

## CAPITOLO 3

### IL RICICLO DEI MATERIALI PLASTICI

#### 3.1 Classificazione dei metodi di riciclo

Nel corso del tempo sono state utilizzate in diversi ambiti, quali letteratura scientifica e congressi internazionali, diverse classificazioni delle tecnologie di riciclo delle materie plastiche.

La classificazione più completa è quella basata su materie prime e processi che definisce un riciclo primario, secondario, terziario e quaternario. In tabella 3.1 si riporta uno schema riassuntivo relativo a questa classificazione, mentre nella Figura 3.1 si riporta una schema in cui si mostrano, per l'esempio del PET, le tecnologie di riciclo secondario, terziario e quaternario adottate<sup>10</sup>.

Tabella 3.1. Classificazione del riciclo delle materie plastiche

#### **Classificazione del Riciclo delle materie plastiche**

**Primario**, per materiali polimerici, tipo sfridi o scarti di lavorazione, omogenei e non contaminati, che vengono rigenerati tal quali o aggiunti al polimero vergine nello stesso processo produttivo che li ha generati;

**Secondario**, per materiali polimerici recuperati (post-industriali o post-consumo) che vengono impiegati nuovamente per la preparazione di beni di consumo in un processo diverso rispetto a quello che li ha generati;

**Terziario** (feedstock), se consiste nel recupero attraverso processi chimici o fisici di monomeri, oligomeri o altri composti (è detto anche riciclo diretto o non sacrificale);

**Quaternario**, se consiste nel recupero energetico (termovalorizzazione) attraverso la combustione.

#### *Punti critici*

• degradazione

• invecchiamento dei polimeri  
• eterogeneità  
• presenza di cariche e additivi

• Costo impianti  
• scorie

• impianti



Figura 3.1. Esempi di riciclo del PET classificati secondo la classificazione primario, secondario, terziario e quaternario

### 3.1.1 Riciclo primario

Per riciclo *primario* si intende il riciclo di materiali post-industriali, tipo sfridi o scarti di lavorazione, omogenei e non contaminati, che vengono rigenerati tal quali o aggiunti al polimero vergine nello stesso processo. Questo tipo di riciclo viene considerato il più semplice da effettuare. Infatti, se si considerano processi di lavorazione delle materie plastiche quali lo stampaggio ad iniezione o la produzione di film, è facile intuire che quelli che sono scarti di lavorazione possono essere semplicemente macinati e reinserti nello stesso ciclo produttivo. Tuttavia è comunque necessario tener conto della progressiva perdita di proprietà del materiale sottoposto a più cicli di lavorazione (cfr. § 3.3). Il campo del riciclo dei poliesteri, ad esempio, è particolarmente interessante, perché può interessare molti processi industriali nei quali gli sfridi di lavorazione sono recuperati e reintrodotti nell'impianto dopo le necessarie operazioni che consistono:

- nella macinazione, perché solo un materiale omogeneo di definita pezzatura può essere introdotto negli impianti di estrusione o stampaggio ad iniezione;
- di essiccamento, perché è necessario far sì che il contenuto di umidità sia basso per limitare, durante la lavorazione, la reazione di idrolisi, che porta ad una diminuzione del peso molecolare del polimero.

I poliesteri, in particolare il PET, sono ampiamente utilizzati nel settore del packaging, dove sono impiegati nella produzione di bottiglie per bevande e anche nel settore tessile.

Nella produzione di bottiglie la prima fase del processo consiste nella produzione di preforme (Figura 3.1), che poi sono sottoposte a stampaggio per soffiaggio nella seconda fase. La produzione delle preforme avviene mediante stampaggio ad iniezione e si possono produrre scarti di lavorazione (ad esempio provette con imperfezioni, sbavature o il materiale contenuto nei canali di adduzione, detto materozza, anch'esso stampato ad iniezione, ma che non fa parte del pezzo e deve quindi essere rimosso) (Figura 3.2). Questi scarti sono facilmente sottoposti alle operazioni descritte sopra e reintrodotti nel ciclo produttivo. Anche piccole aziende di stampaggio ad iniezione possono dotarsi di macinatore ed impianto di essiccamento e reintrodurre il materiali nel ciclo produttivo.

Nel caso del recupero del poliestere molto importante è il settore tessile, nel quale il prodotto consiste in filamenti dette bave. L'impianto consiste in un estrusore nel quale il materiale fuso passa attraverso una filiera costituita da orifici circolari di specifica grandezza, dai quali escono quindi dei filamenti. I fili utilizzati nel settore tessile sono spesso costituiti da parecchie bave riunite insieme e sono detti filamenti multibava. Gli scarti industriali delle bave costituiscono un materiale a bassa densità, fioccoso, ed è necessario trasformarlo in granuli, mediante estrusione prima di poterlo reinserire nel processo per produrre nuovi filamenti. Inoltre nel processo di estrusione il peso molecolare del PET si riduce e quindi è necessario adottare un metodo per aumentarlo. Quindi industrie tessili che lavorano il PET si sono dotate di impianti SPP (solid phase polymerization) nei quali i granuli di PET, mantenuti in camere prive di umidità, in predefinite condizioni di temperatura e pressione, vengono introdotti. Grazie al fatto che durante questo trattamento parte dei terminali  $-COOH$  ed  $-OH$  del PET possono condensare, il peso molecolare aumenta e quindi le caratteristiche iniziali del materiale vengono ripristinate.

