a.a. 2020-2021

Corso di

Chimica delle Macromolecole I

Prof. R. Urbani
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
rurbani@units.it
040-558.3684

Riutilizzo dei materiali polimerici

Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole

TESTI AIM
Collana di Scienza dei Polimeri

Maria-Beatrice Coltelli, Mauro Aglietto

RIUTILIZZO DEI MATERIALI POLIMERICI

11

ISSN 2280-6261
Anno VII, n. 11 - 201

Edizioni Nuova Cultura

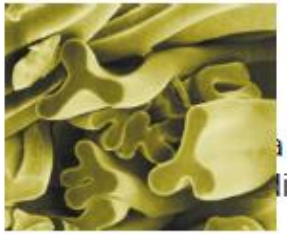
Tipologie di materiali polimerici

Plastici (veramente detti)

Schiume

Pitture e adesivi

Elastomeri



Fibre sintetiche

Quali sono i rifiuti di materiali polimerici

- **Circa 6% del petrolio viene utilizzato per la produzione di materiali polimerici**

- **Derivano principalmente da** :
  - rifiuti domestici (bottiglie, flaconi, film)
  - Rifiuti elettrici ed elettronici (RAEE)
  - Settori industriali (imballaggi, sfridi, frantumazione di automobili)
  - Settori agricoli (film)

- Si distinguono usualmente, per le loro diverse caratteristiche
  - **I rifiuti post-consumo (PC)**
  - **I rifiuti post- industriali (PI)**

Rifiuti polimerici post Post-Consumo

- Vita utile variabile
- Spesso molto degradati
- Flussi tipici
    - Dalle raccolte municipali indifferenziate
        - Materiali diluiti con altre tipologie di rifiuti (carta, metallo..)
        - Grandi varietà di materiali polimerici
        - Materiali sporchi
    - Dalla raccolta differenziata
        - Ancora mix di materiali diversi, ma meno disomogenea rispetto al caso precedente
        - Più facili da separare
    - Da raccolte specifiche (es. ricupero bottiglie nei supermercati)
    - Obiettivo: ottenere frazioni di rifiuti il più possibile omogenee in quanto a tipologia di materiali polimerici

Rifiuti polimerici Post Industriali (PI)

- Spesso imballaggi
- Vita utile breve, scarsa degradazione
- Flussi più controllati che nel caso del PC, spesso costituiti da singoli materiali o parti singole
- Più puliti dei rifiuti PC
- Più costosi da acquistare
- Meno costosi da riciclare

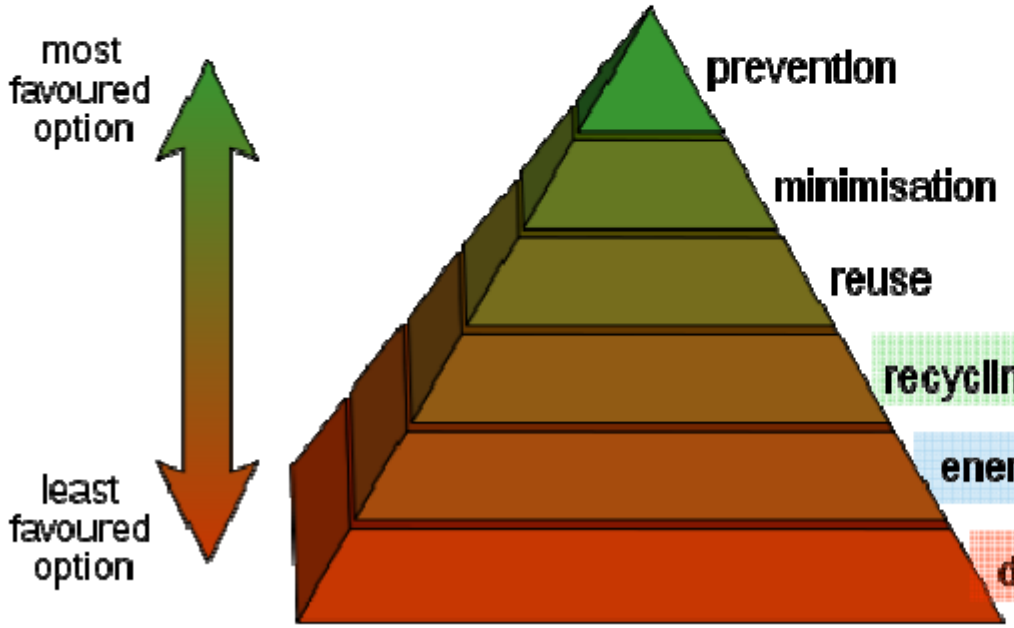
Trattamento delle materie plastiche a fine vita

- Occorre conservare il valore della materia prima → materie prime seconde

ma

  - Difficoltà di raccolta
  - Molteplicità di materie plastiche tra loro incompatibili
  - Difficoltà di separazione tra materie plastiche diverse negli stessi oggetti
  - Degradazione chimica delle catene polimeriche durante la vita utile
  - Presenza di contaminanti, additivi

Trattamento dei materiali polimerici a fine vita



Circa il 31% delle materie plastiche post consumo raccolte è ancora collocato in discarica nel 2014

Trattamento dei materiali polimerici a fine vita

Opzione preferita

Riduzione dei rifiuti plastici: scelta politica che dipende anche dall'attitudine della popolazione

Riuso (Riciclo primario)

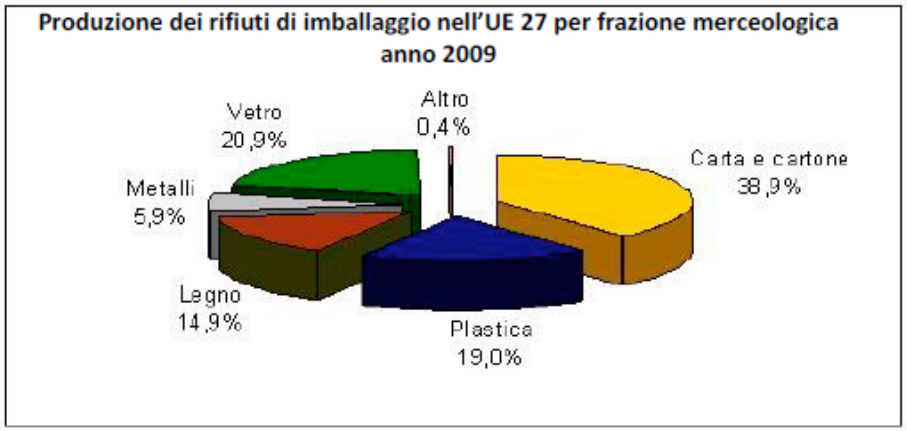
- Sfridi di stampaggio (poco degradati ed inquinati) riimmessi nell'equipaggiamento di stampaggio
- Riutilizzazione dell'oggetto per le stesse funzioni dopo ripristino delle funzionalità (problema: obsolescenza)

- **Riciclo (→ si ottengono materiali: polimeri o prodotti chimici *feedstock recycling*))**
  - Rilavorazione con aggiunta di polimero vergine per ottenere oggetti con le stesse prestazioni di quello di partenza(riciclo secondario)
  - Rilavorazione per ottenere oggetti con proprietà inferiori rispetto a quello di partenza (es paraurti → tappetini autovetture) (riciclo secondario)
  - Trattamento termico a temperatura allta per ottenere prodotti chimici (monomeri o gas di sintesi) (Riciclo terziairio)

- **Produzione di energia** (Riciclo quaternario)
  - Quando non c'è la possibilità di ottenere prodotti con riciclo terziario o secondario.

