus*, *Phaeodactylum*, *Nannochloropsis*, ed *Isochrysis*, in virtù delle loro caratteristiche nutrizionali e della loro capacità di produrre composti ad alto valore aggiunto (es. carotenoidi, ficopigmenti, proteine, e acidi grassi polinsaturi) [6].

Ad oggi la produzione di biomassa microalgale a livello mondiale è di circa 9.000 t/anno, con un valore economico di circa 1 miliardo dollari/anno [7]. La produzione di biomassa algale sta aumentando in tutto il mondo e ha raggiunto quasi 33 Mt in peso fresco (10 Mt in peso secco) nel 2016, di cui lo 0,6% prodotta in Europa (compresi Regno Unito, Islanda e Norvegia) (Fig. 1). Le aziende produttrici di alghe europee sono principalmente sviluppate

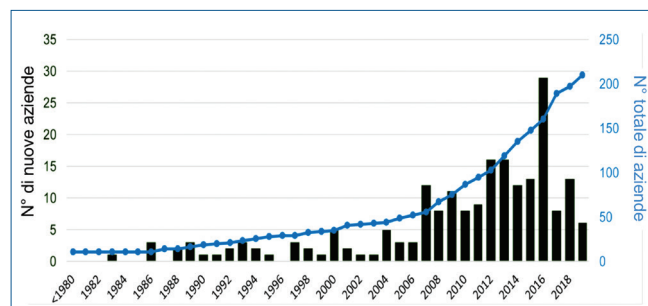


Fig. 1 - Trend di crescita del numero di aziende europee operanti nel settore delle micro e macroalghe dal 1926 a oggi (adattata da [8])

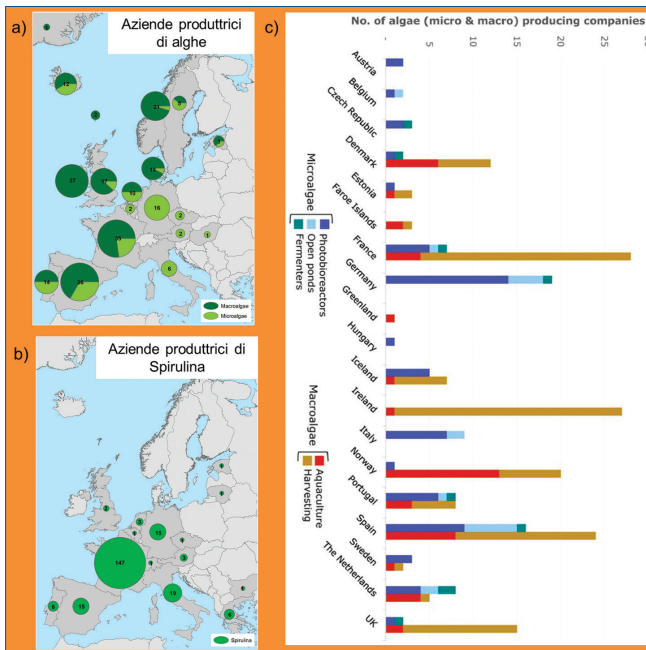
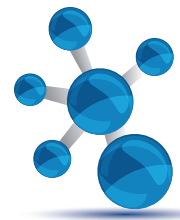


Fig. 2 - Aziende produttrici di a) macro e microalghe e b) spirulina in Europa e c) suddivisione per tecnologia di produzione (adattata da [8])

in Francia, Spagna, Germania, Danimarca, Irlanda, Norvegia e UK (Fig. 2) ed includono sia macroalghe (67%) che microalghe (33%) [8]. In Cina esistono più di 60 impianti di coltivazione su scala commerciale in fase completa, che coprono circa l'80% della produzione totale mondiale di biomassa secca.

Se l'utilizzo delle microalghe in ambito nutrizionale/alimentare è ormai una realtà consolidata, è solo in tempi relativamente recenti (a partire dal 1950) che la loro possibile applicazione in ambito energetico ha riscosso un notevole interesse, sia nel mondo accademico che in quello industriale. Tale interesse risiede nella possibilità di sviluppare biocombustibili di terza generazione (Fig. 3), come alternativa alla prima generazione di biocombustibili ottenibili da colture in competizione con l'uso alimentare della risorsa, come il biodiesel da piante oleaginose e il bioetanolo da piante amidacee o saccarifere, ed alla seconda generazione, rappresentata da biocombustibili ottenibili da biomasse di scarto o colture non destinate ad alimentazione umana. I benefici socio-economici ed ambientali potenziali relativi all'utilizzo di micro e macroalghe rispetto alle piante terrestri includono la non competizione

con l'uso alimentare della risorsa, la possibilità di utilizzare aree marginali non coltivabili, ad esempio le zone desertiche (le regioni climatiche più adatte alla coltivazione di microalghe sono tutte quelle con una temperatura media annuale maggiore di 15 °C) e la possibilità di integrare la produzione di biomassa algale e la sintesi di biocombustibili con altre attività generanti profitto, come la fitodepurazione delle acque reflue.

Nel 1978, il Dipartimento per l'Energia degli Stati Uniti (DOE) lanciò l'Aquatic Species Program (1978-1996) [9] in risposta alla crisi energetica della metà degli anni Settanta, orientato allo sfruttamento delle micro e macroalghe come fonti di energia, sia in termini di bio-idrogeno che di combustibili

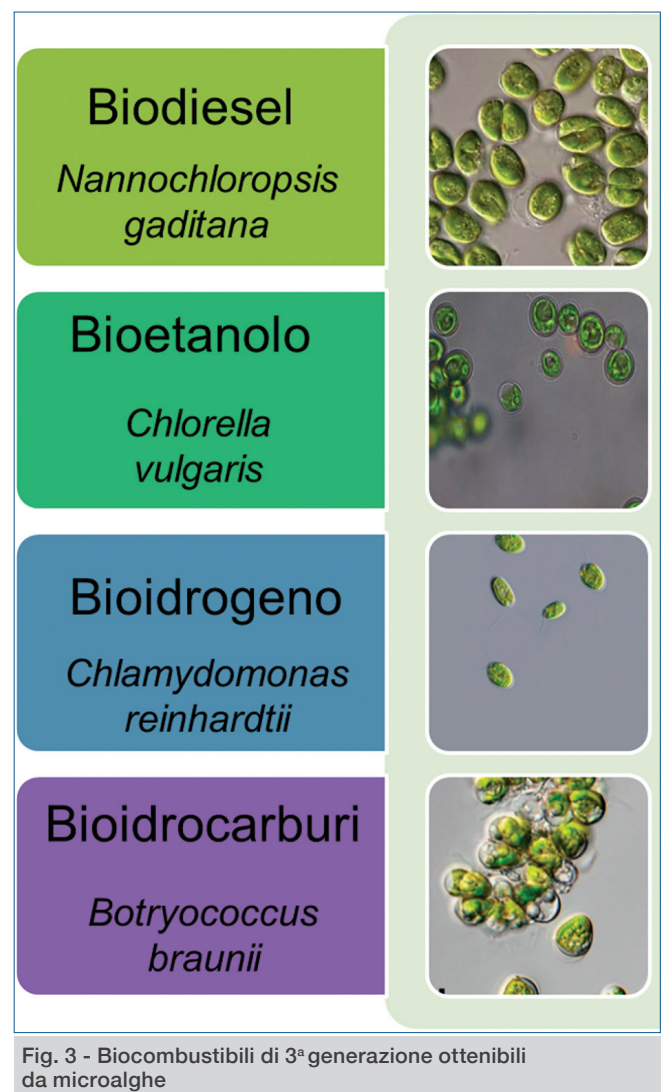


Fig. 3 - Biocombustibili di 3ª generazione ottenibili da microalghe

Biomassa	Contenuto di olio nei semi (wt%)	Resa in semi (t/ha)	Resa in olio (t/ha)
Soia	18-20	0,7-3,6	0,2-0,7
Colza	35-40	0,7-3,4	0,2-1,4
Girasole	40-48	0,5-2,5	0,2-1,3
Palma da olio	30-40	10-12	3,5-4,5
Microalghe (crescita non ottimizzata)	30 ^a	15-25 ^b	4,5-10,5
Microalghe (crescita ottimizzata)	70 ^a	15-25 ^b	7,5-17,5

^aContenuto lipidico su peso secco dell'alga; ^bresa in biomassa secca

Tab. 1 - Produttività di biomassa e di olio ottenibili da diverse colture oleaginose e microalghe [10]

liquidi per il trasporto, come il biodiesel. Tra il 1980 e la metà degli anni Novanta, la ricerca è stata in gran parte focalizzata sull'identificazione di ceppi ad alto contenuto lipidico, a cui è seguita l'applicazione dell'ingegneria genetica per migliorarne la produttività. Il grande interesse verso i lipidi microalgali è stato inizialmente supportato dalle produttività di olio stimate in confronto alle produttività delle principali piante oleaginose terrestri (Tab. 1), e dal fatto che tali produttività possano essere potenziate e modulate al variare delle condizioni di crescita. Tra i principali fattori ritenuti in grado di aumentare le produttività lipidiche si hanno:

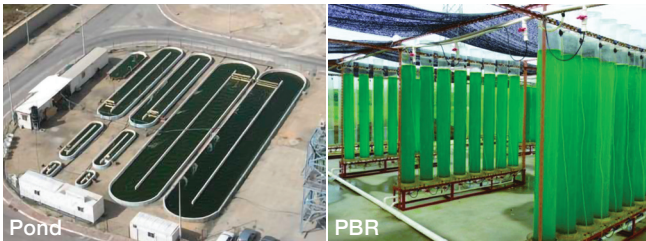
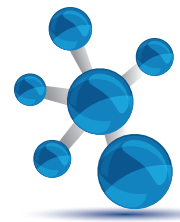
- la limitazione da nutrienti (azoto, o nel caso di diatomee anche silicati) che può portare ad un contenuto lipidico superiore al 40%;
- parametri abiotici come l'alto irraggiamento, efficace per promuovere l'accumulo di lipidi neutri, diretti precursori del biodiesel (al contrario il basso irraggiamento stimola l'accumulo di lipidi polari associati alle membrane cellulari, come i glicolipidi e i fosfolipidi).

Assumendo dei valori di produzione di biomassa microalgale pari a 15-25 t/ha/anno, e 30-70% di contenuto lipidico nelle cellule (rispettivamente, senza ottimizzare le condizioni di accumulo di lipidi oppure ottimizzandole), la produzione lipidica ottenibile sarebbe di 4,5-17,5 t/ha/anno, 2-3 ordini di grandezza superiore rispetto a quella di piante oleaginose quali soia, colza e girasole, e in linea con la produttività della palma da olio. Tali produttività si tradurrebbero in consumi di suolo nettamente

inferiori nel caso in cui le microalghe fossero utilizzate per produrre combustibili liquidi per il trasporto come il biodiesel: considerando che l'attuale produzione di biodiesel a livello globale è circa 35 Mt/anno [11], utilizzando olio di soia come materia prima sarebbero necessari 50-175 Mha di suolo, contro 3-8 Mha nel caso fossero utilizzate microalghe con crescita non ottimizzata o 2-5 Mha nel caso fossero utilizzate microalghe con produzione lipidica ottimizzata (per confronto la superficie agricola in Italia è di circa 12 Mha) [12]. Tuttavia, sebbene alcuni aspetti della

produzione di biodiesel da microalghe siano sembrati promettenti e favorevoli rispetto all'uso di oli vegetali, i costi previsti per la produzione di questi "biocombustibili di terza generazione" sembrano nettamente superiori ai prezzi del petrolio, anche con le ipotesi più ottimistiche. E nonostante le microalghe siano potenzialmente fonte anche di altri biocombustibili liquidi come il bioetanolo, poiché ricche di polisaccaridi (fino al 70% come amido nei cloroplasti e cellulosa nella parete cellulare di molte specie) non associati a lignina (uno dei maggiori ostacoli alla fermentazione di biomasse lignocellulosiche), ad oggi la ricerca è ancora prevalentemente focalizzata sulla trasformazione dei lipidi microalgali in biodiesel. L'Aquatic Species Program si concluse nel 1996 indicando che [9]:

- 1) gli unici sistemi di coltivazione in grado di essere economicamente competitivi per la produzione di prodotti a basso costo e largo volume (low value high volume, LVHV) come i combustibili sono gli *open ponds*; i fotobioreattori (sistemi chiusi, PBR) sembrano essere sistemi idonei per la produzione di composti chimici ad alto valore (high value low volume, HVLV) con applicazioni nell'ambito cosmetico o nutraceutico (Tab. 2). I costi di produzione, di mantenimento, di pulizia e di costruzione dei PBR sono circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quello degli *open ponds* (circa 100 dollari/m²) [13];
- 2) mantenere colture monospecifiche di alghe produttrici di lipidi in *open ponds* sembra irrealistico, considerando che tali sistemi sono proni alle contaminazioni e in genere le specie accumulatrici non



Parametri	Confronto
Rischio di contaminazione	Pond > PBR
Produttività	PBR > Pond
Perdite di H ₂ O	PBR ~ Pond
Perdite di CO ₂	Pond > PBR
Inibizione da O ₂	PBR > Pond
CAPEX e OPEX	PBR > Pond
Controllo di processo	PBR > Pond

Tab. 2 - Vantaggi e svantaggi dei due principali approcci di coltivazione microalgale, gli *open ponds* e i fotobioreattori (PBR)

sono robuste/resistenti e in grado di crescere con produttività elevata al variare delle condizioni ambientali e climatiche (Tab. 2); tali sistemi risultano idonei solo per la coltivazione di un numero limitato di specie che riescono a crescere in condizioni ambientali selettive (es. *Spirulina*, *Chlorella* e *Dunaliella*), in quanto influenzati fortemente dalle caratteristiche climatiche del luogo. Nei sistemi chiusi come i fotobioreattori, invece, può essere coltivata una singola specie algale, sia in ambienti esterni che interni, garantendo un basso rischio di contaminazione, ed offrendo un migliore controllo della fisiologia cellulare e conseguente maggiore crescita (34-61 t/ha/anno vs 15-25 t/ha/anno per gli *open ponds*), condizioni di coltivazione riproducibili, e basse perdite di CO₂ [13]; 3) l'aumento del contenuto di trigliceridi nelle microalghe grazie a crescite effettuate in condizioni tali da promuovere la via metabolica dei lipidi (es. carenza di nutrienti) non corrisponderebbe ad un aumento della produttività lipidica poiché le cellule in condizioni di stress raggiungono produttività in biomassa limitate. Va sottolineato, invece, che l'aumento del contenuto di polisaccaridi

nelle microalghe (che possono raggiungere il 70% del peso dell'alga) in genere non avviene a scapito della produttività di biomassa.