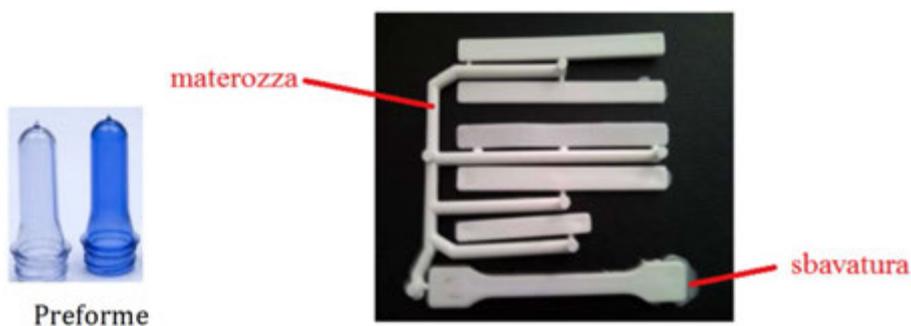


Figura 3.2. Preforme per produzione di bottiglie, pezzi stampati in cui si mostra la materozza ed una sbavatura

Nel presente paragrafo sono stati riportati solo due esempi di riciclo primario, ma è evidente che, sebbene questo tipo di riciclo sia il più semplice e conveniente, richiede specifiche operazioni che tengano conto delle modifiche strutturali dei polimeri lavorati. Inoltre, la necessità di predisporre idonei impianti di trattamento, può richiedere notevoli investimenti nelle aziende che scelgono di effettuare questo tipo di riciclo.

### 3.1.2 Riciclo secondario

Per riciclo *secondario* si intende il riciclo che si effettua a partire da un materiale selezionato che viene reimpiegato per produrre nuovamente beni di consumo in un impianto diverso da quello di produzione primaria.

Il riciclo secondario può essere classificato in riciclo post-industriale e riciclo post-consumo.

Il riciclo secondario *post-industriale* comporta la raccolta di scarti e/o sfridi di lavorazione presso aziende e la trasformazione delle stesse tramite estrusione. Questo tipo di riciclo si diversifica dal primario solo perché il processo di trasformazione è effettuato in un impianto diverso rispetto a quello in cui è stato generato. Nel settore delle materie plastiche infatti, le aziende che hanno scarti ma non possono trattarli nel loro stesso impianto, possono fornirli ad aziende trasformatrici. Un caso particolare è quello della termoformatura, che viene effettuata a partire da lastre di materie plastiche. Gli sfridi del processo, che possono ammontare anche al 40% in peso del materiale in lastre in alimentazione, non possono essere reimmessi nel ciclo produttivo di termoformatura. Quindi questi scarti possono essere raccolti ed alimentare produzione di granuli, lastre o prodotti finiti.

Il riciclo secondario post-industriale è effettuato su materiali non contaminati e di composizione molto spesso costante e controllabile. Il riciclatore fornisce ai clienti granuli di materiale che rispondano alle loro esigenze applicative. La conoscenza diretta del flusso di materiale, e quindi la gestione del collegamento tra le azienda di produzione primaria e l'azienda di riciclo permette di mantenere un controllo diretto sui materiali recuperati e riciclati.

Il riciclo secondario *post-consumo* è quello che si effettua a partire da materiali recuperati dopo l'uso dai prodotti finiti. A questo gruppo appartengono tutte le tecnologie di riciclo delle plastiche dalla raccolta differenziata degli imballaggi, quelle delle plastiche recuperate da veicoli a fine vita e da rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), nonché quelle basate su frazioni plastiche selezionate (esempio: plastiche derivanti dalle cassette per ortofrutta o plastiche derivanti dalle batterie al piombo). Il riciclo secondario post-consumo si distingue dunque dal primario perché prevede una fase di "utilizzo" del mate-

riale da parte di un consumatore, e quindi è sottointeso che prevede a monte una fase di selezione e recupero. Gli esempi possono essere molteplici. Per esempio il PET in scaglie derivante dalle bottiglie post-consumo dell'acqua minerale viene acquistato da aziende che fabbricano lastre e da queste si ottengono vaschette. Oppure questo materiale può essere utilizzato nella produzione di fibre.