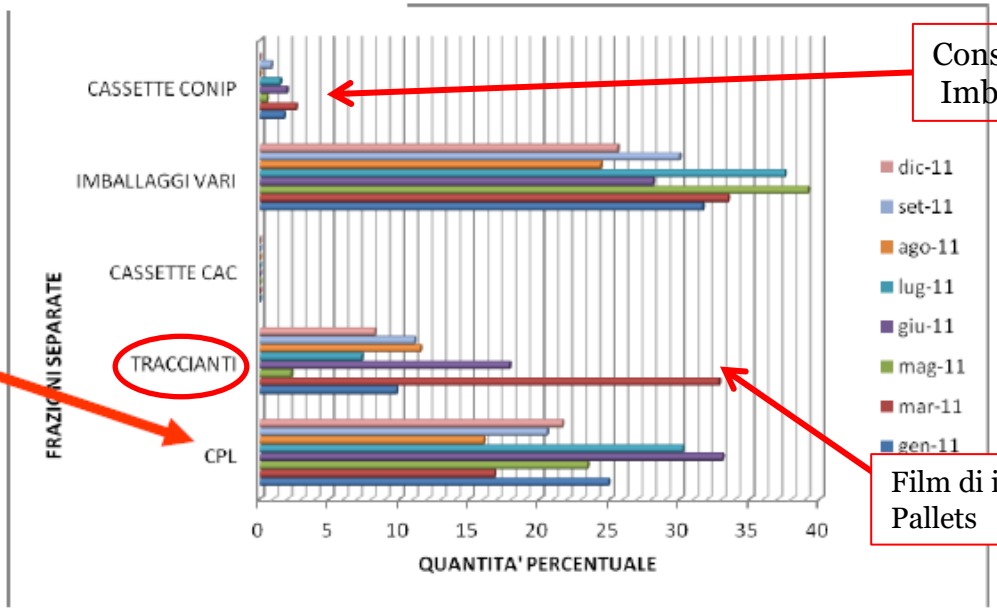
Opzione peggiore

Deposito in discarica (perdita di materiali ed energia)



Rifiuti da imballaggi in plastica circa 14,6 milioni di tonnellate (19%)

Circa il 20% dei rifiuti plastici è costituita da bottiglie e contenitori, per la maggior parte utilizzati per alimenti e bevande



Consorzio Nazionale Imballaggi Plastici

Film di imballaggio in PP, PS Pallets

CPL: **C**ontenitori in **P**lastica per **L**iquidi

CAC: Cassette per bottiglie

CO.N.I.P. Consorzio Nazionale Imballaggi Plastici

Mission

Organizzare, garantire e promuovere la raccolta e il riciclo di casse e pallet in plastica. Informare operatori economici e cittadini sulla corretta gestione dei rifiuti. Attuare una corretta ed efficace gestione al fine di ridurre l'impatto ambientale.

Closed Loop

CO.N.I.P. adotta un sistema ad anello chiuso nel quale il recupero e il riciclo di casse e pallet in plastica generano la materia prima-seconda che viene utilizzata nel processo produttivo interno.

'economia circolare'

Ognuna di queste casse viene **riciclata all'infinito** riducendone così l'impatto ambientale.

Normative comunitarie

Principali obiettivi :

- Comunicare una visione della gestione dei rifiuti largamente adottata
- Contribuire a fornire un « saper fare » per condividere le pratiche migliori nella gestione dei rifiuti
- Fare prendere coscienza alle persone che un programma di gestione dei rifiuti permette una gestione più efficace delle risorse.

direttive UE sulla gestione dei rifiuti di **differenti filere**:

- Direttiva 94/62/EC (imballaggi, modificata nel 2005)
- Direttiva 2000/53/EC - "ELV Directive" (vetture a fine vita).
- Direttiva 2012/19/EU (rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche RAEE, WEEE)

- Fissano degli obiettivi minimi di riciclo da raggiungere entro un determinato tempo. Costantemente monitorate ed aggiornate

LO SAPEVI CHE...

- Con 10 bottiglie di plastica si fa un maglione (70% lana e 30% PET)
- Con 700 flaconi di detersivo e 1000 sacchetti della spesa si fa una cabina da spiaggia
- Con 10 flaconi di plastica (HDPE) si fa la seduta di una sedia
- Con 2 flaconi di plastica (HDPE) si fa un frisbee
- Con 20 bottiglie di plastica (PET) si fa una coperta in pile
- Con 67 bottiglie dell'acqua si fa l'imbottitura di un piumino matrimoniale
- Con 27 bottiglie di PET si fa una felpa in pile
- Con 11 flaconi del latte si fa un annaffiatoio
- Con 14 vaschette di plastica si fa un cestino portafiori
- Con 7 vaschette portauova si può tenere accesa una lampadina da 60 Watt per un'ora e mezza
- Con 2 vaschette di plastica si può avere lo stesso potere calorifico di circa 42 grammi di gas metano

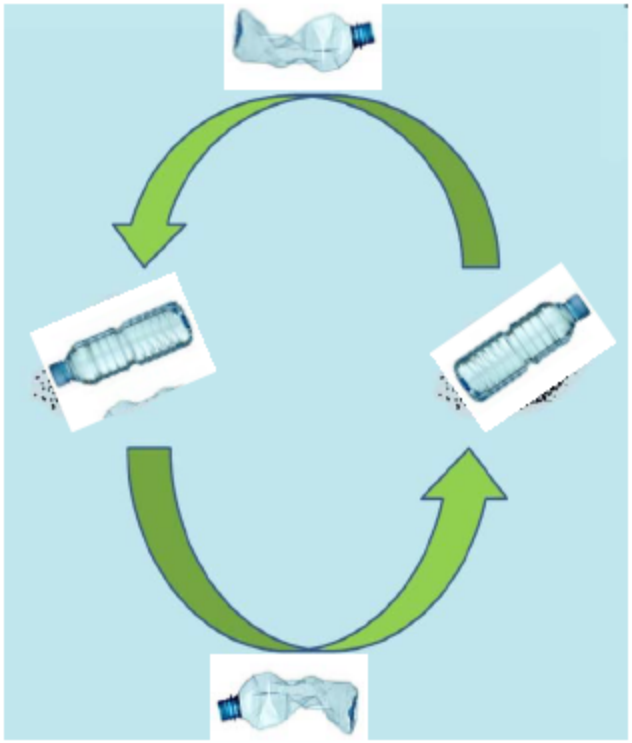
Riciclo primario

Riciclo primario

- In linea di principio rappresenta la miglior gestione dei rifiuti ma è raramente realizzabile, in particolare se il rifiuto appare molto degradato
- Utilizzabile per gli sfridi di stampaggio dei materiali termoplastici
  - Poco degradati,
  - Frazione omogenea raccolta direttamente nello stabilimento di produzione
- La riutilizzazione di un oggetto dopo « riparazione » può essere una buona soluzione ma
  - Per oggetti tecnologici è molto probabile una **obsolescenza**
  - Cambiamento di canoni estetici.
- Il riciclo **close loop** rappresenta una particolare tipologia di riciclo primario. Realizzato per alcuni materiali a contatto con alimenti
  - I rifiuti plastici possono essere contaminati attraverso il contatto con sostanze provenienti dall'utilizzo precedente delle materie plastiche o con plastica non alimentare. È pertanto necessario un adeguato processo di rimozione dei possibili contaminanti per garantire la sicurezza del prodotto finito.
  - Realizzabile per bottiglie in PET (e HDPE, più difficile da decontaminare del PET in quanto assorbe più volatili ed è processabile a temperature inferiori)

Il riciclo closed loop

- prevede la produzione dello stesso prodotto a partire dal suo rifiuto e consente una vita virtualmente infinita agli oggetti in materia plastica
- richiede accurate selezioni dei materiali e dei processi di riciclo
- Difficile da realizzare a causa della degradazione dei materiali polimerici e dalla contaminazione degli oggetti durante la vita utile (in particolare **per materiali a contatto con alimenti**



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

riciclo post-industriale

raccolta di scarti e/o sfridi
di lavorazione presso aziende

Questi 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.

riciclo post-consumo

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, dei veicoli a fine vita e da rifiuti di apparecchiature
elettriche ed elettroniche

Caratteristiche del riciclo secondario di materiali polimerici

Termoplastici

- In linea di principio possono essere ri-fusi o rilavorati facilmente ma
  - È necessaria una ristabilizzazione con opportuni additivi
  - possono avere subito reticolazione nella vita utile o aver subito drastiche diminuzioni di peso molecolare o **cambi di struttura** chimica dovuti a processi di ossidazione
  - Per la maggior parte i materiali polimerici **non sono compatibile** tra di loro, è necessaria la raccolta e la separazione tra le specie (→ riciclo omogeneo)
  - Le miscele di materiali plastici differenti che non possono essere separate nei componenti è sottoposta ad un riciclo eterogeneo (o utilizzata come materiale di riempimento) o sottoposta a altri processi di riciclo terziari o quaternari

Termoindurenti

- Non possono essere rilavorati, li si utilizza dopo frantumazione e polverizzazione come riempitivi in altri oggetti. Possibile anche il riciclo terziario o quaternario

Riciclo omogeneo o eterogeneo

- Esiste un numero molto grande di tipologie di materiali polimerici diversi per "grado" e struttura. I materiali riciclati con migliori proprietà sono quelli ottenuto da un solo materiale di partenza Se i loro rifiuti vengono rilavorati insieme le miscele mostrano proprietà peggiori rispetto ai componenti individuali (incompatibilità, colorazione etc..).