In parallelo allo studio degli aspetti "tecnologici", negli ultimi anni sono emersi vari studi di Life Cycle Assessment (LCA) orientati ad identificare la sostenibilità ambientale ed economica della fattiva produzione di biodiesel da microalghe per il settore energetico; in particolare questi studi hanno identificato tra le fasi di produzione di biocombustibili da alghe tre principali "hotspots" particolarmente "energivori" e critici in termini di sostenibilità: 1) l'utilizzo di nutrienti per la crescita algale; 2) la raccolta e l'essiccazione della biomassa algale; 3) l'estrazione dei lipidi e la loro trasformazione in biodiesel.

1) Nutrienti

La coltivazione di microalghe richiede notevoli quantità di nutrienti, tipicamente azoto (sotto forma di nitrato o ammonio) e fosforo (sotto forma di ortofosfato), che consentono, come per le piante terrestri, di incrementare i tassi di produttività di biomassa. È stato tuttavia stimato come il consumo di fertilizzanti sia nettamente superiore nel caso delle microalghe (Tab. 3), con conseguente aumento delle emissioni di gas serra (GHG) e dei consumi energetici associati alla produzione di fertilizzanti chimici (si assume che 1,2 kg di CO₂ siano emessi per ogni kg di NH₃ prodotta) [14]. Per questo motivo, sono state individuate due opzioni per mitigare l'impatto ambientale ed economico associato all'utilizzo dei nutrienti per la crescita algale:

- il riciclaggio/riutilizzo dei nutrienti in eccesso nel mezzo di coltura;

Biomassa	Consumo di N (kg _N /kg _{olio})	Assunzioni
Colza	0,14	68 kg _N /t _{semi} ; 50% contenuto lipidico
Girasole	0,12	57 kg _N /t _{semi} ; 50% contenuto lipidico
Palma da olio	0,048	7,8 kg _N /t _{frutto fresco} ; 0,16 t _{olio} /t _{frutto fresco}
Microalghe	0,3 ^a	0,15 kg _N /kg _{biomassa secca} ; 50% contenuto lipidico
^a 0,7 kg _N /kg _{olio} ; 22% contenuto lipidico		

Tab. 3 - Consumo di nutrienti espressi come N in funzione della quantità di olio che si può ottenere da varie colture oleaginose e microalghe [14]

- l'utilizzo di nutrienti a basso costo come quelli presenti nelle acque reflue ricche di nitrati e fosfati, con il duplice vantaggio di "depurare" tali reflui e allo stesso tempo coltivare biomassa microalgale a costi inferiori, in un'ottica di economia circolare.

È importante sottolineare, però, che se dal punto di vista ambientale ed economico questa possa essere definitiva una strategia vincente, il reale potenziale dell'utilizzo delle acque reflue per la coltivazione di microalghe è limitato dalla presenza di virus e batteri o di composti organici o metalli che possono contaminare la coltura o impedirne la crescita. A questo si aggiunge un problema di concentrazione dei nutrienti, in particolare ammonio, che possono risultare tossici ad elevate quantità o problemi di penetrazione della luce nel caso di particolari acque reflue molto scure.

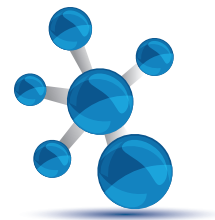
2) Raccolta e disidratazione della biomassa algale

Le microalghe sono caratterizzate da cellule di piccole dimensioni (2-50 μm) con carica netta superficiale negativa (per la presenza di gruppi funzionali silanoli o polioli), disperse in mezzi di coltura in cui raggiungono densità estremamente basse (circa 1-2 g/L negli *open ponds* e 2-3 g/L nei fotobioreattori industriali). Tutti questi fattori contribuiscono ad incrementare i costi di raccolta e il dispendio energetico associato (20-50% del costo totale della produzione di biomassa algale), ostacolandone di fatto la commercializzazione orientata a prodotti "low value high volume" come i combustibili. Negli ultimi decenni sono state sviluppate varie tecniche di raccolta, suddivisibili in metodi per separare le microalghe dalla coltura, tra cui la flocculazione, e metodi per concentrare la sospensione di microalghe (inspessimento) dopo averle separate dalla coltura, come la centrifugazione e la filtrazione. Studi LCA [15] hanno dimostrato che effettuare l'inspessimento senza prima aver operato una raccolta della biomassa mediante, ad esempio, flocculazione, comporta un dispendio energetico importante nell'intero bilancio energetico della produzione di biocombustibili da alghe (circa il 90%, indipendentemente dal metodo di inspessimento). E sebbene i metodi di separazione della biomassa algale dal medium di coltura possano contribuire significativamente alla riduzione del

consumo energetico, ad oggi né la centrifugazione né la filtrazione risultano metodi fattibili per una coltivazione di microalghe su scala commerciale a fini energetici. A differenza dei metodi di inspessimento, la flocculazione ha un impatto energetico inferiore; avendo le microalghe una carica superficiale netta negativa, l'aggiunta di un flocculante caricato positivamente al mezzo di coltura è in grado di neutralizzare tale carica e favorire l'agglomerazione creando ponti tra le singole cellule e quindi flocculi più densi e tendenti a depositarsi per gravità. Sali di ferro ed alluminio (es. FeCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) sono tra i flocculanti inorganici più studiati per raccogliere la biomassa algale: se da un lato non rappresentano alternative compatibili con l'utilizzo della biomassa per fini nutraceutici, alimentari o cosmetici (per l'elevata concentrazione di elementi tossici che si ritrova nella biomassa flocculata stessa), l'applicazione in ambito energetico vedrebbe la produzione di combustibili esenti da tali problematiche ma residui post-estrazione con le stesse elevate concentrazioni di elementi tossici. Per questo motivo, per le alte dosi necessarie per ottenere risultati soddisfacenti e per una forte dipendenza del processo di flocculazione dal pH, l'attenzione è stata spinta verso i flocculanti organici, sintetici o naturali (es. chitosano) ed i bioflocculanti (polimeri escreti da microorganismi come gli esopolisaccaridi), biodegradabili e meno tossici degli equivalenti inorganici. È importante sottolineare tuttavia come questi flocculanti più sostenibili siano relativamente specie-specifici, ad esempio inefficaci con microalghe marine a causa dell'elevata forza ionica dell'acqua di mare.

3) Estrazione e trasformazione dei lipidi

A differenza delle colture energetiche terrestri (es. palma da olio), dopo la raccolta e l'inspessimento la biomassa microalgale presenta ancora un notevole tenore di acqua (60-80% circa) che deve essere rimosso prima della fase di estrazione dei lipidi, in quanto l'acqua crea di fatto una "barriera" all'accesso dei solventi apolari affini alla matrice lipidica neutra riducendone l'efficacia. Alla fase di raccolta ed inspessimento segue, quindi, una fase di essiccamento che porta la quota di energia richiesta per il processo complessivo di disidratazione a coprire l'85% del consumo energetico totale [16]. La successiva fase



di estrazione dei lipidi è un processo altrettanto energivoro a causa della combinazione di vari fattori, tra cui la fisiologia algale stessa (le microalghe hanno una parete cellulare spessa e rigida, composta da proteine e polisaccaridi con elevata resistenza meccanica e chimica), i parametri di processo (temperatura e pressione), e il recupero del solvente post-estrazione per separare i lipidi estratti. In particolare, la rigidità cellulare di molti ceppi algali richiede di essere gestita tramite l'applicazione di pretrattamenti meccanici (es. con microonde, ultrasuoni, omogeneizzazione ad alta pressione, ed elettroporazione), chimici (es. mediante shock osmotico, o con acidi, basi e tensioattivi) e biologici (es. mediante enzimi per degradare i polisaccaridi e/o le proteine) [17].

Una delle maggiori sfide nel campo di questi processi "downstream" è lo sviluppo di protocolli di estrazione/trasformazione direttamente dalla biomassa "umida" o dalla coltura, utilizzando solventi organici in grado di interagire con le cellule microalgali nonostante queste tendano a rimanere nella fase acquosa a causa delle loro cariche superficiali. Tuttavia, il processo di estrazione dei lipidi tramite processi su biomassa "umida" consuma circa 3 volte più energia rispetto al processo di estrazione da biomassa secca, arrivando a compensare l'energia spesa per disidratare la biomassa stessa [18]. Processi come la liquefazione idrotermale (HTL, a pressioni di 5-20 MPa e temperature di 250-450 °C), che gestiscono l'intera biomassa algale umida in tutte le sue componenti e non solo la frazione lipidica, sono al momento un'alternativa molto interessante per la produzione di combustibili liquidi (bio-oli). In particolare, i trattamenti idrotermali possono essere applicati utilizzando meno del 5% dei costi energetici necessari per l'essiccazione completa della biomassa e fornire, allo stesso tempo, sia una fase acquosa arricchita in nutrienti che possono essere riutilizzati nel processo di coltivazione, sia un vettore energetico (costituito da idrocarburi e composti azotati), migliorando il bilancio energetico complessivo del ciclo di vita dei biocarburanti [19]. Nel 2012, il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) ha introdotto la liquefazione idrotermale come una delle cinque tecnologie di conversione della biomassa più promettenti a fini energetici, soprattutto nel caso in cui tale biomassa abbia un elevato contenuto di umidità [20].

Verso un concetto di bioraffineria algale

Nonostante i cospicui investimenti e i notevoli sforzi di ricerca compiuti principalmente dal 2007, un uso sostenibile e diffuso dei biocarburanti microalgali è ad oggi utopistico. Gli elevati costi di produzione della biomassa algale (~30 dollari/kg) rappresentano il collo di bottiglia più rilevante per la commercializzazione odierna e futura. La microalga "energetica" ideale dovrebbe avere un'elevata produttività primaria, un alto contenuto lipidico, una buona resistenza in coltivazioni outdoor e un'ottima tolleranza a fluttuazioni di temperatura e salinità. Sebbene un'ampissima varietà di specie siano state valutate in questi anni, nessuna di queste si è rivelata idonea allo scopo; la limitazione più significativa risiede nel fatto che le condizioni ambientali che favoriscono un'elevata produttività primaria e una crescita veloce di biomassa (mezzi di coltura ricchi di nutrienti), sono in realtà sfavorevoli all'accumulo di lipidi, che in genere avviene quando l'alga è in carenza di nutrienti essenziali. Inoltre vari fattori ambientali influenzano la fotosintesi riducendone l'efficienza a livelli ampiamente inferiori di quelli massimi teorici (ad esempio in condizioni di piena luce, l'efficienza fotosintetica, e quindi la produttività primaria, è ridotta a circa 1/3 del massimo teorico). Va tuttavia sottolineato che, anche nella più ottimistica delle ipotesi di avere organismi altamente produttivi, con una efficienza fotosintetica prossima ai massimi teorici in grado di convertire completamente la luce solare in biomassa, le analisi socio-economiche dimostrano comunque che il costo del biodiesel ottenibile da alghe sarebbe doppio di quello del diesel da petrolio. Per questo motivo, la co-produzione di biocombustibili e sottoprodotti ad alto valore aggiunto sembra essere la soluzione *win-win* per massimizzare i benefici, sia economici che sociali. Questo concetto si traduce nella realizzazione di una bioraffineria, come processo industriale volto a convertire la biomassa algale in diversi composti chimici, materiali e vettori energetici mediante un approccio a cascata orientato alla valorizzazione di tutte le componenti [21]. In quest'ottica, analogamente alle bioraffinerie basate su biomasse terrestri, l'estrazione di composti chimici ad alto valore dovrebbe essere seguita da processi fermentativi/termici per la produzione

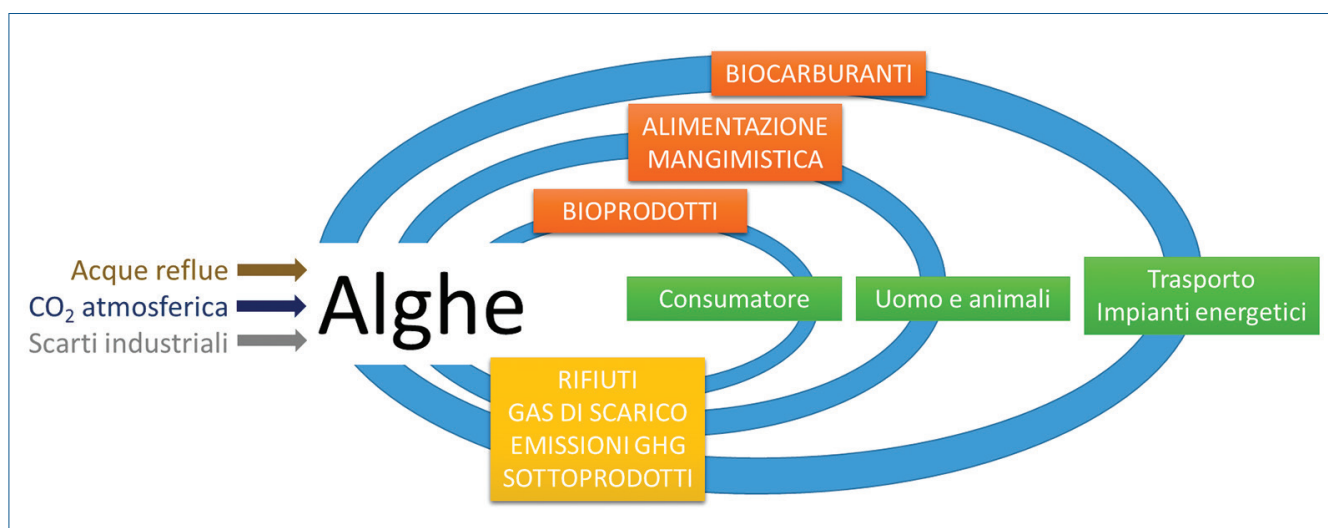


Fig. 4 - Concetto di bioraffineria algale (adattata da [22])

di energia o per applicazioni a minor valore, come la mangimistica, al fine di ottimizzare l'utilizzo delle risorse, massimizzare la redditività e ridurre al minimo la produzione di scarti (Fig. 4). L'integrazione in questo approccio di fonti di CO₂ e nutrienti di scarto (es. CO₂ in uscita da digestori anaerobici e nutrienti contenuti in acque reflue) contribuirebbe a ridurre ulteriormente i costi di produzione e aumentare la sostenibilità dei prodotti microalgali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.E. Huntley, D.G. Redalje, *Mitig. Adapt. Strat. Gl.*, 2007, **12**, 573.
- [2] A. Demirbas, M.F. Demirbas, *Energ. Convers. Manage.*, 2011, **52**, 163.
- [3] O. Ciferri, *Microbiol. Rev.*, 1983, **47**, 551.
- [4] G. Abdulqader, L. Barsanti *et al.*, *J. Appl. Phycol.*, 2000, **12**, 493.
- [5] I. Barkia, N. Saari *et al.*, *Mar. Drugs*, 2019, **17**(5), 304.
- [6] H. Chen, T. Li *et al.*, *Planta*, 2019, **249**, 195.
- [7] https://knowledge4policy.ec.europa.eu/dataset/beo-emodnethumanmicroalgae_en
- [8] R. Araújo, F. Vázquez Calderón *et al.*, *Front. Mar. Sci.*, 2021, **7**, 626389.
- [9] <https://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24190.pdf>
- [10] L. Rodolfi, G.C. Zittelli, *Biotechnol. Bioeng.*, 2009, **102**, 100.
- [11] <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-biofuel-production-in-2019-and-forecast-to-2025>
- [12] <https://data.worldbank.org/indicator/AG.LND.AGRI.K2>
- [13] J. Ruiz, G. Olivieri *et al.*, *Energ. Environ. Sci.*, 2016, **9**(10), 3036.
- [14] S. Kim, B.E. Dale, *Biomass Bioenerg.*, 2005, **28**, 475.
- [15] K. Sander, G.S. Murthy, *Int. J. Life Cycle Assess.*, 2010, **15**, 704.
- [16] L. Lardon, A. Helias *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 6475.
- [17] J. Kim, G. Yoo *et al.*, *Biotechnol. Adv.*, 2013, **31**, 862.
- [18] L. Xu, D. Brilman *et al.*, *Bioresource technol.*, 2011, **102**, 5113
- [19] L. Garcia Alba, C. Torri *et al.*, *Energy Fuels*, 2012, **26**(1), 642.
- [20] C. Yang, R. Li *et al.*, *Green Chem.*, 2016, **18**, 3684.
- [21] L. Zhu, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, **41**, 1376.
- [22] Y.K. Leong, K.W. Chew *et al.*, *Trends Plant. Sci.*, 2021, **26**, 729.