I limiti del riciclo secondario post-consumo sono legati al fatto che durante la sua prima vita il materiale potrà subire *invecchiamento* (cfr. 2.3) poiché, ad esempio, la radiazione luminosa potrebbe innescare reazioni volte a modificare la struttura superficiale del manufatto. Inoltre, si può avere un alto grado di *eterogeneità* dei materiali presenti in questo tipo di frazioni e questo è estremamente importante. Infatti materiali polimerici diversi, sono immiscibili durante la lavorazione allo stato fuso e portano alla preparazione di miscele polimeriche caratterizzate da una cattiva dispersione di un materiale polimerico nell'altro e dunque da scarse proprietà meccaniche. Quindi è necessario gestire i rifiuti plastici in modo da minimizzare questo effetto. Prendendo come esempio ancora quello delle bottiglie post-consumo in PET, le aziende che preparano le scaglie possiedono impianti dove le scaglie ottenute dalla macinatura delle bottiglie vengono sottoposte a flottazione in modo da eliminare il polietilene derivante dai tappi, che galleggia, dal PET che va sul fondo, sfruttando semplicemente le diverse densità dei due materiali. Questo passaggio fa sì che il polietilene venga rimosso dal PET e questo rappresenta un notevole vantaggio in quanto, durante l'effettivo impiego delle scaglie per la produzione di manufatti il polietilene potrebbe creare dei domini dispersi di grosse dimensioni nella matrice di PET che rappresenterebbero difetti ove il materiale potrebbe dare origine a rotture o cedimenti in seguito a sollecitazione meccanica. Un altro aspetto importante è quello della *presenza di additivi*, quali antiossidanti e cariche inorganiche. Ogni materiale vergine contiene additivi specifici, quindi, anche se i polimeri vengono raggruppati in frazioni merceologicamente omogenee, gli additivi presenti sono diversi. Tutte queste caratteristiche del riciclo secondario fanno sì che esso spesso porti a non utilizzare il materiale per le stesse applicazioni dell'uso primario, ma per applicazioni dove questi fattori non sono rilevanti. Si distinguono comunque quei metodi di riciclo che intercettano un particolare prodotto, sempre costituito dallo stesso materiale.

Quale esempio si può riportare il riciclo degli imballaggi secondari gestito dal consorzio CONIP (consorzio nazionale imballaggi in plastica). Il consorzio si occupa di cassette in plastica a fine ciclo vita raccolte su superficie privata. Il consorzio gestisce il riciclo di questi manufatti che sono costituiti essenzialmente da polipropilene, creando un ciclo chiuso che garantisce buone proprietà e buon controllo

Nella tabella 3.2 si riporta un confronto tra il riciclo secondario post-industriale e post-consumo utile per sintetizzare quanto descritto nel presente para-

grafo e focalizzare gli aspetti di impatto delle due diverse tipologie di riciclo. I vantaggi della produzione post-industriale sono quelli della composizione costante e dell'assenza di contaminazione o modifica derivante dall'uso del bene. Per prodotti durevoli, che quindi per numerosi anni sono esposti all'azione degli agenti ambientali, quali la radiazione UV, l'ossigeno e gli stress termici tipici dell'uso (si pensi ad un materiale plastico utilizzato ad esempio in un veicolo), questo porterà ad una modifica strutturale, quanto meno sulla superficie esposta, del materiale recuperato. Inoltre, poiché il riciclo secondario post-consumo è frutto di operazioni di raccolta e selezione su larga scala, è normale che materiali polimerici di composizione e struttura diversa siano presenti nella stessa frazione avviata a riciclo. Possono poi essere presenti frazioni di natura diversa, generalmente polimerica (per esempio parti in polistirene nelle plastiche da monitor in ABS/PC), metallica (accoppiati polietilene/alluminio dai multi-strato) o cellulosa (per esempio residui di etichette nelle plastiche da imballaggi).

Le raccolte su vasta scala tipiche del riciclo secondario post-consumo non permettono di mantenere generalmente la conoscenza di tutti i flussi di materiale. Inoltre spesso esistono fluttuazioni di composizione nei materiali selezionati. Nel caso del riciclo secondario post-consumo quindi il controllo della composizione mediante operazioni di controllo-qualità e anche lo stoccaggio in silos agitati in modo da mediare i flussi in ingresso negli impianti può essere una strategia per far fronte alla variabilità dei materiali in entrata.

Tabella 3.2. Vantaggi e svantaggi del riciclo secondario

<b>RICICLO SECONDARIO</b>	<b>vantaggi</b>	<b>svantaggi</b>
Post-industriale	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiale a composizione costante</li> <li>• Assenza di contaminazione/modifica</li> <li>• Conoscenza filiera</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumi limitati (ca 10-100 tonn/anno)</li> </ul>
Post-consumo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumi elevati (ca 1000-10000 tonn/anno)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contaminazione/modifica</li> <li>• Perdita conoscenza filiera</li> <li>• Composizione variabile</li> </ul>

Il grosso vantaggio del riciclo secondario post-consumo è legato alla elevata disponibilità del materiale.