  - Riciclo omogeneo
    - Richiede di separare le varie componenti polimeriche. Dopo la separazione è necessario lavare i rifiuti per rimuovere le parti estranee (etichette, sporcizia, contenuti residui…) frantumarli e spesso rigranularli (estrusione).
    - Anche se richiede tempo e lavorazioni il riciclo omogeneo può essere anche economicamente attrattivo per il valore economico del prodotto riciclato

  - Riciclo eterogeneo
    - Parte da scarti di materiali polimerici indifferenziati.
    - I prodotti finali mostrano scarse proprietà, differenti da quelle dei prodotti originari
    - Il prodotto finale viene ottenuto direttamente durante l'operazione di riciclo

separazione

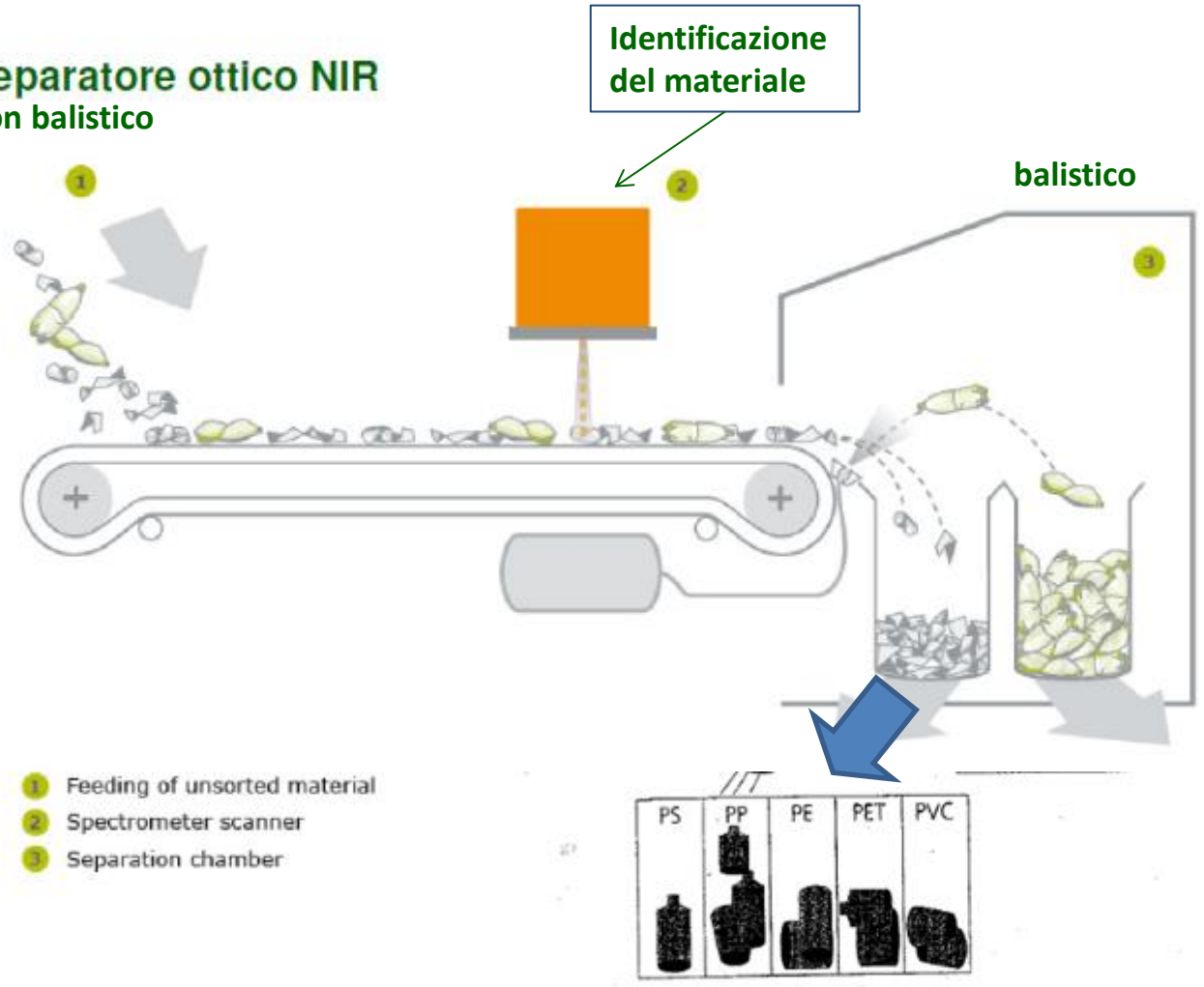
- Separazione per famiglie e per cariche contenute. E' importante separare polimeri che hanno temperature di lavorazione differenti
  - PET :
  - PVC : rigido, plastificato
  - PP : con fibre di vetro (GF), cariche minerali (talco…)
  - PE : distinzione alta e bassa densità
  - PS : antiurto, oggetti stampati, schiume
- Separazione per colore, per poter ottenere il colore desiderato dell'oggetto riciclato
- Eliminazione di corpi estraei inserti etichette....
- Una buona separazione richiede
  - abilità e formazione dell'operatore (separazione manuale, richiede tempi lunghi)
  - tecnologie adeguate (separazione automatica)

Separazione automatica

- Effettuabile sul rifiuto tal quale o sul rifiuto dopo frantumazione in pezzi di piccola dimensione.
- Si basa sulle diverse proprietà dei diversi materiali polimerici
    - Densità
        - galleggiamento,
        - schiumatura (froth floatation) Es dopo aggiunta di un tensioattivo le bolle d'arie si attaccano al PVC che galleggia e non al PET che affonda
    - Comportamento in un campo elettrostatico
    - Misurare la risposta del materiale ad una sorgente di energia
        - Comportamento ai raggi X (fluorescenza)
        - Comportamento spettroscopico NIR
    - Separazione ballistica (vibrazione), basato su diverse distanze di volo di materiali a diversa densità

Separazione automatica dei Materiali:

Separatore ottico NIR
con balistico



Possibilità di separare fino a 8 t/ora (circa 160,000 bottiglie/ora

ESEMPIO: PET

Il polietilentereftalato (PET) è prodotto interamente con petrolio o gas metano.
Servono 1,9 kg di petrolio grezzo per realizzare circa 1 kg di PET.

Grazie alla sua struttura chimica, all'inceneritura il PET emana nell'aria solo acqua, ossigeno e anidride carbonica.

La trasformazione del PET consente, poi, di risparmiare il 50% di energia, rispetto alla produzione di nuovo.

Il PET è così una **materia pregiata**, che può essere facilmente riciclata e utilizzata per la realizzazione di prodotti pregiati.

Nel corso del recupero, di base, non perde le sue proprietà ed è dunque riciclabile «all'infinito» , a meno che non sia stato chimicamente degradato da una sollecitazione termica eccessiva.

Riciclo terziario

Rifiuto → **Olio combustibile, monomeri, prodotti chimici**

Riciclo terziario, riciclo chimico

- Nel riciclo terziario viene ridotto il peso molecolare le catene macromolecolari formando molecole più piccole per effetto termico (**Pirolisi**) o di reazioni chimiche (**Chemiolisi**), o per effetto combinato del calore e dell'ossigeno (in difetto) (**Pirogassificazione**).