Biofuels from Algae: a Sustainable Alternative?

Microalgae have received a lot of attention as a feedstock for third-generation biofuels, thanks to their peculiar physiology and potential socio-economic benefits. However, the economic and environmental sustainability of the entire life cycle of algal biofuels is largely debated, and the technologies available for the cultivation and transformation of microalgae into energy carriers are not yet commercially competitive.

Alberto R. de Angelis^a, Paolo Pollesel^b, Carlo Perego^a^aEni SpA, Research & Technological Innovation, S. Donato Milanese, Milano (I)^bEni SpA, Research & Technological Innovation, Novara (I)

alberto.de.angelis@eni.com

IONIC LIQUIDS FOR THE REMOVAL OF H₂S AND MERCAPTANS FROM NATURAL GAS

Methane is the main component of natural gas but higher alkanes, water, nitrogen, carbon dioxide, H₂S and mercaptans are often present. H₂S and mercaptans have to be removed from natural gas due to their toxicity, corrosion issue and noxious combustion products (SO_x). In this review, we will report the results obtained in the removal of H₂S and mercaptans using ionic liquids, whose properties can be easily tuned with a proper choice of the anion and of the cation.

Introduction

Natural gas is the fossil energy source with the lowest carbon to hydrogen ratio; therefore it has a crucial role in an energy transition aimed to a progressive decarbonization of the energy system.

As a matter of fact, due to its high energy density, natural gas combustion produces less CO₂ emission per unit of energy with respect to oil and coal. This is why natural gas is gaining market share at the expense of both coal and oil, especially in sectors that are difficult to decarbonize, such as heavy-duty transport and heat generation in industry. Also in the power energy generation sector, where the role of renewables is growing faster, the use of natural gas will remain relevant due to its role as a provider of power system flexibility (**World Energy Outlook 2019 IEA**). In such a context it is very important to develop more efficient technologies for the production, purification and treatment of natural gas, in order to favor its utilization.

Natural gas composition can be very variable, even if methane is typically the main component. A representative composition range for natural gas is reported in Tab. 1.

The specifications for the content of impurities in pipeline gas are very low and even lower in gas fed to LNG plant, while the gas coming from wells may contain contaminants in quantity up to 30% vol. or higher.

Compound	Molar fraction
Methane	0.75-0.99
Ethane	0.01-0.15
Propane	0.01-0.10
<i>n</i> -Butane	0.00-0.02
Isobutene	0.00-0.01
<i>n</i> -Pentane	0.00-0.01
Isopentane	0.00-0.01
Hexane	0.00-0.01
Heptane plus higher hydrocarbons	0.00-0.001
<i>Nonhydrocarbons</i>	
Nitrogen	0.00-0.15
Carbon dioxide	0.00-0.30
Hydrogen sulfide	0.00-0.30
Helium	0.00-0.05

Tab. 1 - Natural gas typical composition range [1]

CO₂ and H₂S are very frequently present in natural gas in variable amounts and several industrial processes are available for their separation. The methods for separation of CO₂ and/or H₂S depend on their quantity. For large quantities the preferred method consists of absorption in aqueous alkanolamine solution, whose active component depends on natural gas composition. For the treatment of acid gas, whose main contaminant is CO₂ the first amine to be developed for this use was ethanolamine (MonoEtanol Amine or MEA) [2, 3]. Secondary amines, such as diethanolamine (DEA) proved to be more stable and require less heat for their regeneration than MEA [4]. Mixture of different primary alkanolamine (MEA or 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)), secondary alkanolamine (DEA) or tertiary alkanolamine (*N*-methyl diethanolamine or MDEA) proved to be more efficient in CO₂ removal than single alkanolamine [5]. When both H₂S and CO₂ are present in similar concentration in the natural gas to be treated, the most proper alkanolamine solution is usually MDEA activated with piperazine (PZ). [6]. There are also natural gas fields in which H₂S concentration largely exceeds that of CO₂, for the treatment of these gasses not only alkanolamine solution but also specific processes, such as cryogenic separation, are currently adopted according to H₂S concentration [7].

The amine plant consists of two units (Fig. 1): an

absorption column, in which CO₂ and H₂S react with amine solution forming in the first case a carbamate in the second one a hydrosulfide; and a regeneration column in which the carbamate and hydrosulfide are decomposed and amine solution is regenerated.

Since absorption reaction is very exothermic, the absorbing column usually works at temperatures lower than 50 °C, often in the presence of cooling equipment.

On the contrary, the regeneration column needs heat to decompose carbamate and hydrosulfide, therefore the regeneration is usually performed at temperatures higher than 120 °C.

These processes are very energy consuming: e.g. the enthalpy of adsorption can be higher than -100 kJ/mole CO₂ for MEA solution [8], since a chemical reaction takes place between the acid component and the amine, therefore the regeneration step requires energy to break down the previous formed chemical bonds. Secondary (DEA) and tertiary alkanolamine (triethanolamine (TEA)) require much lower heat of regeneration than MEA [9].

Furthermore, amines decompose quite quickly under reaction conditions [10] and that often generate also corrosion problem to the plant, mainly in the regeneration unit.

MEA proved to be the most corrosive alkanolamine [11] in regeneration unit, but corrosion is a relevant

issue towards carbon steel also for DEA, MDEA, AMP and PZ [12]. Amines technologies are by far the most applied not only for natural gas sweetening but also for CO₂ and H₂S removal in refineries and petrochemical plants. More recently amines technologies have been proposed for complete capture of CO₂ from flue gas of power plants and of methane steam reforming plants for the production of blue hydrogen, i.e. hydrogen production combined with carbon capture and storage.

However, beside amines other technologies have been applied for acid gas removals. For CO₂ re-

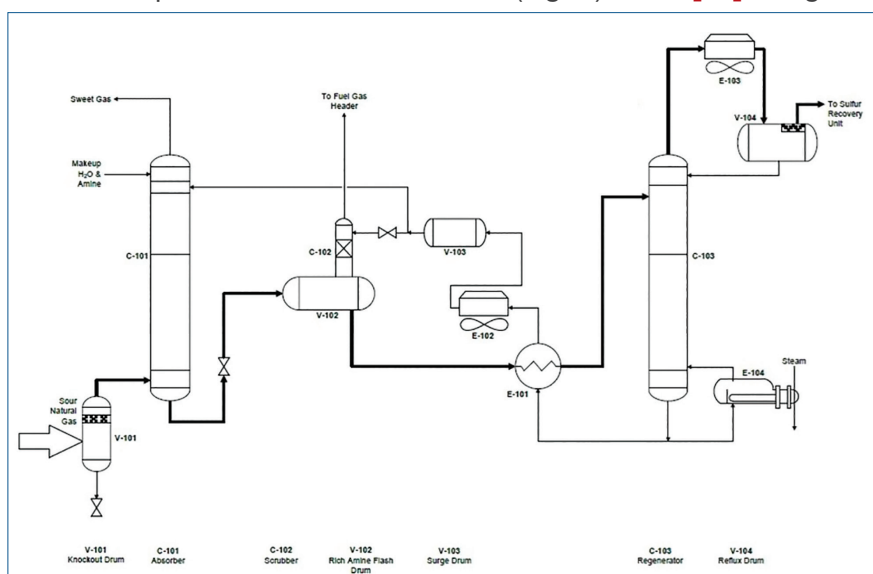
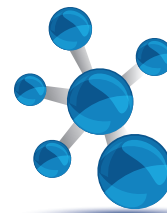


Fig. 1 - Amine treating gas plant



removal at high partial pressure from gases having little or no H_2S alkali salt-based chemical separation systems also find application. Commercially alkali systems include the different hot potassium carbonate processes.

For removal of acid gases at high partial pressures also physical solvents are applied. These technologies depend on the physical solubilities of acid gases for their removal, therefore without reaction. At the proper operating conditions physical solvent can then remove CO_2 , H_2S and mercaptans. Several physical processes are available using proprietary solvents based on alcohols, carbonates, pyrrolidones, and ethers: the most diffused are Purisol [13], Selexol [13] and Rectisol [14].

These industrial solvents have some drawbacks such as degradation due to chemical reactions and elevated costs for refrigeration requirements and materials of construction required for low temperatures (e.g. Rectisol process).

The use of ionic liquids in acid gas treatment and in particular for carbon capture has been proposed more recently. Ionic liquids are water free salts that melts at temperature up to $100\text{ }^\circ\text{C}$ [15]; being melted salts they are liquid in a wide range of temperature, and they possess a unique property in the liquid phase: an almost negligible vapor pressure. Wide range of temperature in the liquid phase and negligible vapor pressure make ionic liquids ideal candidates for absorption and purification of gas mixtures [16].

C. Pomelli and his coworkers at University of Pisa published the pioneering paper on the use of ionic liquids for H_2S absorption [17], starting from this one several groups of research have faced the subject as here summarized.

Ionic liquids as physical solvents for H_2S

Ionic liquids are polar solvents [16] and even though they can dissolve both polar and non-polar molecules they are expected to dissolve preferentially polar molecules in a gas mixture of polar and non-polar molecules, such it is a natural gas.

The first paper on H_2S physical absorption in ionic liquids was written by C. Pomelli *et al.* in 2007 [17]. These authors determined the solubility of H_2S in different ionic liquids at moderate pressure using

NMR: some have the same cation (3-butyl, 1-methyl-imidazolium) with different anion (chloride, tetrafluoroborate, triflate, bis-trifluorosulfonimide) or different anion (substituted pyridinium or imidazolium) with the same cation (bis-trifluorosulfonimide). In all cases the solubility of H_2S is very high, ranging the molar fraction between 0.72 and 0.9 depending on the couple cation-anion chosen.

A.H. Jalili *et al.* [18] two years later determined the solubility of H_2S at higher pressure (up to 1 MPa). The measurement was performed degassing the ionic liquids at low pressure and increasing H_2S in a high pressure equilibrium cell: the absorption was measured in three different ionic liquids based on imidazolium (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, ([bmim][PF₆]), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]), and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide ([bmim][Tf₂N]). In Fig. 2 are reported the performances of these ionic liquids in the absorption of H_2S at different pressures.

The solubility of H_2S proved to follow the same trend shown by C. Pomelli at lower pressure: [bmim][Tf₂N] > [bmim][BF₄] > [bmim][PF₆].

The authors also wrote that the solubility of H_2S in these ionic liquids is much higher than that of CO_2 and therefore these ionic liquids could be used for the selective separation of CO_2 and H_2S in a gas stream containing them both.

These authors supported their assumption determining comparative absorption and diffusion of both CO_2 and H_2S in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate at pressure up to 1.1 MPa and temperature between 303.15 to 353.15 K [19]. The solubility of H_2S was about three times higher than

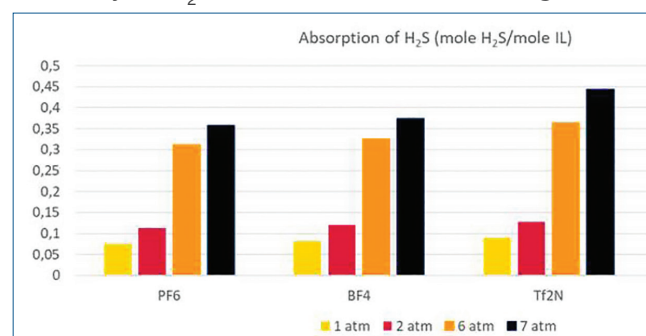


Fig. 2 - Influence of the pressure on H_2S physical absorption on bmim based ionic liquids [18]

that of CO₂ and its diffusion coefficient is of the same order of magnitude as that of CO₂.

Such a high solubility was attributed from the authors not only to the polarity of the molecule, but also to the strong interaction between H₂S and the molecule of the ionic liquids, which was calculated to be in the range of 7-14 kcal/mole, similar to that of the hydrogen bond.

In the same year other authors tried to correlate the solubility of light compounds, such as NH₃, SO₂ and H₂S, in ionic liquids, analyzing the deviation to ideality in liquid phase using the Flory-Huggins model [20]. While for SO₂ and NH₃ the Flory-Huggins model can describe the non-ideality of VLE equilibria, for H₂S the residual contribution to the excess Gibbs energy presents a non-negligible positive contribution that reduces the quality of the predictions by this approach.

Another model to describe the solubility of H₂S in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate ([BMIM][MeSO₄]), in mixture of CO₂/H₂S, was Redlich-Kwong tertiary equation of state [21]. The authors demonstrated that VLLE for H₂S/[bmim][MeSO₄] is highly asymmetric with an unusually narrow (mole fraction H₂S between 0.97 and 0.99) LLE gap and they were able to model this extremely narrow and rare LLE gap successfully. The ternary VLE data were extremely useful and sensitive to the binary H₂S/[BMIM][MeSO₄] EOS construction and validated their results. This ionic liquid proved also to be very selective towards H₂S with a selectivity CO₂/H₂S which reached the value 1/13.5.

This selectivity value is quite high and promising for the separation of gas mixture containing both CO₂ and H₂S, while other ionic liquids proved to be much less selective; for example 1-bu-

Ionic liquid	Absorption molar ratio CO ₂ /H ₂ S	Ref.
BMIM Br	3.75	[14]
BMIM PF ₆	3.7	[15]
BMIM [MeSO ₄]	13.5	[13]
BMIM BF ₄	3.0	[11]

Tab. 2 - Physical absorption selectivity with different ionic liquids

tyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]), demonstrated to have a selectivity CO₂/H₂S of 3.75 [22] similar to 3.7 of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF₆]) [23]. Adsorption selectivity with different BMIM-based ionic liquids are listed in Tab. 2.