### 3.1.3 Riciclo terziario

Il riciclo *terziario* consiste nel recupero attraverso processi chimici o fisici di monomeri, oligomeri o altri composti. Il riciclo terziario comporta quindi l'uti-

lizzo di agenti chimici o fisici per ottenere dei derivati dai materiali polimerici che possono essere reintrodotti nello stesso ciclo produttivo od utilizzati in altri. Da un punto di vista razionale sembra il più interessante, in quanto il valore “chimico” dei polimeri dovuto al fatto che sono ottenuti da preziosi composti di origine petrolchimica viene preservato e dunque i materiali polimerici verrebbero ad essere una riserva di composti. Esempi di questo tipo sono svariati, in quanto molti ricercatori e aziende stanno cercando di mettere a punto questo tipo di tecniche. Prendiamo quale esempio il PET<sup>11</sup>. È possibile sottoporre il materiale polimerico a scissione di catena in modo controllato così da ottenere composti chimici reimpiegabili come combustibili o nell’industria chimica. I metodi di *solvolisi* permettono di ottenere dal PET dei monomeri o oligomeri reimpiegabili per la sintesi di svariati poliesteri. Si distinguono generalmente l’alcolisi, l’acidolisi e l’esterolisi che comportano reazione da parte del PET rispettivamente con alcoli, acidi carbossilici o esteri.

Per quanto riguarda l’*alcolisi*, in letteratura vengono riportati diversi metodi che prevedono l’uso di metanolo<sup>12</sup> o altri derivati alcolici in presenza di catalizzatori<sup>13</sup> (Figura 3.2). La reazione procede grazie all’attacco nucleofilo del gruppo idrossilico sul carbonio elettrofilico del gruppo C=O dell’estere. L’uso di acidi o basi catalizza l’alcolisi. Infatti le basi rendono maggiormente nucleofilo l’OH alcolico determinando una minima deprotonazione dello stesso, mentre gli acidi rendono maggiormente elettrofilico il carbonio del gruppo C=O. In genere si utilizzano per la catalisi acida degli acidi di Lewis, cioè dei composti metallici che presentano un atomo centrale di Zn, Ti, Mn, Pb o che può coordinare l’ossigeno del gruppo C=O aumentando il carattere elettrofilico del carbonio ad esso legato. La *metanolisi* base catalizzata si effettua con metanolo sotto pressione ad una temperatura di 200°C. I prodotti che si ottengono sono dimetil tereftalato (DMT) e glicole etilenico. Il DMT viene purificato attraverso distillazione e cristallizzazione per dare una sostanza che può essere reimpiegata nel processo di produzione del PET. Una volta purificato, EG può essere riutilizzato per una grande varietà di applicazioni, tra le quali la produzione di PET e fluidi antigelo. Questo processo è applicabile anche a poliesteri colorati o misti però la necessità di impianti di larga scala ha determinato una mancata affermazione industriale.

Il processo di alcolisi industrialmente più importante e sviluppato è quello di *glicolisi*, che può essere effettuata con glicole etilenico (EG) per ottenere come principale prodotto il BHET (bis-idrossietil tereftalato), cioè l’intermedio dal quale si ottiene industrialmente il PET. Il vantaggio di questo tipo di riciclo risiede nel fatto che il BHET viene purificato sotto pressione direttamente della massa fusa attraverso filtrazione, per rimuovere le impurità fisiche, e poi viene trattato con carbone attivo, per rimuovere eventuali impurità chimiche. Il PET che si può quindi ottenere dal BHET “riciclato” è quindi indistinguibile dal

PET vergine. L'azienda italiana Mossi e Ghisolfi gestisce un'unità di riciclo chimica di questo tipo su vasta scala negli Stati Uniti.

I catalizzatori che possono essere impiegati per la glicolisi sono simili a quelli impiegati per la metanolisi. Nei primi anni del terzo millennio lo zinco acetato è stato sostituito dal fosfato di Titanio (IV), che mostra un impatto minore sulla salute e sull'ambiente. Sono ancora in corso studi mirati a ottenere un ottimale bilancio tra alte rese di BHET e basso impatto del processo. In questo senso possiamo annoverare:

- studi che mirano ad utilizzare derivati quali solfato di sodio, idrossido di litio o acido acetico glaciale;
- studi che hanno investigato la possibilità di impiegare nano-ossidi, quali ossido di Zn, di Mn o di Ce;
- studi che hanno mirato ad utilizzare liquidi ionici come l'1-butil-3-metilimidazolio bromuro ([bmim] Br) per ottenere una più semplice separazione dei prodotti della glicolisi; recentemente è stato studiato il complesso [bmim]ZnCl<sub>2</sub> da Yue et al.<sup>14</sup>, ed è stato proposto un meccanismo di reazione; questo catalizzatore è utilizzabile fino a 5 volte;
- studi che hanno utilizzato l'EG in condizioni supercritiche (T<sub>c</sub> = 446.70 °C, P<sub>c</sub> = 7.7 MPa) con il vantaggio dell'eliminazione dei catalizzatori;
- Studi che hanno utilizzato la tecnologia a microonde (MW) per ottenere alte rese in tempi notevolmente ridotti.