- Questi prodotti vengono utilizzati come monomeri (produzione di polimero vergine) come oli combustibili o per altre applicazioni

- Non ci sono problemi di compatibilità tra materiali differenti (vengono distrutti)

- I prodotti spesso non rispondono alle specifiche commerciali

- Il riciclo terziario comporta quindi l'utilizzo di agenti chimici o fisici per ottenere dei derivati dai materiali polimerici che possono essere reintrodotti nello stesso ciclo produttivo od utilizzati in altri.

Pirolisi

- Riscaldamento in ambiente inerte (assenza d'aria) a **T > 400 °C**
- Sistemi chiusi, non ci sono effluenti all'esterno
- Possono avvenire molte reazioni (disidratazione cracking isomerizzazione, idrogenazione, aromatizzazione , condensazione...).
- I prodotti di pirolisi son delle miscele pincipalmente di idrocarburi con un intervallo di composizione a partire da alcani leggeri fino a residui carboniosi.
- In uscita dalla pirolisi si ottengono 3 frazioni
  - Gas (HBr, HCl)
  - Oli (combustibili, monomeri)
  - coke
- Se il rifiuto conteneva metalli (pesanti), questi si ritrovano nel residuo dove possono essere recuperati
- A seconda dei prodotti desiderati bisogna ottimizzare le condizioni di pirolisi (tempo di residenza, temperatura, additivi)
- In genere impianti di dimensioni ridotte, difficile lo scale-up

Idrolisi, glicolisi

- **Reazioni con acqua**
- Per PET
- I prodotti sono i monomeri (etilene terftalato) o degli oligomeri riutilizzabili per una nuova sintesi di polimero vergine.

- **Reazioni con glicole etilenico**
- Per i poliuretani
- I prodotti sono i monomeri o degli oligomeri riutilizzabili per una nuova sintesi di polimero vergine
- È possibile sottoporre il materiale polimerico a scissione di catena (solvolisi) in modo controllato così da ottenere composti chimici reimpiegabili come combustibili o nell'industria chimica.

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

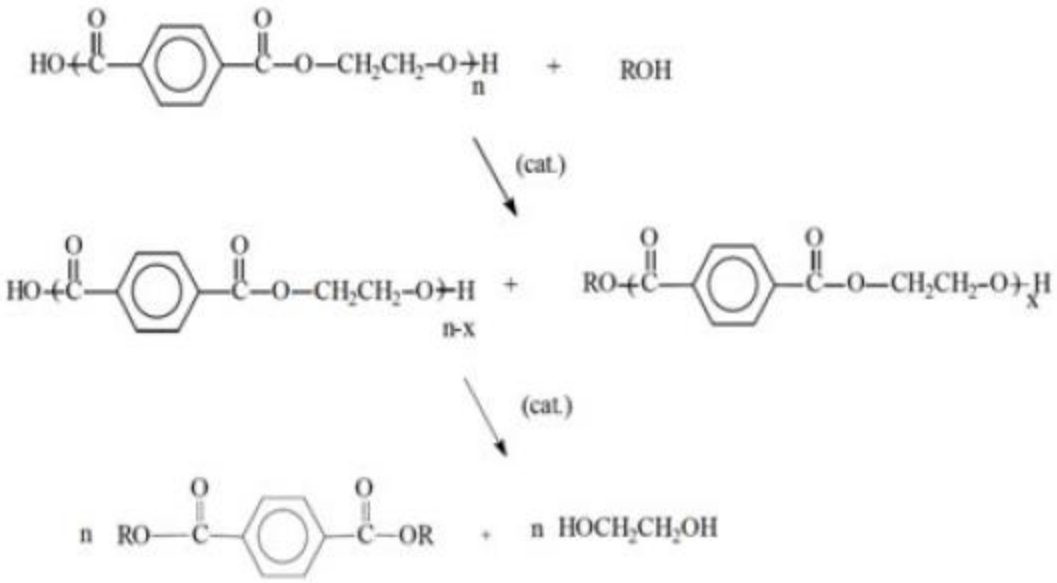


Figura 3.3. Alcolisi del PET

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

Pirogassificazione

- Converte i rifiuti in una miscela di CO e idrogeno (gas di sintesi) (Syngas) utilizzato in diverse sintesi industriali. Prevede uno stadio di pirolisi in ambiente inerte ed uno di gassificazione in difetto di ossigeno ed in presenza vapore
- Il reattore lavora a temperature molto alte (>700 °C), controllando la quantità di ossigeno
- $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ $\Delta H = -408.8$ kJ/mol
- $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$ $\Delta H = -246.4$ kJ/mol
- $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ $\Delta H = +131$ kJ/mol
- $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ $\Delta H = +172$ kJ/mol
- Syngas può:
    - Essere bruciato direttamente nei motori a gas
    - Produrre metanolo
    - Essere convertito in combustibile sintetico attraverso il processo Fischer-Tropsch

$$n\,CO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Valorizzazione del syn-gas

Il syn-gas può essere impiegato in vari processi di sintesi tra i quali quello di Fischer Tropsch per la produzione di "syn-crude" da affiancarsi a quello analogo ricavabile da idrocarburi mediante processi tradizionali.

I prodotti di sintesi Fischer-Tropsch sono i combustibili liquidi e chimici compreso il metanolo, combustibile diesel, etanolo sintetico,... La convenienza di ricorrere al syngas come materia prima per le reazioni di sintesi è funzione del prezzo del petrolio e dei costi di depurazione dalle sostanze inquinanti. Al crescere del prezzo del petrolio, si prevede che il syngas da rifiuti possa rappresentare un'alternativa economica.

La sintesi di Fischer-Tropsch è un processo in grado di convertire il gas di sintesi (**miscela costituita da H_2 e CO in varie proporzioni**) in una vasta gamma di idrocarburi a catena lunga e di prodotti ossigenati, utilizzando le proprietà catalitiche di alcuni elementi del Gruppo VIII (**Fe Co Ni Ru**).

- la FT nasce in Germania negli anni 20 e successivamente viene utilizzata per produrre carburanti per aerei e mezzi militari, partendo da carbone

- Nel dopoguerra scema l'interesse a causa della notevole disponibilità di crudo a basso prezzo, e la ricerca continua solo in USA ed in Sud Africa, paese soggetto ad embargo.

- La crisi petrolifera degli anni ' 70 risveglia l'interesse per la FT, ma con alterne vicende, con il NG che supplisce alla diminuzione delle riserve di crudo, e la comparsa di nuove tecniche di indagine e trivellazione.

- Negli anni '90 nuovo impulso, ancora per **carenza di risorse** e per **motivi ambientali.**

Perché la Sintesi di FT ?

• I combustibili da F-T sono caratterizzati da **assenza quasi totale di S** (< 1 ppm**), N, metalli pesanti, composti aromatici**, buone proprietà di combustione ed alti punti di fumo, che li rendono particolarmente adatti come diesel e jet fuels.

• Il diesel F-T si presta ad essere utilizzato in miscela (senza necessità di modificare i motori) per **upgrading del diesel convenzionale**, così da ottemperare ai nuovi e più stringenti limiti di legge recentemente introdotti ovunque per il trasporto nelle aree urbane.

• Inoltre, **co-prodotti di pregio, quali olefine**, **alcoli superiori, white oils, ammoniaca**, **lubrificanti privi di S**, concorrono alla fattibilità economica della F-T.