Relationship between physical absorption of H₂S in ionic liquids depending on the cation and the anion of the ionic liquid, as a function of the pressure and of the temperature, was determined with more than one thousand pieces of data, which were elaborated through Extreme Learning Machine [24]. The model proved to be very accurate with a difference among experimental data and calculated ones, which in the most cases is lower than 5%.

Ionic liquids as chemical solvents for H₂S

Chemical absorption of H₂S has been studied in ionic liquids, whose anion is a carboxylate and the cation is 1-alkyl-3-methylimidazolium [25].

The authors studied three different carboxylic acids: acetate, lactate and propionate with the same cation emim (1-ethyl-3-methylimidazolium). They demonstrated that the chemical absorption of H₂S is dependent on the strength of the carboxylic acid: the higher is pK_a of the acid, hence the lower is the pK_b of the conjugated base, the lower is the chemical absorption of H₂S in the ionic liquid. In fact, the pK_a of lactic acid is 3.86, that of acetic acid is 4.75 and that of propionic acid is 4.87 and the absorption capacity follows the sequence emim (propionate) > emim (acetate) > emim (lactate).

The carboxylate anions aren't strong enough to deprotonate H₂S (PK_{a1}=6.89) but they can react through acid-base interaction and hydrogen bonds formation: the weaker the acid, the higher is the enthalpy of reaction between the ionic liquid and H₂S (see Tab. 3). In fact, ΔH⁰=-25 KJ/mole was measured for

Acid	pK _a	Δ (kJ/mole)
Lactic	3.86	-25
Acetic	4.75	-32
Propionic	4.87	-62.3

Tab. 3 - Influence of acid strength in H₂S chemical absorption (emim)(acid)

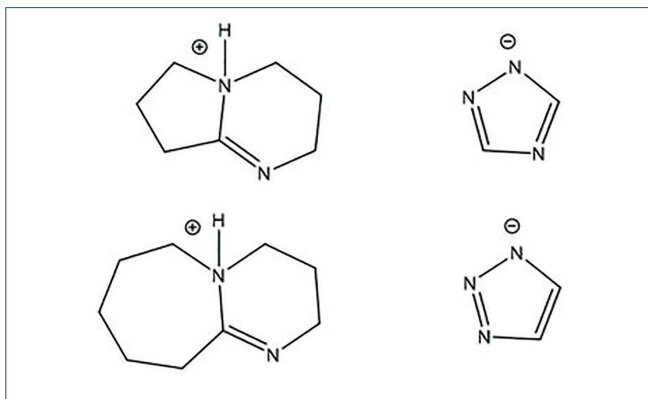


Fig. 3 - Azole based ionic liquids; all combinations cation-anion are described in [18]

emim lactate, $\Delta H^0 = -32$ KJ/mole was measured for emim acetate and $\Delta H^0 = -62.3$ KJ/mole was measured for emim propionate. The authors demonstrated also that the structure of H_2S -ionic liquid complex is AB_2 where A is H_2S and B is the ionic liquid so that in the complex there are two molecules of ionic liquid for each molecule of ionic liquid.

Another interesting ionic liquid for H_2S chemical absorption is that based on ionic liquids based on azole anions [26] and protonated DBU (1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) and DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene) (see Fig. 3). The chemical absorption of H_2S was demonstrated by the authors both by the high molar ratio H_2S /ionic liquid molecule (between 1.05 and 1.2 at ambient pressure depending of the anion chosen) and the high enthalpy of absorption of H_2S in different azole based ionic liquids (between -44.3 and -62.9 kJ/mole).

These ionic liquids demonstrated also to be very selective in H_2S compared to absorption of CO_2 and methane, with a molar ratio H_2S/CO_2 between 4.6 and 7.5 at ambient pressure.

Unfortunately, such selectivity is sharply reduced in the presence of water, which promotes CO_2 absorption through hydrogen carbonate formation. However, the ionic liquid based on azole anion proved to be effective and stable for at least five cycles of absorption and regeneration.

Ionic liquids for mercaptans removal

The first process for the removal of mercaptans from natural gas and light hydrocarbon mixture was described in 2001 [27]. In this patent it was

claimed the use of a strong inorganic base, preferred one is NaOH, dissolved in an ionic liquid. Mercaptans are absorbed in this solution and transformed in sodium alkyl thiolate, which is then oxidized in a further step to disulfide with air. Disulfide is not soluble in the ionic liquid and therefore it is easily separated and the NaOH solution in ionic liquid is then recycled. At present there are no available information of the scaling up of this process.

In a more recent patent [28] the use of basic ionic liquid, made of a quaternary ammonium salt as cation and hydroxide, carbonate or alcoholate as an anion, was claimed to be an efficient scavenger for the removal of mercaptans from natural gas. In the patent no regeneration method is disclaimed therefore the reaction most probably is irreversible.

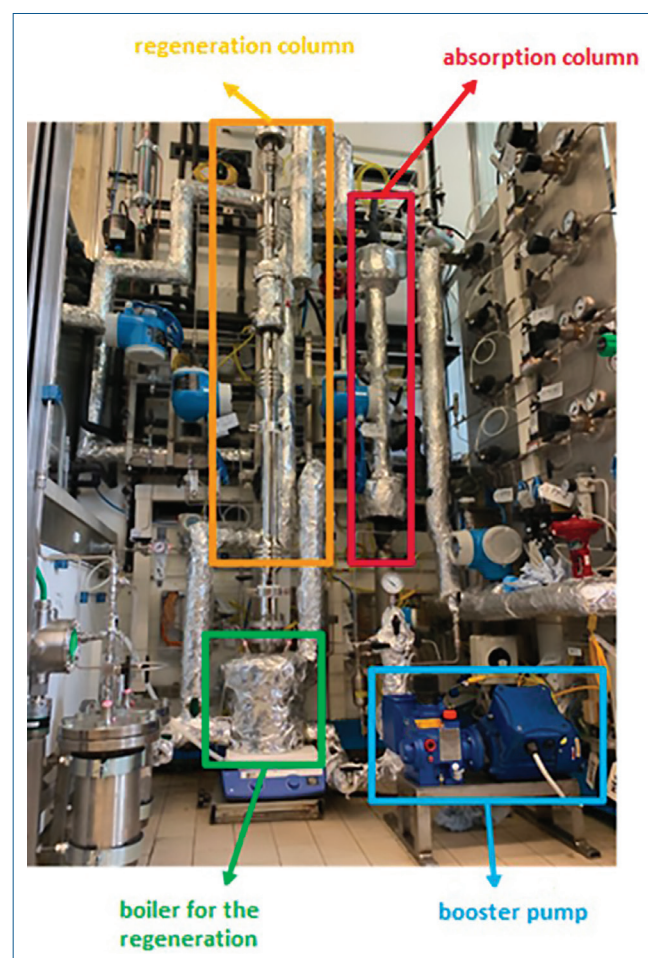


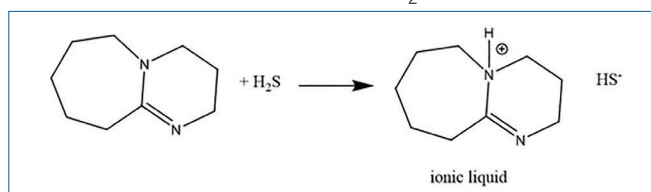
Fig. 4 - Pilot plant in Eni research center for the study of sour gas absorption

Ionic liquids as mixed (chemical and physical solvent) for H₂S and mercaptans

A mixed system, chemical absorption and physical solvent, has been developed to pilot plant scale by Eni research group, in San Donato Milanese research center. A picture of the plant is shown in Fig. 4.

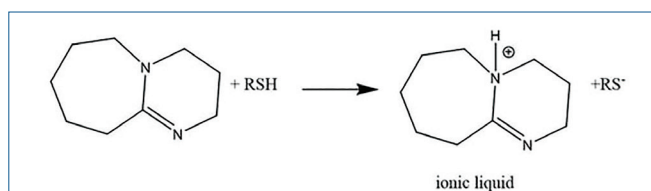
This mixed solution was described in a recent patent [29]: it consists of a strong organic base (preferred one is the DBU), an alcohol and an ionic liquid, preferably 1-methyl-3-butylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.

During the reaction a reversible ionic liquid, thermally reversible, is formed between H₂S and the base [30] (protonated DBU as cation and hydrosulfide as anion) due to chemical interaction, while the preformed ionic liquid absorbs physically H₂S (Scheme 1).



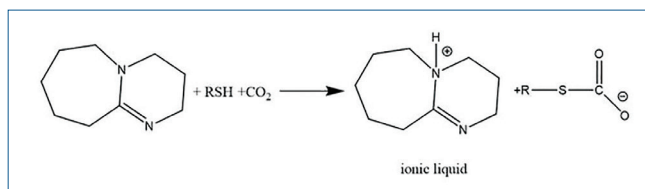
Scheme 1 - Formation of hydrogen sulfide based ionic liquid [22]

This new process is intended to reduce the energy consumption during regeneration because the absorbed H₂S is simply released reducing the pressure. The system can absorb chemically also mercaptans due to two different reaction mechanisms. When CO₂ is not present in the natural gas to be treated, mercaptans are absorbed chemically through acid base interaction with the strong organic base, due to the formation of the ionic liquids in which the cation is protonated DBU and the anion is alkyl thiolate (Scheme 2).



Scheme 2 - Formation of alkyl thiolate based ionic liquid, in absence of CO₂

When CO₂ is present mercaptans, which are much more acidic than the corresponding alcohol (i.e. butanethiol has a pKa of 10.5 vs 15 for butanol) reacts with DBU and CO₂ producing protonated DBU alkyl thiocarbonate (Scheme 3).



Scheme 3 - Formation of alkyl thiolate based ionic liquid, in the presence of CO₂

In both cases the system is reversible, and it can be easily regenerated through thermal treatment.

In a more recent patent [31] it is described a system like the previous one, made of three components: a strong organic base, an alcohol and a physical solvent such as sulfolane, dimethyl sulfoxide or 1-methylpyrrolidin-2-one.

The reactions are the same of the previous patent with the formation of a thermally reversible ionic liquid constituted of the protonated DBU as cation and hydrogen sulfide and/or alkyl thiolate as anion, while the physical absorption takes place in the physical solvent.

The advantage of this new system is that the physical solvent is much cheaper than the ionic liquid claimed in the previous patent [29].

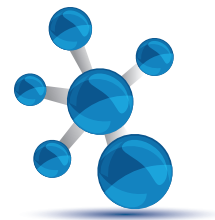
This ionic liquid proved to be very selective toward H₂S and mercaptans. Moreover, compared to alkanolamine and other solvents which are commonly used in natural gas treatment, the energy required for the regeneration step is clearly lower. Based on these properties and results, an acid gas separation process using this class of ionic liquids is under development [32, 33].

Conclusions

Ionic liquids demonstrated to be very efficient physical solvents for reversible H₂S absorption; they are also very selective when the natural gas contains also CO₂ and methane.

In this case the best physical solvent proved to be an ionic liquid, whose anion is methyl sulfonate; with this compound the molar ratio of absorbed H₂S/CO₂ reaches the highest value of 13.5/1 [21].

If the pressure of the gas to be treated is close to ambient pressure and the required concentration in the sweet gas is few ppm, the best choice demonstrated to be a chemical ionic liquid, which can efficiently remove both H₂S and mercaptans from natural gas.



A cheaper solution, which possesses both merits of the chemical ionic liquids (very low concentration of H₂S and mercaptans in the sweet gas) and physical solvent (very low cost of regeneration of the solution after absorption) could be found in mixed physical-chemical systems [32, 33], which are able to exploit the outlet pressure of natural gas from the wells.

Acknowledgment

F. Castaldo, G. Fiori and C. Rizzo, A. Landoni are acknowledged for their helpful discussions and suggestions

REFERENCES

- [1] M. Korpis, J. Wojcik, P. M. Synowiec, *Chemik*, 2014, **68**(3), 211.
- [2] P. Luis, *Desalination*, 2016, **380**, 93.
- [3] P. Mores, P. Scenna, S. Mussati, *Energy*, 2012, **45**, 1042.
- [4] P. Galindo, A. Schäffer *et al.*, *Fuel*, 2012, **101**, 2.
- [5] R. Sakwattanapong, A. Aroonwilas, A. Veawab, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 4465.
- [6] S. Mokhatab, W.A. Poe, Handbook of natural gas transmission and processing, Elsevier, Oxford, 2012, 256.
- [7] A. de Angelis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **113-114**, 37.
- [8] I. Kim, K.A. Hoff, T. Mejdell, *Energy Procedia*, 2014, **63**, 1446.
- [9] Y.E. Kim, J.A. Lim *et al.*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, **34**(3), 783.
- [10] D. Dux, B. Schallert, *Energy Procedia*, 2016, **86**, 262.
- [11] S. Hjelmaasa, E. Storheim *et al.*, *Energy Procedia*, 2017, **114**, 1166.
- [12] P. Gunasekarana, A. Veawaba, A. Aroonwilasa, *Energy Procedia*, 2017, **114**, 2047.
- [13] R.W. Bucklin, R.L. Schendel, *Energy Progress*, 1984, **4**(3), 137.
- [14] A. Henni, P. Tontiwachwuthiku, C. Amit, *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**, 64.
- [15] N.P. Plechova, K.R. Seddon; *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123.
- [16] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6357.
- [17] C. Pomelli, C. Chiappe *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 13014.
- [18] A.H. Jalili, M. Rahmati-Rostami *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, **54**, 1844.
- [19] M. Shokouhi, M. Adibi *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 1663.
- [20] P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 6662.
- [21] M.B. Shiflett, A.M.S. Niehaus, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 4785.
- [23] H. Handy, A. Santoso *et al.*, *Separation Science and Technology*, 2014, **49**, 2079.
- [24] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, *Fluid Phase Equilib.*, 2010, **294**, 105.
- [25] Y. Zhao, H. Gao *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 2016, **61**, 3970.
- [26] K. Huang, D. Cai *et al.*, *Thermodynamics and molecular scale phenomena*, 2013, **59**(6), 2227.
- [27] X. Zhang, W. Xiong *et al.*, *AIChE J.*, 2020, **66**(6), 16936.
- [28] D.J. O'Rear, L.C. Bouderau *et al.*, WO Patent 02/34862, 2002 assigned to Chevron.
- [29] J.J. Weers, H. Nguyen *et al.*, US patent 10,093 868, 2018, assigned to Baker Hughes.
- [30] A. de Angelis, P. Pollesel, L. D'Elia, Italian Patent 2017000149793, 2017, assigned to Eni.
- [31] S.G. Khokarale, J.P. Mikkola, *RCS Adv*, 2018, **8**, 18532.
- [32] G. Bellussi, A. de Angelis, WO Patent 2020/053116, 2020, assigned to Eni.
- [33] <https://www.eni.com/en-IT/operations/sulphur-recovery.html>

Liquidi ionici per la rimozione di H₂S e mercaptani dal gas naturale

Il metano è il componente principale del gas naturale in cui sono presenti anche altri composti: CO₂, alcani superiori, acqua, N₂, H₂S e mercaptani. H₂S e mercaptani devono essere separati dal gas naturale perché sono tossici, corrosivi e, bruciando, producono SO_x. In questa review sono illustrati i risultati ottenuti nella separazione di H₂S e mercaptani coi liquidi ionici, le cui proprietà possono essere modificate con un'opportuna scelta del catione e dell'anione.