È possibile sottoporre i poliesteri ad *idrolisi* utilizzando acqua<sup>15</sup>, e si effettua catalisi basica impiegando soda caustica o acida impiegando acido solforico. L'idrolisi è generalmente più lenta rispetto alla metanolisi e glicolisi. Inoltre i prodotti, che sono acido tereftalico (TA) ed EG, richiedono un'ulteriore purificazione prima del loro riutilizzo. Dunque questo sistema richiede alti investimenti a causa del numero elevato di stadi di lavorazione industriale. L'idrolisi in presenza di alcali in alta concentrazione viene chiamata saponificazione.

Sono così definiti i processi "Recopet" francese e "Unpet". Il primo è un processo multifase nel quale i fiocchi di PET vengono saponificati e filtrati, formando dei Sali dell'acido tereftalico da cui si recupera il TA per acidificazione. Nel precipitato è presente non solo TA, ma anche solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ed EG. Il secondo processo produce EG e di-sodio tereftalato. Questi sono poi scaldati in successione per far evaporare EG e ridurre le impurità organiche, mentre attraverso filtrazione dalla soluzione acquosa si ottiene disodio tereftalato.

In generale sia polimeri di condensazione come il PET, il nylon ed i poliuretani, che polimeri ottenuti per poliaddizione, quali polietilene e resine fenoliche, possono essere depolimerizzati grazie all'uso di acqua o di alcol allo stato supercritico, cioè a pressioni e temperature superiori rispetto ai valori critici<sup>11-12, 22</sup>.

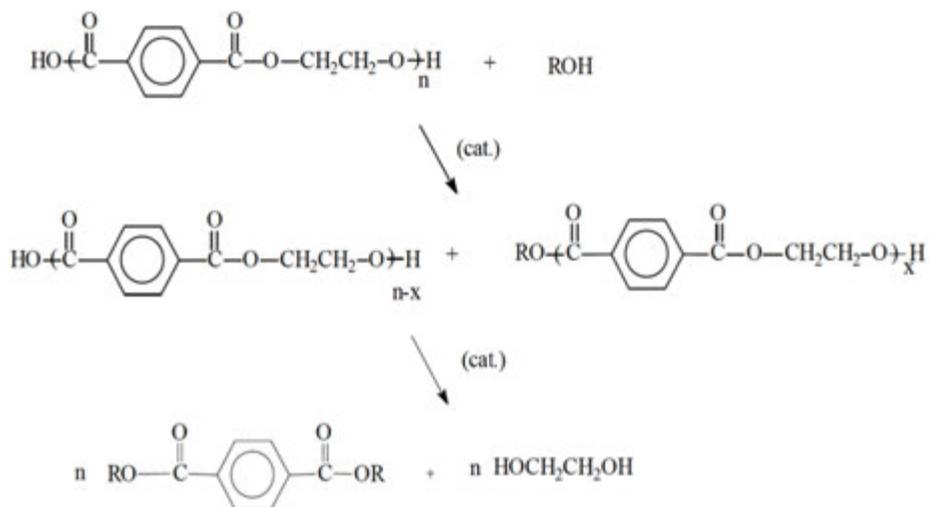


Figura 3.3. Alcolisi del PET

I composti chimici derivanti dalla solvolisi di polimeri di condensazione quali i poliesteri possono essere facilmente impiegati nella produzione di resine quali le poliesteri insature, le poliuretaniche o le epossidiche. Possono essere anche utilizzate nella sintesi di polimeri da impiegare nel settore degli smalti e rivestimenti.

La *pirolisi* consiste nel riscaldamento del materiale polimerico ad alta temperatura in atmosfera inerte per ottenere prodotti gassosi o liquidi che possono essere purificati ed impiegati sia nell'industria chimica che come combustibili. Questo approccio riveste particolare importanza per il riciclo delle poliolefine miste perché il processo in gas inerte permette di ottenere olefine a diverso peso molecolare, non ossidate, e quindi utilizzabili sia come combustibile che come monomero. Nel caso delle poliolefine, catalizzatori simili a quelli per la sintesi del polietilene sono stati studiati inizialmente da Kamisky et al.<sup>16</sup> per ottenere monomeri olefinici. Più recentemente<sup>17</sup> sono stati effettuati studi su miscele contenenti HDPE, LDPE e PP in reattore a letto fluido in quarzo (Figura 3.4) utilizzando catalizzatore commerciale Ziegler Natta ( $\text{ZnCl}_2/\text{MgCl}_2$ ). Ottimizzando le variabili di processo la resa in monomero (etilene e propilene) è aumentata fino al 55%. La pirolisi è promettente per il recupero di sostanze chimiche da plastiche di riciclo e quindi sono stati effettuati studi non solo per le poliolefine ma anche per altri polimeri. La pirolisi del PET, ad esempio, è stata effettuata a 700°C in atmosfera inerte e permette di recuperare molecole (quali benzene e toluene) impiegabili nell'industria petrolchimica<sup>18</sup>. Tuttavia i prodotti sono molto numerosi, e quindi spesso il limite di queste tecnologie sono i passaggi di separazione e purificazione necessari per ottenere miscele

più semplici (e quindi più facili da impiegare in successivi processi) a partire dall'insieme dei prodotti iniziali.