Riciclo quaternario

Rifiuto → energia

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)

E' 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

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

La 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.**

COREPLA
CONSORZIO NAZIONALE
PER LA RACCOLTA, IL RICICLO E IL RECUPERO
DEGLI IMBALLAGGI IN PLASTICA

Potere calorifico di polimeri comparato con comuni combustibili

	kJ/mol	kJ/g
monossido di carbonio	283	10,10
metano	800	50,00
etano	1423	47,45
etilene	1411	50,53
acetilene	1253	48,20
propano	2044	46,45
n-butano	2650	45,69
n-pentano	3259	45,27
n-ottano	5104	44,77
cicloesano	3680	43,81
benzene	3120	40,00
metanolo	635	19,83
etanolo	1232	26,78
acetone	1786	30,79
poletilene	-	43,28
polipropilene	-	43,31
polistirene	-	39,85
polivinilcloruro	-	16,43
polimetilmetacrilato	-	24,89
poliacrilonitrile	-	30,80
poliossimetilene	-	15,46
polietilenetereftalato	-	22,00
policarbonato	-	29,72
nylon 6,6	-	29,58

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_2)	Reazione con ammoniaca (o urea) a H_2O e N_2 (e CO_2) 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

Alcuni aspetti del riciclo quaternario

- È il meno favorito nelle direttive UE perchè causa la perdita di materia prima
- Più favorito in Giappone ed in Europa dell'est. In USA e West EU prevale la preoccupazione per l'inqunamento dell'aria.
- Adatto ai rifiuti di termoindurenti che non possono essere rilavorati o per miscele indivisibili di materiali plastici diversi
- In presenza di particolari additivi (es ritardanti di fiamma) o di polimeri alogenati (PVC) che possono sviluppore molecole tossiche nella combustione (diossine e bifenilipoliclorirati, PBC) occorre utilizzare tecnologie appropriate di precombustione, e di trattamento dei fumi (trattamenti costosi)
- Possibile opposizione delle realtà politiche e sociali
- Costi di installazione e di gestione elevati
- Circa il 30% in peso dei rifiuti non brucia (clinker); utilizzabili come materiali di costruzione o di terrazzamento

l'incenerimento è ormai un sistema troppo costoso

Costruire un moderno impianto di incenerimento significa non solo affrontare un investimento dell'ordine di 200 milioni di euro, ma sostenere costi di esercizio sempre crescenti e sempre meno convenienti rispetto ai sistemi alternativi di gestione dei RSU.

Ecco alcuni dei motivi che stanno rendendo sempre meno conveniente la pratica dell'incenerimento:

- la tendenza alla riduzione/abolizione dei contributi per le energie rinnovabili (CIP6 certificati verdi, ecc.);

- la generale riduzione della produzione di RSU (a livello nazionale siamo tornati agli stessi livelli del 2002: 30 milioni di t/anno): ciò rende spesso difficile saturare la capacità utile degli inceneritori; e se non si riesce ad inviare ad un impianto gli stessi quantitativi della capacità annuale di progetto aumentano i costi per tonnellata trattata;

- grazie alla diffusione delle "buone pratiche" (cfr. decalogo in fondo al documento), i costi dei sistemi di RD tendono a diminuire: quindi ciò rende in proporzione l'incenerimento sempre meno conveniente;

- i ricavi dei materiali recuperati con la RD tendono ad essere sempre maggiori, a causa dell'inevitabile aumento dei costi delle materie prime;

Perché anche gli inceneritori moderni inquinano

Gli inceneritori di RSU rimettono in circolo gli inquinanti già presenti nei rifiuti stessi, che sarebbe invece bene non fossero dispersi in atmosfera. Ma soprattutto in fase di combustione formano **nuovi tipi di inquinanti**. La combustione di un materiale estremamente eterogeneo come i RSU produce un **mix di sostanze** inquinanti che non ha equivalenti in nessun processo industriale.

diversi studi internazionali dimostrano che l'incenerimento è una delle principali **fonti di emissione** di diossina in un territorio. Dato che alcuni tipi di diossine sono tra le sostanze più tossiche tra quelle conosciute, è impossibile considerare "innocuo" questo tipo di impianti.

Anche perché i limiti di legge sulle emissioni di diossina **non sono limite cautelativo** per la salute umana. La TCDD, una delle sostanze più tossiche del mondo, è così pericolosa che non esiste alcuna soglia di sicurezza. In pratica, l'unica regola da seguire è: meno la si diffonde nell'ambiente meglio è, ad ogni costo.

Sebbene oggi ci siano impianti in grado di ridurre di 50 volte tale quantitativo nei fumi (e strumenti in grado di misurarlo), tali limiti sono rimasti invariati e tuttora ci sono impianti che **faticano** a rispettare lo storico limite di 0,1 ng/Nmc per diossine e furani, in vigore da decenni.

Ciò dimostra che pensare che i "termovalorizzatori" siano impianti così tecnicamente avanzati da non inquinare è **illusorio**.

E comunque non si deve dimenticare che più si diminuisce la formazione di diossine, aumentando la temperatura nella camera di combustione, più aumentano le **polveri sottili**, direttamente responsabili della morte di parecchie migliaia di persone ogni anno in Italia.

E' dimostrato che miscelare residui da incenerimento a cemento può essere uno dei fattori che determina la cosiddetta "sindrome da edificio malato"; in alcuni casi è stato addirittura necessario procedere all'abbattimento di edifici costruiti con cemento così miscelato, in quanto la tossicità dei materiali da costruzione impiegati (che qualche sciagurato chiama addirittura "eco-cemento") era tale da portare l'inquinamento *indoor* degli alloggi su livelli insostenibili.

In conclusione, gli inceneritori sono un sistema non risolutivo, non flessibile, costoso, ed inquinante; in una parola: **obsoleto.**

Per questo, in Italia stanno andando deserte alcune gare per il revamping di vecchi impianti (es. Desio) e negli ultimi anni sono stati chiusi 14 impianti su 54 (cioè 1 su 4).

Perché gli inceneritori non chiudono il ciclo dei rifiuti

Un argomento spesso portato è che i 'termovalorizzatori' siano indispensabili per chiudere il "ciclo dei rifiuti" e non dovere fare ricorso alle discariche.

Si tratta però di una affermazione priva di fondamento, dato che gli inceneritori necessitano comunque di discariche per collocare i residui di combustione. Con la differenza che se si bruciano i rifiuti si finisce per portare in discarica rifiuti più inquinanti e problematici.

I residui di combustione sono infatti rifiuti pericolosi, composti da:
- **scorie:** i residui provenienti dal forno di combustione
- **ceneri:** le polveri provenienti soprattutto dalle sezioni di depurazione fumi

Rispetto alle scorie, le ceneri risultano più contaminate da diossine, furani e altri microinquinanti persistenti.

Dato che le scorie e ceneri costituiscono circa il 25% in peso dei rifiuti bruciati, in un inceneritore si produce 1 t di rifiuti pericolosi da 4 tonnellate di RSU.

I residui di combustione devono essere collocati in una discarica per rifiuti pericolosi, quindi in impianti generalmente situati all'estero.

Ciò significa che non solo inviare a incenerimento i RSU non "chiude" alcun ciclo, ma costringe a inviare un quarto dei rifiuti da smaltire a impianti più costosi e meno diffusi rispetto alle discariche per rifiuti urbani

Il conferimento in discarica

Certi aspetti della messa in discarica

- Non è una soluzione auspicabile
  - Perdita di materia prima
  - Degradazioni dei rifiuti (soprattutto le bioplastiche) con conseguenze negative sull'ambiente
    - svolgimento di CH_4 (effetto serra)
    - Lisciviazione dei metalli pesanti
  - Occupazione di grandi aree

Riduzione della quantità di rifiuti

- Utilizzare beni ed oggetti con vita utile il più lunga possibile
  - Es. Borse in tela al posto di borse da shopping in materiale plastico monouso
- Estendere la vita utile dei manufatti
  - Utilizzare lo stesso oggetto per più usi successivi che richiedano proprietà sempre minori

- Diminuire la grandezza degli imballaggi

Il riciclo di materiali polimerici

Gli imballaggi

Centri di selezione (CCS=MFR) Separazione manuale

- *Acquistabili dalle imprese che effettuano il riciclo delle varie frazioni*

Balle di materiali selezionati

Packaging management in Italy The CONAI model

- A private system, created and designed by companies:,(> 1,000,000 members, one of the largest consortium in Europe) between packaging producers and users
- The CONAI System is based on the activities of six consortia that represent materials that are used in the production of packaging:
  - steel,
  - aluminium,
  - paper,
  - wood,
  - Plastic→ COREPLA (financing; From CONAI, selling products)
  - glass.
- Each consortium must, for each material, coordinate, organize and increase: the take back of packaging waste (mainly from separated waste collection), the recycling and recovery processes..