Alessia Accili
Projects and Innovation Specialist
Erion Compliance Organization
alessia.accili@erion.it

MENO CLASSI, PIÙ EFFICIENZA

L'etichetta energetica è lo strumento di cui l'Unione Europea si avvale per guidare i consumatori in scelte a basso impatto ambientale. Dal 1° marzo 2021, alcuni elettrodomestici sono accompagnati da una nuova etichetta più chiara, che consente una migliore differenziazione tra i prodotti presenti sul mercato e che mira ad incentivare ulteriori avanzamenti nelle prestazioni energetiche.



Attraverso l'emanazione del **Regolamento (EU) 2017/1369**, che abroga le precedenti Direttive 2010/30/EU e 92/75/EEC, la Commissione Europea istituisce un nuovo sistema di etichettatura energetica per alcuni elettrodomestici e prodotti di uso comune immessi sul mercato europeo: ad essere interessati dal cambio di etichetta sono lavastoviglie, lavatrici e lavasciuga, frigoriferi, cantinette per il vino, sorgenti luminose, schermi elettronici e frigoriferi commerciali con funzione di vendita diretta. L'etichetta energetica è uno strumento sviluppato allo scopo di supportare i consumatori nei propri acquisti, rendendo immediatamente chiaro quali

siano i prodotti energeticamente più efficienti e fornendo informazioni accurate e utili per paragonare, dal punto di vista dei consumi e delle prestazioni, le diverse apparecchiature presenti sul mercato. L'etichetta energetica europea, introdotta a partire dal 1995, ha subito già diverse trasformazioni per rimanere al passo con le esigenze dei consumatori e l'evoluzione dei prodotti. La nuova etichetta energetica, visibile dal primo marzo di quest'anno, accompagnerà le scelte di acquisto dei cittadini europei almeno fino al 2031; è questo il motivo per il quale vale la pena imparare subito a conoscerla (Fig. 1).

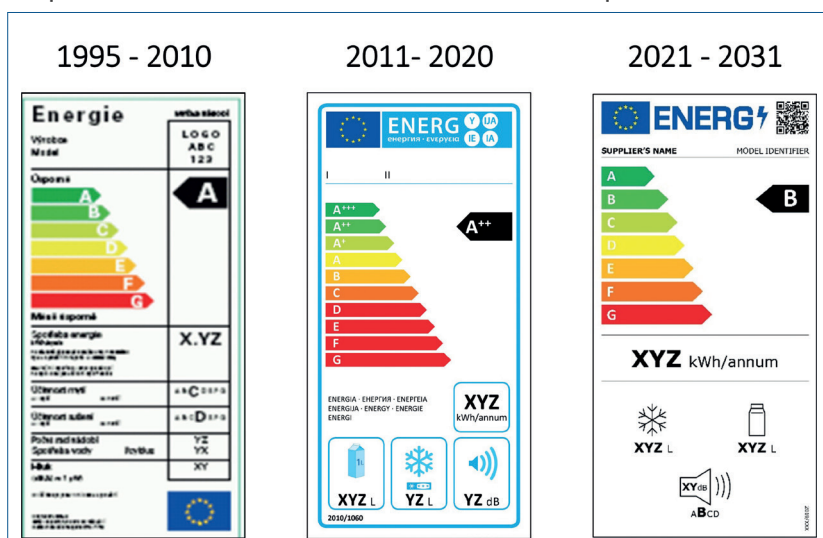
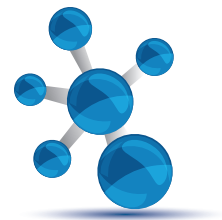


Fig. 1 - Evoluzione dell'etichetta energetica, dalla sua comparsa sul mercato europeo ad oggi

I nuovi consumatori

Dal 1995, data in cui l'etichetta energetica è stata mostrata per la prima volta nei negozi europei, ad oggi, a cambiare nel tempo non sono stati solo la grafica e il contenuto di questo strumento e la tecnologia dei prodotti, ma anche i consumatori. Analizzando, infatti, il comportamento dei consumatori in termini di acquisti, si nota che negli ultimi anni stanno emergendo due tendenze principali: da una parte, le vendite si stanno spostando verso un contesto di *omnicanalità* (ovvero la gestione sinergica dei vari canali di interazione tra azienda e consumatore per ottimizzare l'esperienza di quest'ultimo); dall'altra, i consumatori



si stanno dimostrando sempre più attenti, nelle loro scelte di acquisto, agli impatti ambientali dei prodotti.

Parlare di *omnicanalità* significa far riferimento al fatto che l'esperienza dei consumatori è sempre più composta da momenti di acquisto sia fisici che digitali: i consumatori, infatti, possono cercare il prodotto di cui hanno bisogno online; possono, quindi, poi comprarlo direttamente e farlo recapitare a casa propria o recarsi presso uno store fisico ed effettuare lì l'acquisto; oppure, possono scegliere di effettuare l'acquisto online e ritirare poi il prodotto in negozio. L'esperienza di acquisto è quindi caratterizzata da vari canali di interazione con il venditore. Questo approccio può mostrare dei limiti nel momento in cui il consumatore ha delle domande specifiche riguardo al prodotto che gli interessa e avrebbe necessità di conoscere dettagli aggiuntivi in merito, magari rispetto a caratteristiche tecniche e prestazioni energetiche dell'elettrodomestico. In questo contesto, è quindi indispensabile saper comunicare in maniera chiara e inequivocabile al consumatore le informazioni caratterizzanti i diversi prodotti presenti sul mercato. La nuova etichetta energetica è appunto un valido strumento che produttori e rivenditori hanno a disposizione per comunicare in modo efficace le caratteristiche dei prodotti ai propri clienti.

Tra le informazioni di cui i consumatori vanno alla ricerca ci sono sicuramente quelle legate al tema della sostenibilità. Secondo uno studio di **GfK**, i consumatori europei che prendono in considerazione gli aspetti ambientali al momento dell'acquisto di un nuovo elettrodomestico sono aumentati dal 37% nel 2015 al 45% nel 2018. Per essere certi di prendere decisioni che rispettino l'ambiente, i consumatori si affidano anche all'etichetta energetica, che consente di capire facilmente quale prodotto consumi meno risorse, sia in termini di energia ma anche, come nel caso delle lavatrici e delle lavastoviglie, di acqua. Questo è confermato anche da un'indagine condotta nel 2019 a livello europeo, dalla quale risulta che il 93% dei consu-

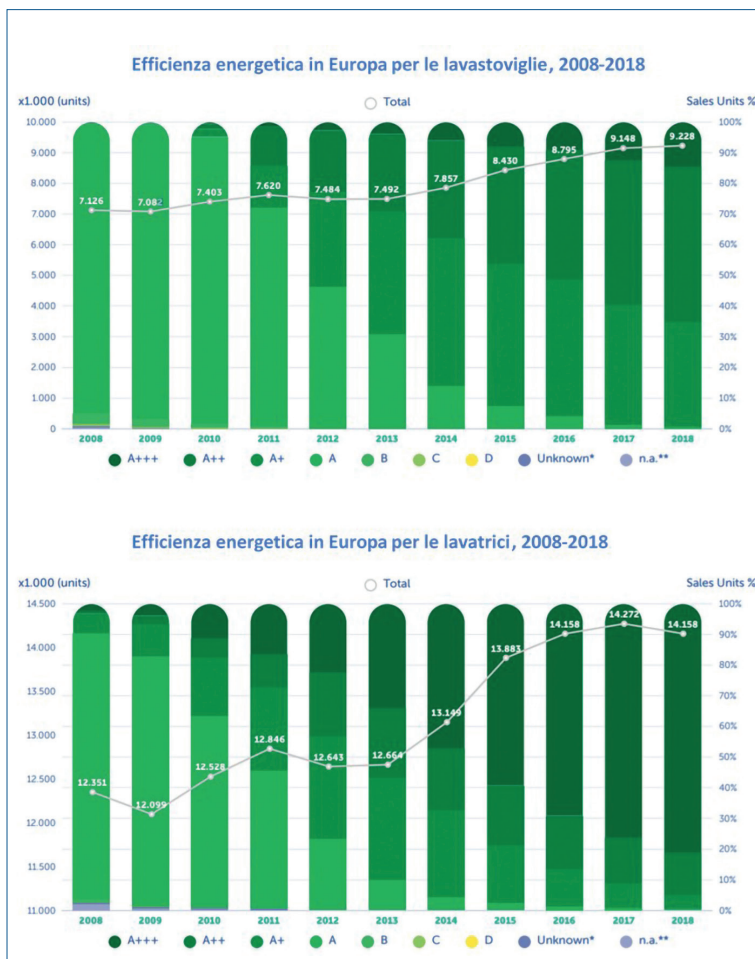


Fig. 2 - Efficienza energetica di lavastoviglie e lavatrici in Europa, dal 2008 al 2018 (dati APPLiA)

matori è in grado di riconoscere l'etichetta energetica e il 79% di esserne stato influenzato nella scelta del prodotto da acquistare.

I nuovi prodotti

A partire dal 1992, con la direttiva 92/75/CEE, l'Unione Europea ha stabilito la necessità di applicare un'etichetta energetica ai principali elettrodomestici con lo scopo di supportare i consumatori e i professionisti nelle loro scelte di acquisto di prodotti elettrici ed elettronici, indirizzandoli verso scelte più efficienti e performanti. Inizialmente, l'efficienza energetica dei prodotti era espressa attraverso una scala di classi di efficienza che andava da A (prodotti energeticamente più performanti) a G (prodotti energeticamente meno performanti); nel 2003 sono state introdotte le classi A+

e A++ e soltanto nel 2010 anche la classe A+++.

Quindi, prima dell'entrata in vigore del nuovo Regolamento (EU) 2017/1369, l'etichetta energetica comprendeva le classi che andavano da A+++ (classe nella quale rientravano i prodotti più efficienti) a G (classe riservata ai prodotti meno efficienti). Proprio le classi di efficienza energetica più elevata (A+, A++ e A+++), erano quelle in cui, grazie allo sviluppo di prodotti sempre più performanti, ricadevano la maggior parte degli elettrodomestici e delle sorgenti luminose presenti sul mercato. Da quanto si legge nel **report** elaborato da APPLiA, l'Associazione di Categoria che rappresenta in Europa e in Italia i produttori di Apparecchi Domestici e Professionali, negli ultimi anni quasi tutti i prodotti immessi sul mercato sono rientrati nella classe di efficienza A o nelle classi superiori alla A. Nei grafici sono riportate le informazioni riguardanti l'evoluzione dell'efficienza energetica di lavatrici e lavastoviglie, ma un trend analogo si riscontra anche per i frigoriferi e i televisori. È evidente quindi che la suddivisione della scala di efficienza nelle classi A+++/G sia diventata negli anni sempre meno rappresentativa del miglioramento delle performance delle apparecchiature, a causa di un *sovrappollamento* di prodotti nelle classi più efficienti e la scomparsa sul mercato di quelli di categoria inferiore, poiché i produttori hanno sviluppato tecnologie che consumano sempre meno energia.

Se da una parte il *sovrappollamento* delle classi di efficienza più alte rende difficile per i consumatori distinguere tra le performance dei vari prodotti e, di fatto, inefficiente l'etichetta, dall'altra, può anche disincentivare i produttori a migliorare le tecnologie attualmente in uso, rallentando ulteriori innovazioni e investimenti. Sono questi quindi i motivi che hanno portato l'Unione Europea a introdurre un nuovo sistema di etichettatura energetica, attraverso l'emanazione di un Regolamento Quadro e diversi **Atti Delegati**, uno per ogni prodotto interessato dal cambio di sistema di etichettatura energetica (lavatrici e lavasciuga, frigoriferi, lavastoviglie, schermi elettronici e sorgenti luminose).

La struttura e i contenuti della nuova etichetta

Vediamo ora quali sono le principali caratteristiche del nuovo sistema di etichettatura energetica

entrato in vigore dal 1° marzo 2021. Nella nuova modalità rimane la scala delle classi di efficienza colorata dal rosso al verde, ma si ritorna alla classificazione iniziale che va da A a G (questa scala può essere anche ulteriormente *accorciata* nel caso la definizione di tutte e sette le classi non sia possibile per specifici prodotti). La nuova etichetta è quindi più semplice e intuitiva, dotata di una scala senza classi contraddistinte dal simbolo "+" (come erano A+, A++ e A+++). Grazie a questa nuova scala i prodotti presenti sul mercato saranno meglio distribuiti nelle diverse classi energetiche e risulterà più semplice per i consumatori confrontare le caratteristiche dei vari elettrodomestici.

È importante sottolineare che non esiste una corrispondenza tra le classi di efficienza riportate nella vecchia etichetta e quelle riportate nella nuova, in quanto le formule, i parametri e gli intervalli di valori che consentono la determinazione della classe energetica di un prodotto secondo la nuova classificazione sono diversi da quelli che venivano utilizzati per calcolare la classe energetica del prodotto precedentemente. Di conseguenza, due diversi modelli appartenenti alla stessa famiglia di prodotti che con la vecchia scala si trovavano in classe A+++ con la nuova scala potrebbero trovarsi in classe C o D o addirittura in classi diverse tra loro. Si prevede che i primi tempi dopo l'introduzione della nuova etichetta saranno caratterizzati dalla scarsa presenza dei prodotti in classe A, in quanto uno degli obiettivi dell'introduzione di questo nuovo sistema è l'incentivazione dei miglioramenti tecnologici.