La *gassificazione* è un processo che, a differenza della pirolisi, che avviene in atmosfera inerte, si effettua in presenza di una concentrazione controllata di ossigeno e permette la trasformazione di un materiale polimerico in una miscela di gas con proprietà reattive. Lo scopo è quello di ottenere alte rese nella miscela di  $H_2$  e  $CO$ , detto syngas. Il syngas può essere utilizzato per alimentare

turbine per la produzione di energia elettrica oppure essere convertito cataliticamente in metanolo, dimetiletere, idrocarburi (tramite il processo Fischer-Trops) e altri prodotti<sup>19</sup>. I prodotti gassosi e liquidi possono essere sottoposti a *cracking termico o catalitico*. Lo scopo è quello di determinare ulteriore scissione nei composti a più alto peso molecolare presenti nella miscela di prodotti per aumentare la resa in prodotti a basso peso molecolare. La temperatura raggiunta e il tempo di permanenza in condizioni di alta temperatura influenzano notevolmente la miscela di prodotti ottenuti. Nel caso del cracking catalitico il gas prodotto nella pirolisi o gassificazione viene fatto passare attraverso un letto contenente il catalizzatore in modo tale da convertire le molecole più pesanti in gas leggeri. Il vantaggio di questo tipo di cracking è di non ridurre il potere calorifico del gas, come invece accade quando si ricorre al cracking termico. Nel caso di cracking catalitico, il catalizzatore può essere utilizzato nel reattore di gassificazione o pirolisi o all'interno di un reattore secondario a valle del gassificatore. Si possono usare catalizzatori naturali o sintetici. I primi sono costituiti da sostanze minerali quali dolomite ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), olivina (ossido di ferro, silice e magnesio), materiali argillosi o materiali ferrosi. I catalizzatori sintetici sono a base di metalli alcalini, allumina attivata, catalizzatori a base di metalli di transizione (Pt, Zr, Rh, Ru, Fe e Ni). I metalli di transizione così come altri catalizzatori sintetici, sono più costosi di quelli minerali.

La trasformazione del PET in una miscela di gas, tra cui  $H_2$  e  $CO$ , può avvenire ad esempio in flusso di gas inerte a temperature tra 500 e 1000°C in presenza di catalizzatori a base di  $NiO$  e di  $Ca(OH)_2$  come reagente<sup>20-21</sup>. Il gas di sintesi ha un potere calorifico elevato e può essere utilizzato per produrre energia, oltre che per la sintesi di dimetil etere.

L'applicazione effettiva dei metodi di riciclo terziario fatica ad affermarsi perché richiede costi impiantistici elevati per la presenza di solventi o di numerosi prodotti che è necessario separare e purificare alla fine del processo. Inoltre l'applicazione di tali metodi può essere inficiata dalla presenza di contaminanti derivanti dall'uso primario.

Si noti inoltre come il confine tra riciclo terziario e quaternario sia poco netto. Infatti, quando lo scopo del riciclo terziario è ottenere miscele complesse di combustibili, il cui fine è quindi di recupero energetico, la differenza con il riciclo quaternario è estremamente ridotta.

A differenza del riciclo primario e secondario, che permettono di impiegare tecnologie tradizionali per la lavorazione allo stato fuso dei materiali polimerici, questo tipo di riciclo richiede notevoli investimenti impiantistici. Inoltre spesso questi processi sono poco flessibili e la loro resa è notevolmente abbattuta per la presenza di contaminanti e variabilità dell'alimentazione.

### 3.1.4 Riciclo quaternario

Il riciclo quaternario consiste nel recupero energetico attraverso la combustione. La termovalorizzazione dei materiali plastici è possibile soprattutto se questi vengono utilizzati per preparare combustibile da rifiuti (CDR), attualmente denominato CSS (combustibile solido secondario). Il combustibile da rifiuti è stato introdotto con il decreto Ronchi (1997) ma le sue specifiche caratteristiche sono state descritte nell'allegato 2 sub allegato 1 del D.M. 5.02.98. Vista la necessità di evitare di utilizzare la discarica quale via per lo smaltimento dei rifiuti indifferenziati – principio ispiratore anche dei più recenti decreti legislativi in tema ambientale quale il D.M. 152/2006 –, è stato definito combustibile da rifiuti il materiale proveniente da tale frazione che ha subito rimozione della frazione umida e degli inerti. La frazione restante, ad alto potere calorifico, può alimentare termovalorizzatori fornendo un recupero energetico. In tabella 3.3 è riportata la composizione media di un CDR<sup>23</sup>. Si osserva che questo CDR contiene una frazione rilevante di gomma e plastica. Quindi, eventuale plastica non riciclabile può essere utilizzata per alimentare gli impianti esistenti utilizzandola nella preparazione del CDR, che deve avere un potere calorifico superiore ai 15 MJ/Kg.