CONAI

Il Consorzio Nazionale Imballaggi (CONAI) è un Consorzio privato, senza fini di lucro, istituito dal D.Lgs. 22/97, ora D.Lgs. 152/2006, in recepimento della normativa europea in materia. È tra i più grandi consorzi d'Europa, con oltre 1.000.000 di iscritti, ed è costituito da tutti i produttori e utilizzatori di imballaggi al fine di attuare un sistema integrato di gestione basato sul recupero e sul riciclo dei rifiuti di imballaggio. Il Sistema CONAI si integra con l'attività di sei Consorzi di Filiera, cui aderiscono i produttori e gli importatori di imballaggi e/o materie prime impiegate per la produzione di imballaggi (acciaio, alluminio, carta, legno, plastica e vetro).

Il riciclo di materiali polimerici

I rifiuti delle apparecchiature elettriche ed elettroniche, RAEE (WEEE)

I rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), "Waste of Electric and Electronic Equipment" (WEEE), sono rifiuti derivanti da una qualunque apparecchiatura elettrica o elettronica di cui il possessore intenda disfarsi in quanto guasta, inutilizzata, o obsoleta e dunque destinata all'abbandono.

Rappresentano uno dei flussi prioritari individuati dalle politiche dell'Unione Europea sia per la loro complessa composizione, spesso caratterizzata dalla presenza di sostanze pericolose, sia per la loro quantità, crescente a ritmi notevoli e con previsioni di un ulteriore significativo aumento nei prossimi anni.

Le stime prevedono anche che entro il 2022 la quantità totale di RAEE subirà un aumento annuo apri al 2,5-2,7% e raggiungerà quindi **12,3 milioni di tonnellate annue** sul mercato dell'Unione europea .

Nel nostro Paese si registra un passaggio da circa 970.000 tonnellate generate nel 2005 a circa 1.200.000 tonnellate nel 2015

I principali problemi derivanti da questo tipo di rifiuti sono la presenza di sostanze considerate tossiche per l'ambiente e la non biodegradabilità di tali apparecchi.

Unione Europea, Stati Uniti e Giappone sono stati i primi ad aver avviato programmi di riciclaggio e ad aver improntato normative volte alla gestione di questi rifiuti.

Conseguentemente, sono iniziate le prime esportazioni verso i paesi in via di sviluppo, dove le normative a protezione dei lavoratori e dell'ambiente erano inadeguate o in certi casi assenti

Un corretto recupero dei RAEE consente di ottenere notevoli benefici, sia dal punto di vista ambientale che dal punto di vista economico

Dal punto di vista economico, sono ormai riconosciuti i grandi vantaggiche se ne può trarre, poiché come già accennato, questo tipo di rifiuto produce notevoli quantità di materie prime seconde (acciaio, ferro, rame, alluminio, plastiche…) che vanno ad alimentare l'industria del riciclo, consentendo di avere risparmi energetici ed evitando l'ulteriore emissioni di gas serra, rispetto alla produzione ex-novo del materiale

Sostanze nocive presenti nei RAEE

E' necessario evitare la dispersione nell'ambiente di sostanze tossiche, come ad esempio i clorofluorocarburi (CFC) oppure, la diffusione nel suolo e in acque superficiali di sostanze tossiche, come i metalli pesanti.

Il piombo è contenuto nelle batterie e nelle saldature degli apparecchi e nei tubi catodici

Il cadmio si trova in componenti, semiconduttori e tubi catodici di vecchio tipo. Oltre ad essere una sostanza cancerogena, può provocare danni irreversibili ai reni e al sistema osseo, disturbi alla crescita

Il mercurio è presente in termostati, interruttori, attrezzature medicali, apparecchi di telecomunicazioni e soprattutto nelle sorgenti luminose a scarica.

Il cromo esavalente ed i policlorobifenili (PCB) vengono usati per ridurre l'infiammabilità di componenti

Aspetti normativi

Con il Decreto Legislativo 151 del 2005, il Governo Italiano ha recepito le direttive del Parlamento europeo in materia di smaltimento di rifiuti elettrici ed elettronici (RAEE)

Le tre direttive europee (2002/95/CE, 2002/96/CE e 2003/108/CE) miravano a regolarizzare e, in alcuni casi eliminare, l'uso di determinate sostanze nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, e ad armonizzare il recupero e il riciclo di tali rifiuti. Tutti gli strumenti informatici, come computer, stampanti, scanner, palmari e altro ricadono ora sotto la nuova normativa

Il D.Lgs 151/2005 impone la limitazione e l'eliminazione di alcune sostanze presenti nei RAEE.

Dal 1° luglio 2006 sono *banditi piombo, mercurio, cadmio, cromo esavalente, bifenili polibromurati e etere di difenile polibromurato*

l recupero e riciclo dei RAEE

Nei RAEE sono presenti ritardanti di fiamma bromurati, sostanze alogenate, etc. pericolose per l'ambiente se non trattate e smaltite in modo adeguato

Lo smaltimento di questi rifiuti assieme ai rifiuti indifferenziati non costituisce solo un rischio per la salute e l'ambiente, ma rappresenta anche un grande **spreco di risorse**

Molti materiali costituenti i RAEE, come il ferro, l'acciaio, l'alluminio, il rame, il vetro, alcune materie plastiche, ecc. possono essere, in seguito a specifici processi di recupero e riciclaggio, riavviate di nuovo alla catena di produzione e impiegate nella produzione di nuovi beni.

Le tecnologie adottate dal Consorzio italiano recupero e riciclaggio elettrodomestici (Ecodom) consentono di recuperare oltre l'80% dei materiali che costituiscono un elettrodomestico, con un grado di purezza tale da permettere il loro riutilizzo nei processi produttivi.

Ogni elettrodomestico diventa così una "miniera" di materie prime.
Ad esempio: da un solo frigorifero si possono recuperare circa 28 kg di ferro, 6 kg di plastica e oltre 3 kg tra rame e alluminio. Tutto ciò che non può essere riutilizzato, viene avviato allo smaltimento.

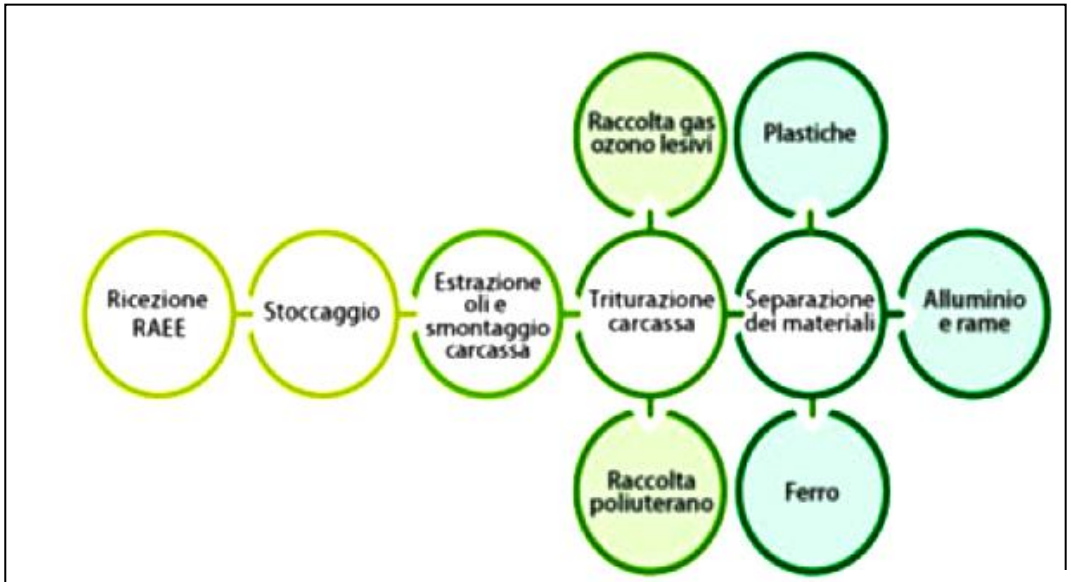


Figura 6.2. Diverse fasi del recupero di materiali da RAEE

Tabella 6.1. Percentuale in peso nei RAEE R1 e R2 dei diversi materiali

Tipo di materiale	**Percentuale in peso nei RAEE** (R1 e R2)
Ferro ed acciaio	60
Plastiche	18
Schiume poliuretaniche	10
Alluminio	3
Rame	3
Vetro	2
Altri materiali	2
CFC ed HCFC	1
Olio	1

I dati che emergono da una ricerca realizzata all'inizio del 2011 non sono confortanti, soprattutto se si pensa che ogni anno vengono acquistati circa 240 milioni di apparecchi, di questi solo una piccolissima parte vengono gestiti correttamente nel momento del fine vita.