Per favorire la trasparenza nei confronti dei consumatori e una più facile sorveglianza del mercato da parte delle autorità di controllo nazionali, la nuova etichetta energetica è dotata di un codice QR. Il QR-code è scansionabile tramite smartphone e dà accesso a tutte le informazioni sul prodotto che sono state introdotte direttamente dai produttori in un database dedicato, predisposto dalla Commissione Europea e che rappresenta la banca dati europea dei prodotti dotati di etichetta energetica (EPREL). Grazie al codice QR i consumatori hanno ora la possibilità di visionare l'etichetta energetica in formato digitale e leggere le informazioni contenute nella scheda tecnica del prodotto comparan-

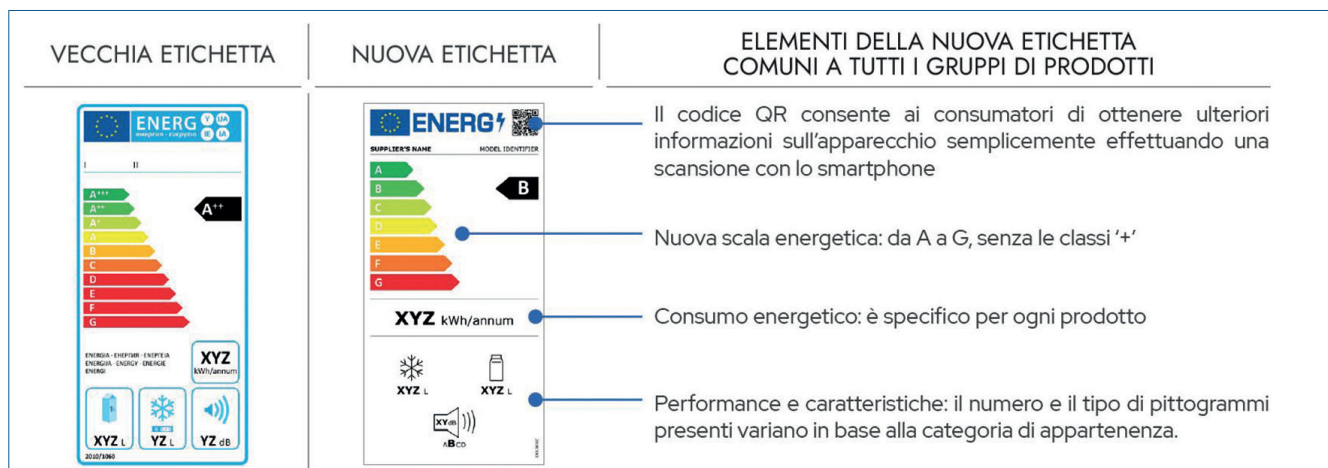


Fig. 3 - Le principali caratteristiche della nuova etichetta energetica

do facilmente le performance e le caratteristiche di prodotti e modelli diversi tra loro.

Oltre al consumo energetico (espresso, a seconda dello specifico prodotto, in consumo annuo, per ciclo o per ore di funzionamento), le nuove etichette riportano altri dati utili, non solo leggibili tramite QR-code, ma anche espressi attraverso icone e pittogrammi che danno dettagli aggiuntivi su alcune caratteristiche tecniche del prodotto come, ad esempio, relativamente al suo consumo di acqua e alla rumorosità dell'apparecchio.

Una guida completa alla lettura della nuova etichetta energetica è stata messa a disposizione da **ENEA**; mentre un **foglio informativo** che riassume le caratteristiche delle etichette è stato preparato dal progetto **Boost Energy Label Take Up - BELT**, finanziato dal programma europeo per la ricerca e l'innovazione Horizon2020.

Le tempistiche

Il riscalaggio dell'etichetta per frigoriferi e congelatori, lavatrici e lavasciuga, lavastoviglie, TV e display si è reso operativo a partire dal 1° marzo 2021, data a partire dalla quale la nuova etichetta energetica è visibile ai consumatori sia nei negozi fisici che online. È ancora possibile, però, trovare esposta nei punti vendita la vecchia etichetta in quanto il Regolamento Quadro ha previsto dei periodi di transizione per facilitare i consumatori, i distributori e i produttori nel passaggio tra il vecchio e il nuovo sistema di etichettatura. In particolare, per i prodotti immessi sul mercato prima del 1°

novembre 2020 e che non verranno nuovamente immessi sul mercato dopo questa data, il prodotto potrà essere venduto con la vecchia etichetta fino al 30 novembre 2021; dopo questa data, il prodotto, se accompagnato solo dalla vecchia etichetta, non potrà più essere venduto.

Per le sorgenti luminose invece, la prima fase di riscalaggio avverrà a partire dal 1° settembre 2021 quando la nuova etichetta energetica sarà esposta nei negozi fisici e online. Anche per questa categoria di prodotti sono state previste delle misure di transizione per poter smaltire, in ottica di efficienza delle risorse, i vecchi prodotti non dotati di nuova etichetta. In particolare, i prodotti immessi sul mercato prima del 1° settembre 2021 e che non verranno nuovamente immessi sul mercato dopo questa data, possono essere accompagnati e venduti con la sola vecchia etichetta fino al 28 febbraio 2023.

I vantaggi della nuova etichetta

L'obiettivo ultimo dell'introduzione del nuovo sistema di etichettatura energetica è quello di stimolare un uso più efficiente delle risorse, comprese quelle energetiche, e di ottenere a livello europeo un doppio beneficio: economico, cioè bollette meno care per i cittadini, e ambientale, cioè minore inquinamento, minore consumo di energia e di materie prime e riduzione della produzione di rifiuti.

La **Commissione Europea** ha stimato che il nuovo sistema di etichettatura energetica, insieme alle nuove misure introdotte sul tema dell'eco-design, entro il 2030, porteranno a livello europeo ad un risparmio

energetico di circa 230 Mtep (milioni di tonnellate equivalenti di petrolio). Per i consumatori, questo si traduce in un risparmio medio di 285 euro pro-capite all'anno sulle bollette. Inoltre, è previsto che le misure di efficienza energetica porteranno 66 miliardi di euro di entrate extra per le aziende europee.

I vecchi elettrodomestici

Abbiamo visto che l'etichetta energetica è quindi uno strumento molto efficace che è importante sapere usare correttamente al momento dell'acquisto di un nuovo elettrodomestico. Tuttavia, una volta che il consumatore ha individuato il prodotto più performante e adatto a soddisfare le proprie esigenze, è altrettanto importante che sappia come smaltire il vecchio apparecchio precedentemente installato in casa e arrivato a fine vita.

Le Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche a fine vita si identificano con l'acronimo RAEE, Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche. La corretta gestione dei RAEE è fondamentale per ridurre l'impatto che questo particolare tipo di rifiuti (ricchi di materiali che possono essere riciclati e reintrodotti nei cicli produttivi, ma anche di componenti e sostanze pericolose che possono risultare potenzialmente nocive per l'ambiente se non trattati correttamente) hanno sull'ecosistema. Proprio per massimizzare il recupero e la valorizzazione dei materiali e per ridurre al minimo, invece, i danni che, ad esempio, batterie e gas climalteranti possono avere sull'ecosistema, i consumatori europei sono stati messi nelle condizioni di poter scegliere tra diverse modalità di smaltimento RAEE. I consumatori, infatti, non solo si possono recare presso le *isole ecologiche*, i centri di raccolta comunali autorizzati alla raccolta di questo tipo di rifiuti, ma possono anche usufruire dei servizi *1 contro 1* e *1 contro 0*. L'*1 contro 1* è il servizio che permette di restituire gratuitamente i RAEE presso i distributori e rivenditori di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche a fronte di un acquisto equivalente; questo servizio è valido per tutte le tipologie di RAEE, di qualsiasi dimensione, ed è possibile usufruirne sia per gli acquisti nei punti vendita ma anche per quelli online. Ad esempio, si può utilizzare il servizio *1 contro 1* nel caso si voglia smaltire una vecchia lavatrice perché si è scelto di acquistarne una

energeticamente più efficiente. L'*1 contro 0* è il servizio che prevede, invece, la consegna gratuita dei RAEE di piccole dimensioni, inferiori cioè a 25 cm per lato maggiore, presso i punti vendita con una superficie dedicata alla vendita di apparecchiature tecnologiche superiore ai 400 mq (questo servizio è facoltativo per i punti vendita più piccoli), senza l'obbligo di acquisto di un nuovo prodotto. Ad esempio, si può utilizzare il servizio *1 contro 0* nel caso in cui si abbia necessità di smaltire una vecchia lampadina ad incandescenza dopo averne acquistata una nuova che utilizza la tecnologia LED. Per avere maggiori dettagli sulle corrette modalità di smaltimento dei RAEE, si può visitare la [pagina dedicata](#) sul sito web di Erion.

Il progetto BELT

In questo contesto di grande cambiamento si colloca il progetto BELT, di cui Erion è partner e che ha l'obiettivo di facilitare la transizione verso la nuova etichetta energetica. BELT, a tale scopo, supporta tutti gli attori coinvolti nella catena del valore dei prodotti elettronici, quindi i consumatori, i produttori e i distributori, riducendo al minimo gli errori nell'implementazione del nuovo Regolamento (UE) 2017/1369, tramite campagne di comunicazione, workshop, attività di training e la messa a disposizione di materiale informativo e strumenti digitali. Tra questi si menziona il [calcolatore](#) sviluppato dal coordinatore del progetto ALTROCONSUMO che, tenendo conto di esigenze e abitudini specifiche e della classe energetica degli apparecchi, permette al consumatore di ottenere informazioni dettagliate in merito ai consumi degli elettrodomestici scelti.

Less Classes, More Efficiency

The energy label is the tool that the European Union uses to guide consumers towards sustainable choices. Since 1st March 2021, some household appliances are accompanied by a new energy label, which is extremely clear. The new label allows better differentiation among products available on the market and aims to incentivize further improvements in products energy performance.

Change is here

ChemPubSoc Europe has transformed into Chemistry Europe.



Our mission is

to evaluate, publish, disseminate and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

We represent 16 European chemical societies and support their members at every stage of their careers as they strive to solve the challenges that impact humankind. We value integrity, openness, diversity, cooperation and freedom of thought.

Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Who co-own 16 scholarly journals
- And represent over 75,000 chemists
- With 109 Fellows recognized for excellence in chemistry
- 13 million downloads in 2019
- 9,800 articles published in 2019

www.chemistry-europe.org

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica
Università di Milano
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

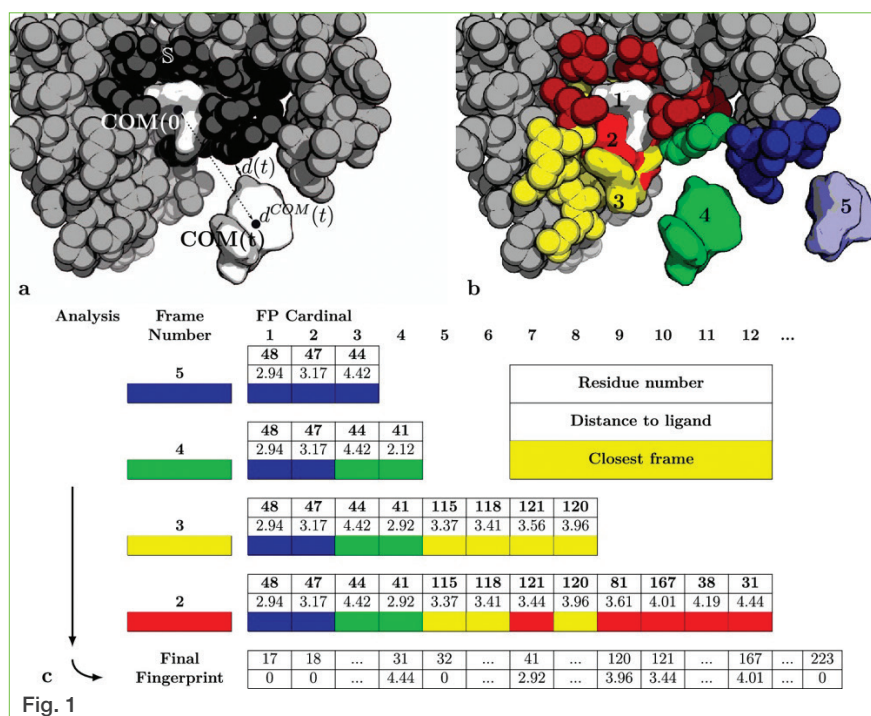
Il tempo di residenza di un farmaco calcolato con metodi computazionali

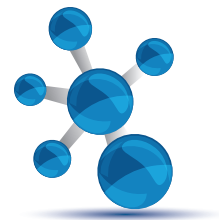
In un processo di *drug discovery*, il tempo di residenza di un potenziale farmaco, ovvero il tempo in cui una molecola resta legata al sito attivo, influisce sulla sua efficacia e sulla sua sicurezza. Recentemente, molte aziende farmaceutiche e le agenzie di finanziamento istituzionali, in passato più focalizzate sugli aspetti termodinamici (legati all'affinità) dell'interazione ligando-proteina, stanno puntando all'implementazione di *tools* computazionali per la predizione di proprietà legate alla cinetica del legame già nelle fasi iniziali di sviluppo di un farmaco. Infatti, queste proprietà sono spesso difficili da misurare sperimentalmente per questioni di costi e tempi. Dal punto di vista computazionale, per descrivere l'evento del binding è importante campionare correttamente il percorso compiuto dalla molecola che si lega alla tasca. Tra i vari approcci di *enhance sampling* basati sulla dinamica molecolare, τ -RAMD [D.B. Kokh, *Front. Mol. Biosci.*, 2019, **6**, 36] stima i tempi di residenza (τ) di una molecola all'interno di un sito eseguendo un gran numero di simulazioni in cui la dissociazione del ligando viene accelerata applicando una forza aggiuntiva orientata casualmente. Le traiettorie RAMD sono analizzate con un metodo di *machine learning* che utilizza i contatti proteina-ligando per stimare τ e determinare i fattori principali che lo influenzano. Un altro approccio, ScaledMD, aumenta il campionamento dell'evento di (*un*)binding scalando o 'spegnendo' l'energia potenziale del sistema. In questo modo si facilita la rottura delle interazioni che stabilizzano il complesso proteina-ligando e la conseguente separazione. Questa procedura, appiattendolo la PES (Potential Energy Surface), permette di campionare una maggiore quantità di spazio conformazionale in tempi

di simulazione molto più brevi rispetto alle simulazioni MD standard. La tecnica ScaledMD può essere utilizzata per ordinare una serie di molecole che si legano alla stessa proteina sulla base dei valori di τ relativi, ovvero rispetto ad una molecola di riferimento [L. Mollica *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2016, **59**, 7167]. Ad esempio, considerando 27 molecole che si legano alla parte N-terminale di HSP90, i calcoli ScaledMD correlano molto bene con i valori sperimentali [M. Bianciotto, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, *early view*]. Per descrivere gli aspetti strutturali degli eventi di *unbinding*, gli autori hanno sviluppato semplici procedure per (1) stimare i limiti del bacino di proteina che definisce lo stato legato e (2) descrivere e confrontare i percorsi che portano alla separazione ligando-proteina utilizzando delle *fingerprints* della mappa di contatti (Fig. 1). Sia la tecnica τ -RAMD che ScaledMD hanno il vantaggio di non necessitare della conoscenza del percorso di *unbinding* o della coordinata di reazione

Impieghi della lignina nelle nanotecnologie

La biomassa lignocellulosa rappresenta una del-





le materie prime rinnovabili più abbondanti, che si ritrova nelle piante e negli scarti derivanti dalla loro lavorazione in ambito agricolo e dalla produzione di prodotti cartacei. Essa contiene tre dei più abbondanti polimeri naturali del pianeta: la cellulosa, la lignina e l'emicellulosa. Tra queste la lignina sta suscitando notevole interesse nella sintesi sostenibile di composti organici e derivati polimerici, così come nelle nanotecnologie. Le nanoparticelle a base di lignina (LNP) sono, infatti, delle nanoparticelle organiche a basso costo, che rappresentano una valida alternativa ai convenzionali nanomateriali di origine fossile e che trovano numerose applicazioni in biomedicina, biocatalisi e nei processi di purificazione delle acque. Il gruppo di Sipponen [A. Moreno *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 20897] ha sviluppato una nuova classe di LNP caratterizzate da una notevole stabilità in ambiente acquoso fortemente acido (pH 2,0) e altamente basico (pH 12) grazie ad un processo preliminare di esterificazione dei residui ossidrilici della lignina con il cloruro dell'acido oleico (Fig. 2). Le catene idrofobiche di acido oleico che si accumulano vicino alla superficie delle nanoparticelle creano una "barriera di idratazione" che previene la permeazione dell'acqua all'interno della nanoparticella e allo stesso tempo ritarda i processi di protonazione/deprotonazione, rendendo, di conseguenza, le OLNP stabili in un ampio intervallo di pH, come dimostrato da studi di funzionalizzazione covalente della superficie delle OLNP condotti a pH 2 e 12. Gli autori hanno inoltre dimostrato le potenzialità di questi nanosistemi mediante esperimenti in cui OLNP opportunamente funzionalizzate si sono rivelate dei potenziali agenti anticorrosivi per superfici metalliche nonché nanomateriali adsorbenti selettivi per la rimozione di coloranti da soluzioni acquose.