Tabella 3.3. Composizione merceologica media del CDR (Fonte COREPLA)

Parametri	u.m.	Valore Medio	Deviazione Standard
plastica	%	75,9	14,3
gomma	%	1,3	1,7
carta e cartone	%	12,7	11,0
legno	%	0,6	1,0
tessile	%	2,6	2,9
altro (metalli, vetri, ecc)	%	6,9	9,0

Il cuore di un impianto di termovalorizzazione è il forno. Le tipologie di forno disponibili sono:

- A griglia: in questi impianti alla base della camera di combustione è posta una griglia che ha la funzione di supportare e movimentare i rifiuti

dalla zona di ingresso fino alla zona di uscita delle scorie. La griglia è quindi dotata di elementi mobili o combinazioni di elementi fissi e mobili (Figure 3.4a).

- A forno rotativo: in questi impianti il forno è un cilindro rotante lungo l'asse di rotazione principale. Tale asse è inclinato dell'1-3% per favorire il movimento del materiale (figure 3.4 b).
- A letto fluido: il forno presenta al suo interno un letto di sabbia (bollente o circolante) sul quale avviene la termovalorizzazione.

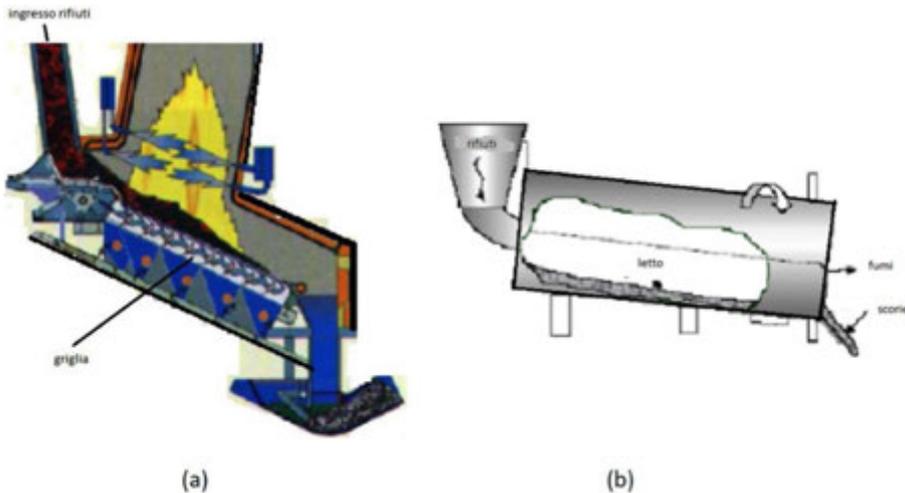


Figure 3.4: (a) schema semplificato di forno a griglia; (b) schema semplificato di forno rotativo

La tipologia di termovalorizzatore più diffusa sul territorio nazionale è quella a griglia, che ammette l'ingresso di rifiuti aventi potere calorifico di  $8,3 \div 10,5$  MJ/kg. Gli impianti a forno rotativo, ormai in disuso, ammettono un potere calorifico simile. Invece un impianto a letto fluido ammette poteri calorifico più elevati, di circa  $12,5 \div 14,6$  MJ/kg.

Il forno a griglia ha elevata capacità e flessibilità e permette di trattare rifiuti di diverse dimensioni. La combustione può essere ottimizzata agendo sul movimento delle griglie. È inadatto al trattamento di rifiuto liquidi o fangosi e si possono verificare intasamenti della griglia.

Anche il forno rotativo è piuttosto flessibile, ma ha come svantaggio minore rese energetiche a causa di un minore recupero termico nella camera di combustione.

Il forno a letto fluido offre innumerevoli vantaggi quali elevate efficienze di combustione, la possibilità di trattare rifiuti liquidi o fangosi e l'elevato recupero termico, ma presenta lo svantaggio di ammettere solo un combustibili-

le previamente selezionato e di pezzatura omogenea. Inoltre si può verificare instabilità del letto e la superficie interna del forno, a contatto con il letto, può subire erosione.

I materiali plastici potrebbero alimentare anche impianti di termovalorizzazione dedicati. Tuttavia, a causa dell'elevato potere calorifico delle plastiche stesse (tabella 3.4), sarebbe necessario optare per la tecnologia a letto fluido, che nel nostro paese non è molto diffusa. Infatti il nostro paese, come molti altri paesi europei, presenta impianti prettamente con tecnologia a griglia, più adatti ad accogliere i rifiuti solidi urbani dopo semplice preselezione e senza pretrattamenti onerosi.