Ciò significa che, mentre la media di raccolta differenziata di questa tipologia di rifiuti in UE è di 1 kg ogni 4 kg acquistati, in Italia il rapporto diventa 1 kg ogni 6 kg acquistati.

Le plastiche costituiscono circa il 20% dei RAEE

Tabella 6.2. Peso e contenuto medio dei principali componenti in alcune categorie di RAEE

Categoria	Peso medio (kg)	Metalli ferrosi (wt.%)	Metalli non ferrosi (wt.%)	Vetro (wt.%)	Plastica (wt.%)	Altro (wt.%)
Frigoriferi e congelatori	48	64,4	6	1,4	13	15,1
Personal computers	29,6	35,3	8,4	15	23,3	18
Televisori	36,2	5,3	5,4	62	22,9	4,4
Fotocopiatrici	-	58	8	7	9	18
Lampade fluorescenti	0,2	0,6	4,4	93,9	-	4,1

Le plastiche, che sono impiegate per la produzione di prodotti Hi-Tech, risultano più costose di quelle usate, per esempio, negli imballaggi, in quanto devono rispondere ad elevati standard prestazionali ed hanno tempi di vita molto più lunghi delle plastiche da imballaggio.

Due sono le ragioni principali che rendono il riciclo delle plastiche da RAEE un difficile lavoro:

- sono costituiti da **numerosi tipi di polimeri**
- possono contenere alti contenuti di composti organici ed inorganici pericolosi.

Studi precedenti hanno identificato nelle plastiche derivanti dal RAEE metalli pesanti, ritardanti di fiamma bromurati, tra cui bifenili ed eteri difenilici polibromurati (PBB e PBDE) il cui utilizzo viene regolato dalla norma perchè formano diossine bromurate altamente tossiche quando sottoposti ad alte temperatura

I polimeri che sono presenti in maggiori quantità nelle plastiche da RAEE sono:

- ABS acrilonitrile butadiene stirene
- policarbonato
- polibutiltereftalato
- polistirene ad alto impatto
- e loro miscele.

L' acrilonitrile butadiene stirene (ABS) è in genere ottenuto polimerizzando il copolimero stirene-co-acrilonitrile (SAN) in presenza di Polibutadiene (BR).

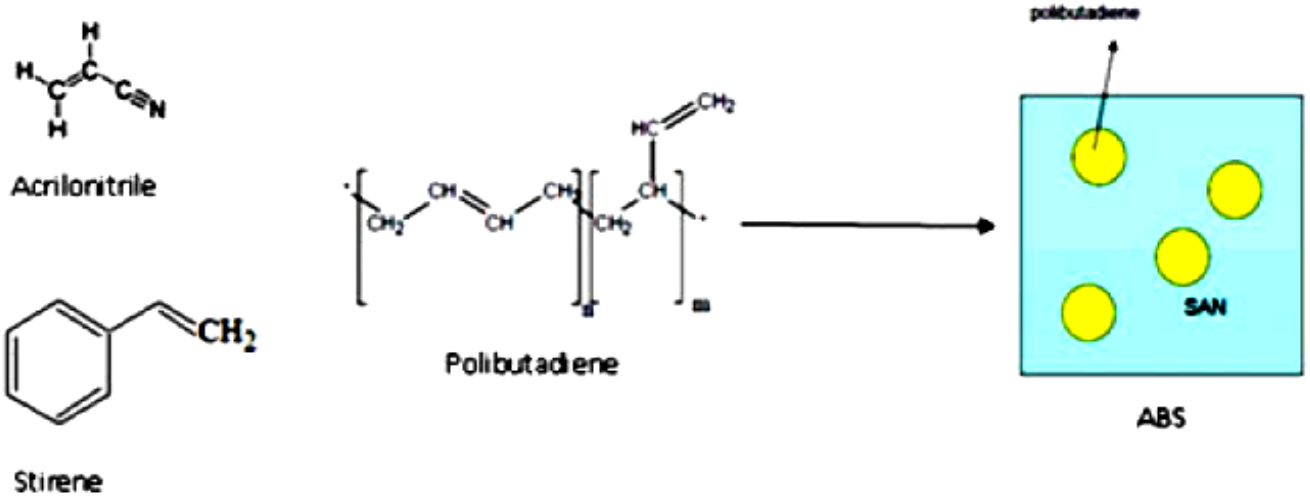


Figura 6.3. Schema della sintesi di ABS

La sintesi permette di ottenere un sistema bifasico in cui la matrice è costituita da SAN e la fase dispersa da gomma BR.
Per la sua particolare durezza, la buona stabilità chimica e strutturale, e la possibilità di ottenere proprietà modulate grazie alla possibilità di variare la percentuale in peso dei diversi reagenti, il copolimero ABS è un materiale polimerico utilizzato per svariate applicazioni, quali le scocche di prodotti elettrici/elettronici (case di televisori e computer, tastiere, etc..), piccoli elettrodomestici, mobili, tubi di scarico per edilizia nonché componenti per l'industria 2 e 4 ruote.

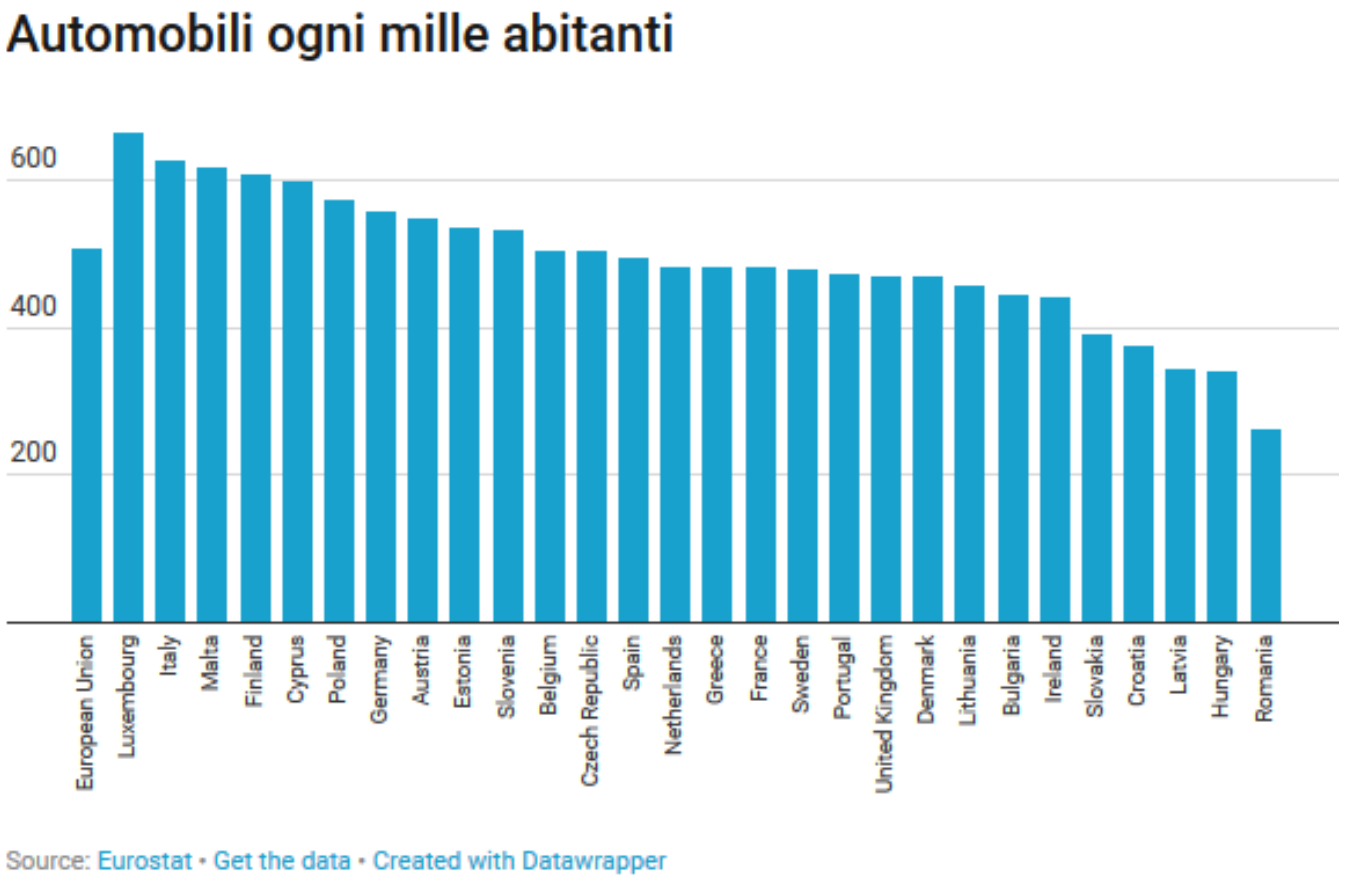
L'ABS recuperato da computer può essere **riutilizzato in toto o in parte** per rifare nuove carcasse per computer ed anche in miscela con altri polimeri (PVC, PC) o con fibre di vetro