Un'altra classe di LNP molto promettente è quella delle nanoparticelle a base di lignina e tannini (LTNP) nelle quali le interazioni π - π tra gli anelli aromatici di lignina e tannini permettono la formazione di micro/nanoparticelle mediante *layer-by-layer self-assembly*, caratterizzate da un *core* densamente popolato da anelli benzenici impilati gli uni sugli altri e una superficie recante gruppi funzionali idrofilici, tra cui i gruppi ossidrilici di natura fenolica che incrementano la capacità riducente delle LTNP. Il gruppo di Shi [B. Shi, *Green Chem.*, 2021, **23**, 6945] ha messo a punto la sintesi di nanoparticelle di oro supportate su LTNP che non prevede l'uso di addizionali agenti riducenti. Gli autori sintetizzano le LTNP attraverso una procedura a due passaggi che prevede la depolimerizzazione della lignina dai residui di pannocchia e del tannino dalle cortecce di mirtillo e successivo *self-assembly* degli oligomeri di lignina e tannino mediante nanoprecipitazione. La presenza di numerosi gruppi ossidrilici nel guscio delle LTNP permette quindi di stabilizzare ioni Au^{3+} e successivamente ridurli *in situ* a particelle di Au^0 . Studi preliminari *in vitro* mostrano che il nuovo nanomateriale così ottenuto (Au/LTNP) è in grado di diminuire la vitalità cellulare di diverse linee di cellule tumorali (HepG2, MCF7 e A549) dimostrando così il potenziale applicativo di Au/LTNP in ambito terapeutico.

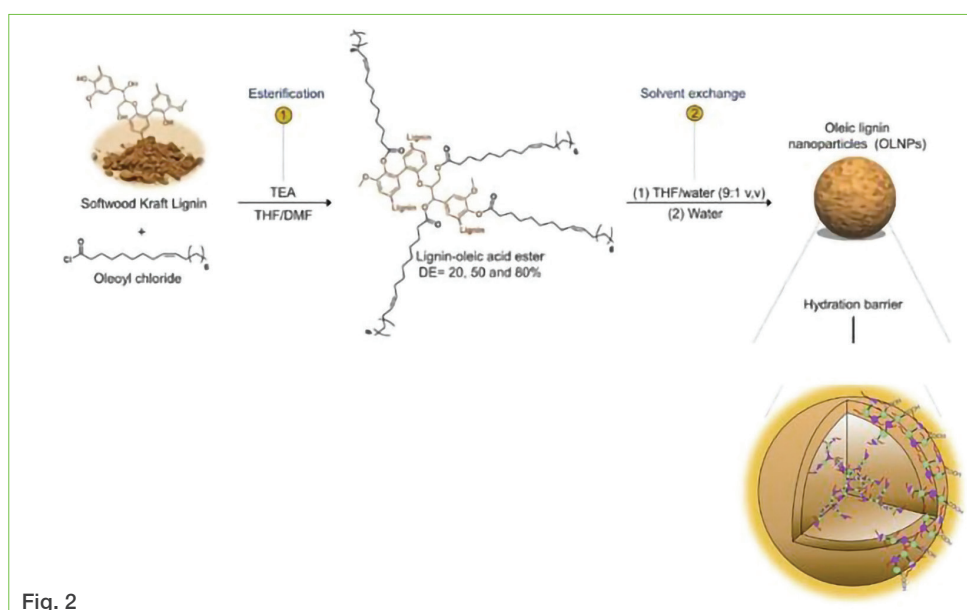


Fig. 2



Claudio Della Volpe
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
claudio.dellavolpe@unitn.it

PER I RAEE IL MERCATO NON BASTA

Sarò lapidario: per i RAEE affidarsi al mercato non basta; per riportare all'equilibrio la situazione degli elementi che interessano l'elettronica e l'elettricità ci vogliono regole dure, severe e farle rispettare con una forte presenza delle istituzioni, regole che obblighino al riciclo spinto e riducano la spinta alla crescita infinita.

Mi spiego. Sappiamo che in due secoli di sviluppo e crescita abbiamo alterato in profondità almeno tre cicli importanti degli elementi: carbonio da fossili (conseguenza effetto serra), azoto e fosforo da *rivoluzione verde* (conseguenza *dead zones*, zone morte ipossiche negli oceani in vicinanza dei continenti); alcuni elementi sono stati sparsi in giro per il pianeta e non sono al momento più disponibili, per esempio il mercurio; abbiamo anche alterato in profondità parecchi altri cicli, ne ho parlato diffusamente sul blog ma anche qui.

Con la presa di coscienza della necessità di andare verso le rinnovabili, e quindi con la crescita di importanza delle tecnologie connesse alle rinnovabili e alla mobilità elettrica, il numero di elementi coinvolti è cresciuto: rame, manganese, cobalto, litio e terre rare sono ormai in gioco molto profondamente.

La crescita dei consumi di elementi coinvolti è senza controllo in tutto il mondo, Europa compresa.

In pratica per rimediare ai danni che abbiamo fatto negli scorsi due secoli abbiamo iniziato un nuovo attacco alle risorse minerarie che porterà a danneggiare definitivamente l'ecosfera a meno di non rispettare alcune regole basilari: la crescita deve essere contenuta, l'uso dei nuovi elementi deve essere il minimo, per esempio le merci devono essere riparabili e durare molti, molti anni. Ma non sta succedendo questo, assolutamente e, dunque, rischiamo di vanificare ogni pia buona intenzione.

Il recente studio **Global E-waste Monitor 2020** conferma questo quadro drammatico: ogni anno

ogni abitante del pianeta produce 7,3 chili di rifiuti elettrici ed elettronici.

*“Nel 2019 sono stati prodotti nel mondo **53,6 milioni di tonnellate di rifiuti elettronici**, appunto 7,3 chili a persona neonati compresi. In valore assoluto è l'Asia il continente che genera il maggior volume di Raee (24,9 milioni di tonnellate), seguita dall'America (13,1 milioni di tonnellate). Se invece si guarda alla produzione pro capite, è l'Europa in vetta alla classifica con 16,2 chili di Raee a persona (Italia a 17,2 chili)”.*

La crescita di questi scarti è fuori controllo, con un aumento di 9,2 milioni di tonnellate rispetto a soli 5 anni fa. Un incremento che si spiega da una parte con un maggior consumo a livello planetario, ma anche con il ridotto ciclo di vita degli apparecchi stessi e con una scarsa propensione alla loro riparazione. *“Le quantità di rifiuti elettronici stanno aumentando tre volte più velocemente della crescita della popolazione mondiale”,* si legge nel rapporto. *“Questo crea notevoli pressioni ambientali e sanitarie e dimostra l'urgenza di combinare la quarta rivoluzione industriale con l'economia circolare, lavorando soprattutto sul fronte dell'obsolescenza programmata e della progettazione”.*

Le conseguenze sono su vari piani: ci sono gli impatti ambientali poiché molti metalli, sia pure ormai usati in piccola quantità, come il mercurio o il cadmio, continuano ad entrare in circolo; questo ha pesanti conseguenze sulla salute specie dei Paesi poveri dove questi materiali vengono dispersi nella maggior parte dei casi in nero. Ed ovviamente questo processo rappresenta una perdita massiva di una miniera di materiali preziosi e non riutilizzati: oro, argento, rame, platino e ferro. Ciò costituisce una perdita economica per l'umanità, ma, attenzione, un guadagno in più per produttori, estrattori e venditori, che sono la lobby più potente di tutte.

Un esempio banale fra gli altri? Lo 0,3% dei gas serra emessi corrisponde alla quota di gas per il





The Global E-waste Monitor 2020

Quantities, flows, and the circular economy potential

Authors: Vanessa Forti, Cornelis Peter Baldé, Ruediger Kuehr, Garam Bel

Contributions by: S. Adrian, M. Brune Drisse, Y. Cheng, L. Devia, O. Deubzer, F. Goldizen, J. Gorman, S. Herat, S. Honda, G. Iattoni, W. Jingwei, L. Jinhui, D.S. Khatriwal, J. Linnell, F. Magalini, I.C. Nnororm, P. Onianwa, D. Ott, A. Ramola, U. Silva, R. Stillhart, D. Tillekeratne, V. Van Straalen, M. Wagner, T. Yamamoto, X. Zeng



Supporting Contributors:



condizionamento lasciati andare in atmosfera al momento del cambio o della dismissione dei circuiti frigoriferi di qualunque tipo; possibile che non ci siano metodi per recuperare questo materiale nelle condizioni controllate del ricambio gas in officina? O lo si fa solo per far risparmiare tempo e guadagno a chi procede nell'operazione (casomai il metodo corretto è usato solo in grandi officine, ma il grosso viene svolto da artigiani privati in piccole aziende fuori controllo)? I gas frigoriferi hanno comunque un potente effetto serra molto superiore alla CO₂. È un esempio scemo e limitatissimo ma dà l'idea. Dobbiamo cominciare da questo: procedure comuni e che non rispettano l'ambiente, dare l'esempio, imporre regole capestro, imposizioni dure quanto quelle antivirus, OBBLIGARE a cambiare metodo; e, soprattutto, imporre regole rigide sulle riparazioni

dell'elettronica: cambio batterie che diventa un affare per i centri di assistenza, cambiare le lampadine nelle auto è diventato un affare da officina perfino, ma siamo impazziti? Da questo si misura la follia di un mondo che vede nel profitto l'unico metro.

Più Stato, più controlli, più attenzione dei cittadini e delle istituzioni. Ci sono deboli segnali europei in qualche documento burocratico ma abbiamo bisogno di fatti concreti e subito.

Altrimenti invece di fare il salto verso le rinnovabili facciamo il salto in un buco più profondo di quello precedente.

I metodi tecnologici esistono: ROMEO, il processo inventato dal nostro ENEA, ha una capacità di recupero degli elementi da schede elettroniche superiore al 90%. Cosa aspettiamo ad imporlo (quello o altri analoghi) come obbligo di legge?

PRODUZIONE INDUSTRIALE DI MICROALGHE: IL RUOLO ED IL CONTRIBUTO DELL'INGEGNERIA CHIMICA E BIOLOGICA

Eleonora Sforza^a, Alberto Bertucco^{a,b}

^aLaboratorio di Microalghie, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Padova

^bCentro Interdipartimentale "Levi Cases", Università di Padova

Il crescente interesse scientifico ed applicativo verso il settore delle microalghie porterà, nel giro di pochissimi anni, ad una crescita esponenziale della loro richiesta di mercato, alla quale il sistema agroindustriale è chiamato fin d'ora a far fronte mediante un adeguato sviluppo di processi ed impianti di produzione. Quelli attualmente utilizzati sono ancora di dimensioni pilota e, anche per questo, comportano costi di produzione troppo elevati (almeno 15 euro per chilogrammo di prodotto secco). Per abbassare questi costi è necessario intervenire anche a livello ingegneristico, proponendo soluzioni, di processo e di impianto, innovative rispetto a quelle tradizionalmente impiegate nell'industria chimica, che tengano conto delle caratteristiche biologiche dei prodotti. In questo articolo si propone un approccio ingegneristico alla questione, che possa contribuire in tempi brevi alla riduzione dei costi di produzione delle microalghie, risolvendo alcune problematiche tipiche dei processi e degli impianti attualmente in uso.

Introduzione

L'industria *bio-based*, basata sull'utilizzo di materie prime rinnovabili per produrre alimenti, mangimi e combustibili attraverso tecnologie agronomiche innovative e biotecnologie industriali, si sta rapidamente sviluppando in diversi settori, essendo fondamentale per la transizione verso una società sostenibile. In tale ambito le microalghie, organismi fotoautotrofi unicellulari o multicellulari semplici, rivestono un ruolo importante perché assicurano una produttività (intesa come quantità giornaliera ottenibile per unità di superficie o di volume del bioreattore) maggiore rispetto alle piante terrestri e

possono essere coltivate in terreni marginali, non entrando in competizione con i terreni ad uso agricolo. Questi organismi sono in grado di produrre diverse categorie di composti di potenziale interesse commerciale, alcuni dei quali sono già sul mercato come prodotti destinati al diretto utilizzo nell'alimentazione umana o animale. Proteine e pigmenti derivanti dalle microalghie sono commercializzati e studiati per le loro applicazioni in ambito alimentare, nutraceutico e cosmetico, ed altri composti come fitormoni, antiossidanti e lipidi sono oggetto di interesse e di studio. Alcune specie microalgali si riproducono con velocità di crescita adeguate alla scala industriale, e la possibilità di coltivazione in regime di autotrofia le rende più vantaggiose rispetto ad altri microrganismi eterotrofi già impiegati nelle filiere produttive. In Europa, l'attività basata sulle microalghie comprende circa 430 aziende e il settore della biomassa microalgale dell'UE vale 1,7 miliardi di euro/anno, assicurando più di 15.000 posti di lavoro.

Tuttavia, nonostante l'enorme potenziale, la coltivazione industriale delle microalghie è ancora in fase embrionale, con costi elevati e produttività al di sotto delle attese. L'efficienza fotosintetica, ovvero la resa energetica nella conversione dell'energia luminosa in biomassa, teoricamente pari all'11%, non supera mai il 2% nei sistemi industriali all'aperto. Per questo motivo la coltivazione delle microalghie è confinata a mercati di nicchia, dove il valore aggiunto del prodotto compensa gli elevati costi di produzione. La bassa efficienza fotosintetica delle colture su larga scala è principalmente causata da fenomeni di ombreggiamento che possono verificarsi su grandi volumi, e dalle variazioni ambientali legate alle stagioni.