Tabella 3.4. Potere calorifico di polimeri comparato con comuni combustibili

Potere calorifico (MJ/Kg)	Polimeri	Combustibili (esempi)
43	polietilene (PE)	olio combustibile, benzina
44	polipropilene (PP)	olio combustibile, benzina
40	polistirene (PS)	olio combustibile, benzina
17	polivinilcloruro (PVC)	carbone, carta, mattonelle di lignite
22	polietilentereftalato (PET)	carbone, carta, mattonelle di lignite
29	policarbonato (PC)	carbon fossile

Ad ogni modo la tecnologia a letto fluido risulta estremamente interessante ed il ruolo chiave è giocato dalla fluidodinamica<sup>24</sup>. Infatti il combustore a letto fluido è costituito da una camera di combustione all'interno della quale viene mantenuto un certo quantitativo di materiale inerte (il "letto"), di solito sabbia, tenuto in sospensione ("fluido") da una corrente ascendente di aria (che funge anche da comburente), immessa attraverso una griglia di distribuzione posta sul fondo. Il movimento del letto di sabbia garantisce un buon contatto comburente-combustibile, oltre a una notevole uniformità di temperatura e di miscelazione, che contribuiscono a garantire una combustione costante e completa. Il letto può essere di tipo bollente o ricircolante (Figura 3.4). Nel primo caso (bubbling fluidized beds, BFB) le bolle di gas coalescono e crescono in volume mentre risalgono la sommità del letto. Nel secondo caso (circulating fluidized beds, CFB) il letto fuoriesce dalla testa e viene separato dai gas. Quest'ultima modalità permette una maggiore agitazione trasversale ed una minore presenza di incombusti solidi.

Tutti gli impianti di termovalorizzazione producono scorie solide e rifiuti volatili. Questi ultimi possono essere gas o solidi sospesi. Per il loro trattamento i termovalorizzatori sono dotati di idonei sistemi di abbattimento (tabella 3.5).

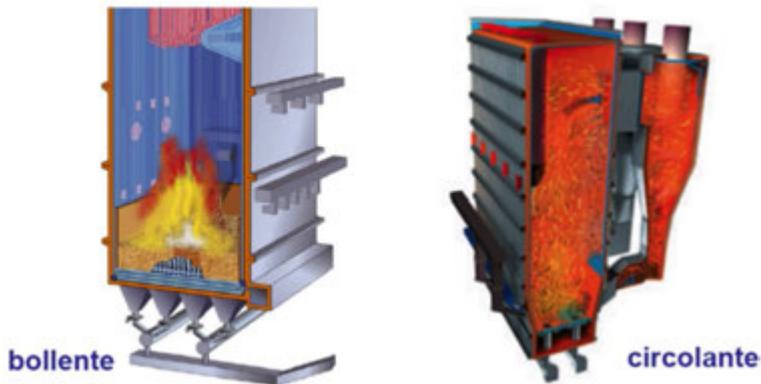


Figura 3.5. Combustore a letto fluido bollente (sinistra) e circolante (destra)

Tabella 3.5. Inquinanti e sistemi di abbattimento dei termovalorizzatori

Inquinanti volatili	Descrizione più specifica	Tecnica/e di abbattimento
Polveri	Sali, carbonio incombusto, alluminati, silicati, ossidi metallici	Cicloni, lavatori ad umido, precipitatori elettrostatici, filtri a maniche
Microinquinanti acidi	Acido cloridrico, acido fluoridrico, ossidi di zolfo	Sistemi ad umido (scrubber) o a secco (bicarbonato o calce)
Ossidi di azoto	Monossido (NO) e Biossido (NO <sub>2</sub> )	Reazione con ammoniaca (o urea) a H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> (e CO <sub>2</sub> ) catalitica o non catalitica.
Metalli pesanti	Mercurio, Piombo, Arsenico, Cadmio	Adsorbimento su carboni attivi
Composti aromatici e policlorurati	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA); diossine e furani (PCDD, PCDF)	Degradazione termica in camera di post-combustione e adsorbimento su carboni attivi

Lo scopo dei trattamenti è quello di immettere in atmosfera flussi gassosi con concentrazioni nei limiti di legge. Del resto gli impianti sono dotati di sistemi di monitoraggio che effettuano analisi in linea per avere un controllo costante delle emissioni.

### 3.1.5 Altre classificazioni delle tecniche di riciclo

Un altro tipo di classificazione del riciclo verte essenzialmente sul tipo di processo e cioè se esso avviene attraverso trasformazione allo stato fuso (riciclo *meccanico*) con tecniche convenzionali per la lavorazione dei materiali plastici o per via reattiva (riciclo *chimico*). Il riciclo meccanico è dunque quello più