Plastiche da veicoli a fine vita (ELV)

La demolizione dei veicoli costituisce uno dei maggiori problemi a livello ambientale

In EU sono 15.158.874 milioni di auto immatricolate nel 2018

In Italia 1.910.025
2018: in Italia circolano 51.682.370 veicoli



Ogni anno, in Europa, vengono rottamati circa 15 milioni di veicoli

Solo in Italia, nel 2008, sono stati circa 1.500.000-2.000.000 unità

Equivalgono a 2 milioni di tonnellate di rifiuti, il 15-20% del totale dei rifiuti prodotti in Europa.

Il D.Lgs 209/2003 e il D.Lgs 149/2006 recepiscono la direttiva 2000/53/CE in materia di veicoli fuori uso

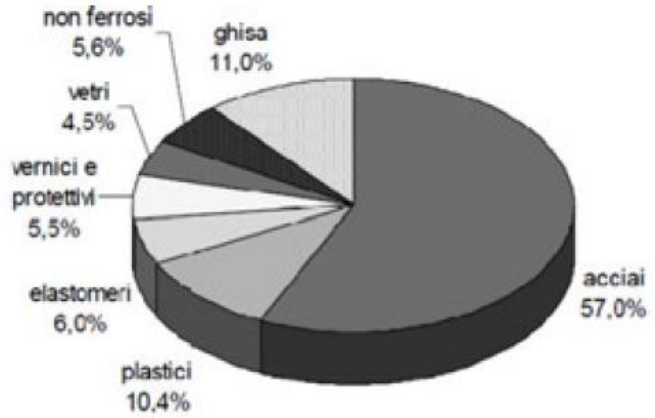


Figura 5.1. Percentuale dei diversi materiali nelle auto

I materiali plastici sono circa il **16%** del peso complessivo del veicolo, ma appartengono a circa **10 famiglie polim**eriche.

I materiali plastici più rappresentativi sono termoplastici. In prevalenza sono poliolefine PP e PE.

Gli elastomeri costituiscono il 5% in peso del veicolo. Gli elastomeri più rappresentativi sono SBR per gli pneumatici e EPDM per le guarnizioni.

Tabella 5.1. Materiali polimerici utilizzati nell'automobile

Componente	Principali tipi di plastiche	Peso medio nel veicolo al termine del ciclo di vita (ELV) (Kg)
Paraurti	PP, PP+EPM	10.4
Sedili	PU, PP, PA, PVC, ABS	18.4
Plancia	PP, SMA, ABS, PC, PVC, PU	21.3
Circuito del combustibile	PE, POM, PA	8.6
Pannelli e componenti telaio	PP, PPE, UP	10.8
Componenti sotto cofano	PA, PPE, UP	13.8
Rifiniture interne	PP, ABS, POM, PVC, PU	31
Componenti elettrici	PP, PVC, PA, PBT, PE	10.3
Rifiniture esterne	ABS, PA, PP, PBT, ASA	5.1
Fanaleria	PP, PC, ABS, PMMA, UP	5.6
Tappezzeria	PU, PP, PVC	6.8
Altri serbatoi	PP, PE, PA	1.5
TOTALE		143.4

La filiera di trattamento degli ELV

Possiamo ora considerare i vari aspetti della filiera di trattamento degli ELV:

- **Costruttori di veicoli**: rappresentano il primo anello della gestione ELV in quanto possono rendere i veicoli facili da smontare per ricuperare le diverse parti

- **Bonificatori:** sono costituiti dai rivenditori e dalle officine meccaniche e di riparazione di autoveicoli, preposte alla sostituzione di carburante, batterie, condensatori, liquido freni, liquido refrigerante, liquido di condizionamento aria, olio motore, air bag.

- **Demolitori:** sono impianti in cui gli ELV vengono sottoposti ad operazioni di messa in sicurezza consistenti nella rimozione dei componenti ambientalmente critici e di quelli riciclabili e nello smontaggio delle parti di ricambio

- **Rottamatori:** i rottamatori si occupano della pressatura delle carcasse delle auto.

- **Frantumatori:** presso i frantumatori le parti metalliche vengono separate da quelle non metalliche. Le prime vengono riciclate in fonderia; la parte restante è il residuo della frantumazione chiamato CAR FLUFF

Si stima che i bonificatori e i demolitori gestiscano il 30% del peso dei veicoli.

Le attuali problematiche di smaltimento del car-fluff

Il fluff è un materiale eterogeneo generato negli impianti di frantumazione contenente plastiche, imbottiture, gomma, vetro, metalli, tessuti, vernici ed adesivi, materiali isolanti e guarnizioni.

La principale criticità è legata alla sua intrinseca eterogeneità

Tabella 5.3. Composizione e caratteristiche del car fluff

Categorie	Materiali	Contenuto (%)
Plastiche	PE, PVC, PP	20-30
Elastomeri	Gomma, cloroprene, ABS	15-20
Resine	PU, PA, epossidi, composti stirolici	8-10
Cellulosa	Tessile, carta, legno	7-10
Metalli	Cu, Fe, altri metalli	1-5
Altro	Vetro, vernici, materiali ceramici,altro	25-30

Densità: 405 Kg/m^3

Umidità: 6%

P.c.i. 13000 Kj/Kg

CER 191004
CER 191003*

La pericolosità del fluff una volta depositato in discarica è legata alla possibile dispersione in falda dei metalli pesanti ed eventualmente di tutte quelle sostanze che non siano state preventivamente eliminate in seguito alla bonifica del veicolo.

l problema dei pneumatici a fine vita

Gli pneumatici sono essenzialmente costituiti da gomma reticolata vulcanizzata) che, unitamente a materiali di rinforzo, quali fibre tessili, cariche e metalli intimamente legati alla gomma, conferisce agli stessi le proprietà meccaniche richieste

tale struttura renda questi manufatti difficili da fondere o di dissolversi limitando significativamente le forme di recupero

Ogni anno nella sola Unione Europea vengono generati **circa 220 milioni di pneumatici usati** corrispondenti a **circa 3 milioni di tonnellate** di carcasse da smaltire o riciclare

nel mondo il numero dei pneumatici usati sale a circa **9.000.000 di tonnellate !**

La gestione dello pneumatico a fine vita presenta diverse implicazioni ecologiche:

• una volta posto in discarica è resistente all'azione dei microrganismi (si valuta in circa 100 anni il tempo che impiega a degradarsi, quando interrato);

• può favorire lo sviluppo di incendi;

• è di difficile compattazione e, se posto in discarica, favorisce la formazione di sacche di biogas le quali aumentano il pericolo di esplosioni;

• crea instabilità meccanica all'interno della massa di rifiuti stoccata a causa delle cavità del pneumatico e della sua relativa elasticità;

• può produrre lo sviluppo di malattie, specie nelle zone dove il clima è caldo-umido, per la presenza di insetti che si sviluppano nell'acqua contenuta nelle carcasse.