Un altro motivo che limita la produttività negli attuali sistemi industriali di coltura dipende dalle condizioni operative, spesso basate su approcci tradizionali che lavorano in modalità batch o semi batch, limitando non solo la produttività ma anche qualità e composizione della biomassa prodotta e, in particolare, la possibilità di ottenere composti ad alto valore aggiunto. Si pensi, ad esempio, al caso dei lipidi, per i quali è stato dimostrato come in molte specie microalgali essi vengono prodotti solo in situazioni di carenze nutrizionali quali la privazione di azoto.

Per questo motivo la ricerca applicata nel settore delle microalghe è chiamata ad offrire soluzioni a due questioni fondamentali: l'aumento della produttività e dell'efficienza fotosintetica, e la stabilizzazione della composizione della biomassa. In questa nota mostreremo come alcune tecnologie tipiche dell'industria chimica possono essere adattate con successo alla produzione di microalghe su larga scala, secondo un approccio innovativo di ingegneria biologica. È doveroso sottolineare che, nel medio-lungo termine, anche le tecniche di ingegneria genetica volte a migliorare gli aspetti biologici del problema potrebbero contribuire al miglioramento delle performance di crescita, ma allo stato attuale sono ancora pochi gli esempi di successo in questo campo.

Il contributo dell'ingegneria chimica

Le microalghe possono essere coltivate in sistemi aperti (*open ponds*) o chiusi (fotobioreattori, PBR), come rappresentati in Fig. 1, che possono funzionare in modalità batch o continua. Un primo punto su cui si può intervenire riguarda l'opportunità di abbandonare i sistemi di produzione batch a favore di quelli in continuo, nei quali la produttività della biomassa è significativamente maggiore.

Le prestazioni di un PBR continuo dipendono essenzialmente dal tempo di permanenza idraulico (HRT), dal tempo di ritenzione della biomassa (SRT) e dal grado di mescolamento interno. Si veda la Fig. 2 per lo schema di processo e la defini-



Fig. 1 - Esempi di coltivazione di microalghe in sistema aperto ("raceway open pond"), in PBR colonnari e in reattori di laboratorio

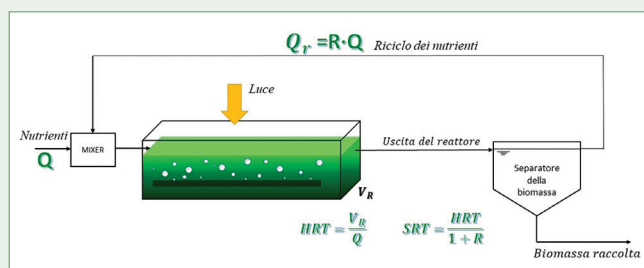


Fig. 2 - Schema di processo e variabili operative fondamentali in un sistema continuo di produzione di microalghe

zione delle variabili principali. Le strategie di alimentazione dei nutrienti (carbonio, azoto, fosforo) e dei micronutrienti (tra cui ferro, magnesio, rame e manganese) sono altri aspetti rilevanti da ottimizzare, ma è la modalità di fornitura ed assorbimento della luce il vero motore della fotosintesi industriale, che maggiormente influenza la produttività e l'efficienza del PBR. L'utilizzo di tecniche di simulazione di processi biologici va quindi basata su modelli cinetici opportunamente validati sui dati sperimentali, che però devono includere un'accurata descrizione dei fenomeni di assorbimento/scattering dell'energia luminosa in funzione dell'intensità e dello spettro e della geometria del sistema.

Se da un lato la luce fornisce l'energia necessaria a sostenere il metabolismo fotosintetico, dall'altro la velocità di crescita delle microalghe dipende dall'intensità luminosa percepita, che è strettamente legata alla concentrazione di biomassa all'interno del reattore, a causa dei fenomeni di ombreggiamento. In un reattore continuo, a parità di tempo di permanenza l'aumento di intensità a cui è sottoposta la coltura comporta una produzione maggiore di biomassa fino al punto di saturazione, oltre il quale la produttività cala a causa della fotoinibizione, come si può vedere in Fig. 3.

In particolare, il valore di concentrazione di biomassa nel PBR è fondamentale, per evitare di avere zone di buio, con concentrazione molto elevata, o zone trasparenti che determinano una perdita di fotoni quando è troppo bassa. Questo vin-

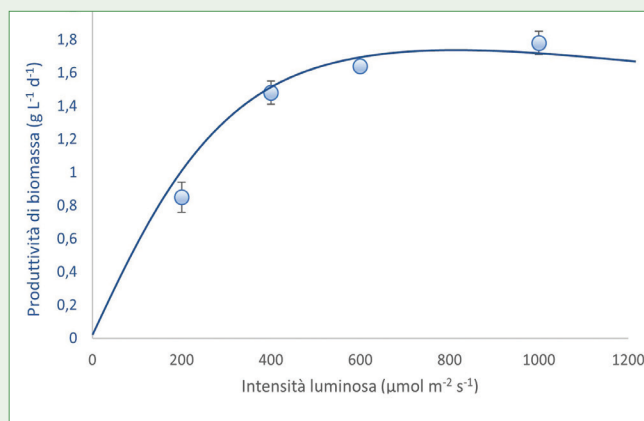


Fig. 3 - Produzione di *Arthrospira maxima* per unità di volume del PBR in funzione dell'intensità di luce incidente, a parità di tempo di permanenza

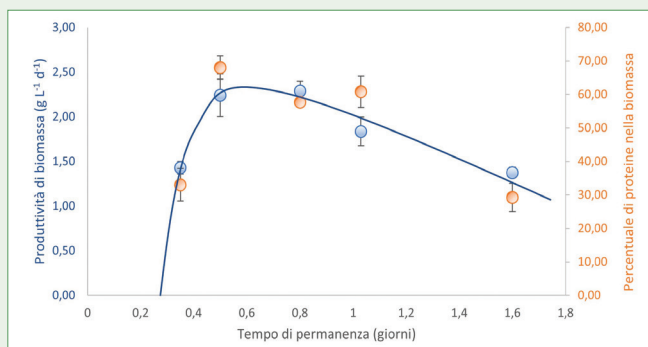


Fig. 4 - Produzione di microalghe per unità di volume del PBR e percentuale di proteine nella biomassa di *A. maxima* in funzione del tempo di permanenza, a parità di intensità di luce incidente

colo relativo all'ottimo di concentrazione si ripercuote sulle modalità operative di processo. Nei reattori in continuo, lavorando allo stato stazionario, non ci sono variazioni temporali nei valori e nei profili concentrazione, che possono essere stabiliti attraverso le tre variabili operative sopra ricordate: HRT, SRT ed il grado di mescolamento all'interno del PBR. A diversi tempi di permanenza si ottengono diverse concentrazioni di biomassa, che determinano un massimo di produttività a valori generalmente compresi tra 0,8 e 1,5 giorni, a seconda della specie microalgale (Fig. 4, ad intensità luminosa fissa e costante, per la specie *Arthrospira maxima*). Si noti che, in queste condizioni di funzionamento, tutta l'energia luminosa incidente viene assorbita dalla coltura in pochi centimetri, per cui geometrie di PBR con spessori maggiori sono inutili. Le modalità operative più comunemente utilizzate nella prassi industriale sono invece di tipo semicontinuo, con tempi di permanenza corrispondenti a 7-9 giorni, ed in geometrie inadeguate, per cui entrambi questi fattori impediscono un efficiente utilizzo della luce e comportano produttività inferiori di un ordine di grandezza.

Questi aspetti molto complessi legati al rapporto tra luce e concentrazione si ripercuotono sulla seconda osservazione: ha ancora senso affidare le prestazioni del PBR esclusivamente all'illuminazione naturale, che richiede superfici di impianto enormi ed è soggetta a fluttuazioni imprevedibili, oppure vale la pena di sfruttare la tecnologia LED che, soprattutto in questi anni, ha avuto un così rapido sviluppo tecnologico da poter garantire la fornitura di energia luminosa con efficienze elevatissime in termini di conversione energetica? Riteniamo sia questa la sfida attuale per un PBR: la possibilità di illuminare le colture fotosintetiche con luce artificiale controllata, in un'ottica di regolazione accurata delle variabili di processo, aumentando la produttività e l'efficienza energetica, e nel contempo mantenendo relativamente contenuti i costi di produzione. Un ulteriore vantaggio dei sistemi a LED è che si possono selezionare le lunghezze d'onda della luce più adeguate alla crescita microalgale, eliminando quelle che

non vengono utilizzate dalla fotosintesi (il 45% circa nel caso della luce naturale), col risultato di un consistente risparmio energetico per unità di prodotto.

Altro aspetto rilevante è che nei reattori continui il valore del tempo di permanenza non cambia solo la concentrazione della biomassa microalgale, ma anche tipo e percentuale dei composti in essa contenuti, con ulteriori vantaggi legati alla possibilità di ottimizzare la composizione cellulare. In tale sistema, infatti, una volta raggiunto lo stato stazionario, la stabilità delle condizioni all'interno del reattore nel tempo è garantita, così come quella della composizione e della distribuzione delle dimensioni cellulari delle microalghe prodotte. Un esempio è riportato in Fig. 4, in cui si vede come la frazione di proteine nella biomassa presenti un massimo in funzione del tempo di permanenza, analogamente alla produttività. Generalmente, a tempi di permanenza vicini all'ottimo di produttività, anche il contenuto proteico è massimo, perché l'energia incamerata dalla biomassa viene convertita con maggiore efficienza nelle proteine, necessarie ad un attivo turnover cellulare e alla replicazione.

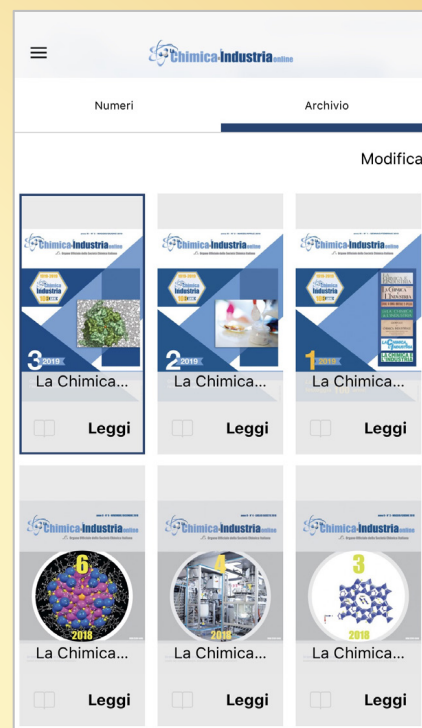
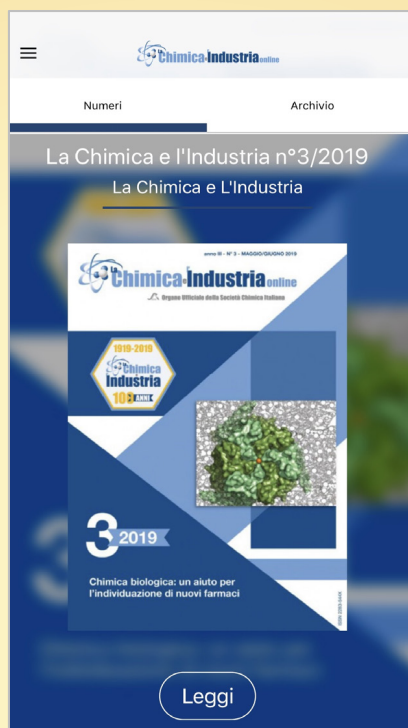
D'altro canto, lavorare a bassi tempi di permanenza, dove le portate in gioco sono più elevate, può comportare uno spreco di nutrienti. Per questo motivo, la semplice configurazione di processo riportata in Fig. 2 è la migliore per aumentare la produttività dei composti di interesse senza sprecare nutrienti. Si noti che in questo schema viene imposto un valore di SRT più basso rispetto a quello di HRT.

Conclusioni

In sintesi, la massima produttività di un PBR può essere operativamente assicurata lavorando in continuo e con un'adeguata combinazione dei valori di HRT e SRT, e di quello dell'intensità luminosa incidente. Se si sfrutta l'illuminazione naturale, le sue oscillazioni giornaliere e stagionali impongono continui aggiustamenti di HRT e SRT che rendono estremamente difficile ottimizzare la quantità, la qualità e la stabilità del prodotto. Viceversa, il ricorso all'illuminazione artificiale consente di controllare accuratamente le condizioni operative del PBR attorno ai valori ottimali. Fino a pochi anni fa era impossibile applicarlo nella pratica per mancanza di fonti luminose efficienti e a buon mercato, ma i grandi e recenti sviluppi delle tecnologie LED, che assicurano ormai un'efficienza molto elevata di trasformazione di energia elettrica in energia luminosa, rendono ora questa opzione molto più interessante, e gli studi in tal senso sono in crescita esponenziale. D'altro canto, per limitare i costi di produzione, è essenziale disporre di una fonte di energia elettrica a basso costo. Con gli attuali prezzi dell'elettricità nel mercato europeo l'applicazione di sistemi PBR illuminati artificialmente ha senso solo per prodotti ad alto valore aggiunto, ma il settore è in rapidissima e favorevole evoluzione per gli anni a venire.



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS





Società Chimica Italiana

La *Società Chimica Italiana*, fondata nel 1909 ed eretta in Ente Morale con R.D. n. 480/1926, è un'associazione scientifica che annovera quasi quattromila iscritti. I Soci svolgono la loro attività nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nelle industrie, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo, nella libera professione. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale, al miglioramento della qualità della vita dell'uomo e alla tutela dell'ambiente.

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni.

Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

La Società organizza numerosi convegni, corsi, scuole e seminari sia a livello nazionale che internazionale. Per divulgare i principi della scienza chimica nella scuola secondaria superiore organizza annualmente i *Giochi della Chimica*, una competizione che consente ai giovani di mettere alla prova le proprie conoscenze in questo campo e che seleziona la squadra nazionale per le *Olimpiadi Internazionali della Chimica*.

Rilevante è l'attività editoriale con la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale. Organo ufficiale della Società è la rivista *La Chimica e l'Industria*.

Nuova iscrizione

Per la prima iscrizione il Candidato Socio deve essere presentato, come da Regolamento, da due Soci che a loro volta devono essere in regola con l'iscrizione. I Soci Junior (nati nel 1986 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: simone.fanfoni@soc.chim.it

Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a webmaster@soc.chim.it

Se entro 24 ore la segnalazione non riceve risposta dal webmaster si prega di reindirizzare la segnalazione al coordinatore WEB giorgio.cevasco@unige.it

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

E-mail: anna.simonini@soc.chim.it