



DIPARTIMENTO
DI CHIMICA

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Seminari di Natale 2021

WellChem: CHlèaMICA del Futuro

lunedì 20 dicembre 2021



PLS

Il trattamento e il riciclo dei rifiuti tecnologici

di Francesca Pagnanelli

Seminari di Natale 2021 del Dipartimento di Chimica

<https://www.chem.uniroma1.it/Seminari%20di%20Natale>

canale YouTube [Wellchem Chimica](#)



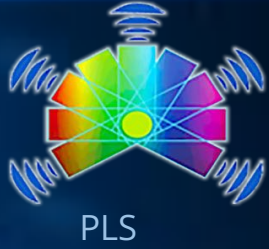


DIPARTIMENTO
DI CHIMICA

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Seminari di Natale 2021

WellChem: CHlèaMICA del Futuro



I rifiuti tecnologici (rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche e batterie e accumulatori) costituiscono una classe emergente di rifiuti pericolosi e al contempo una risorsa di metalli critici e preziosi. Per questi rifiuti, tuttavia, la realizzazione di un circuito virtuoso di raccolta, trattamento e re-immissione nel ciclo produttivo sotto forma di materie prime secondarie (economia circolare) vede ancora differenti ostacoli di natura normativa, sociale, ambientale, tecnologica ed economica. Il panorama generale sarà discusso evidenziando le strategie messe in atto per il trattamento e il riciclo dei rifiuti tecnologici, lo status quo e gli ostacoli che attualmente non permettono la piena valorizzazione di questi rifiuti. Infine, come esempio di problematiche ancora aperte, si porrà l'attenzione sul ruolo dello sviluppo di processi innovativi per il trattamento sostenibile di batterie litio ione a fine vita.





Il trattamento e il riciclo dei rifiuti tecnologici

Prof.ssa Francesca Pagnanelli

Dipartimento di Chimica

Università degli Studi di Roma, La Sapienza

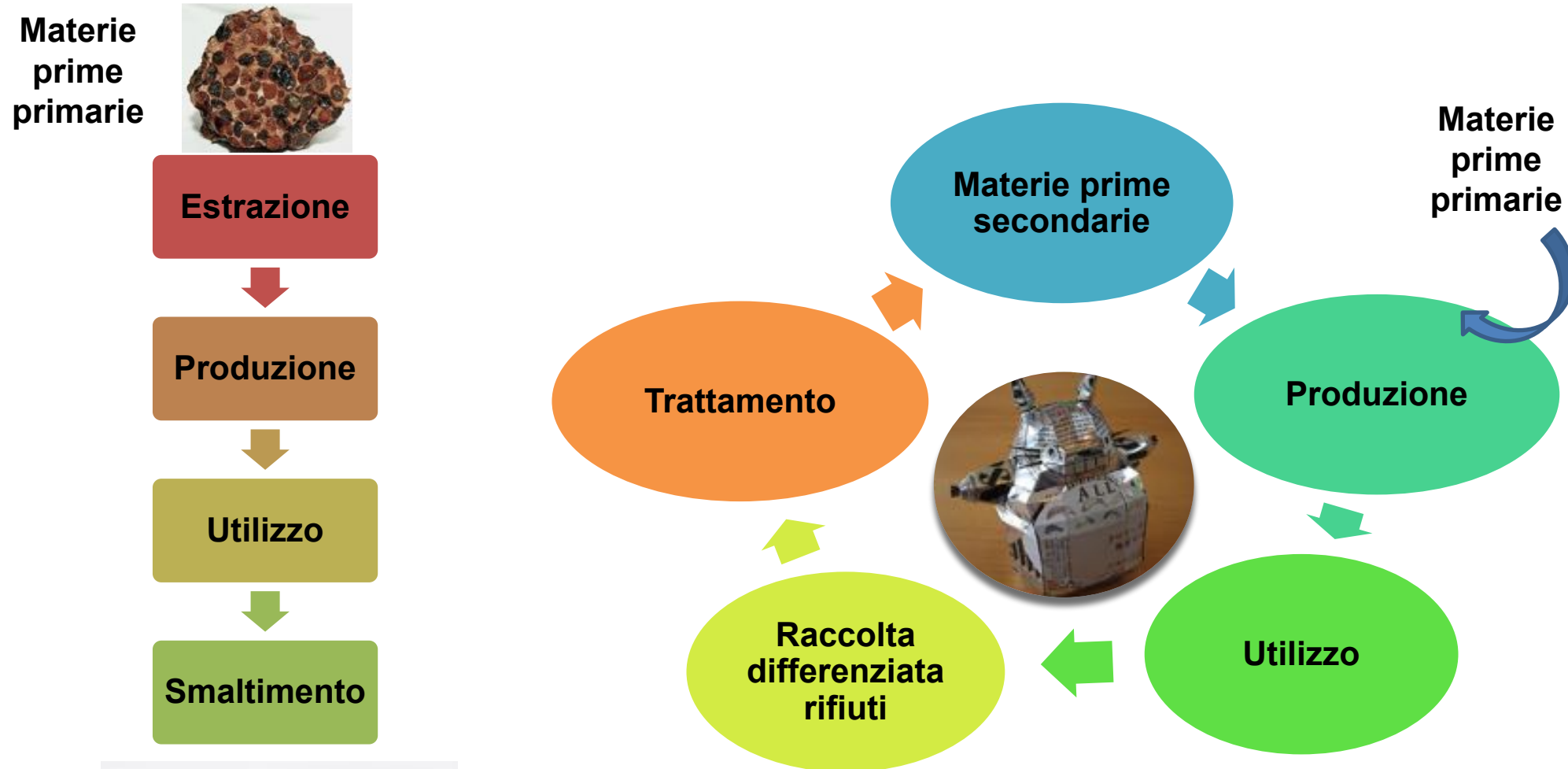


Seminari di Natale 2021



ECONOMIA CIRCOLARE E MATERIE PRIME SECONDARIE

Passaggio da uno schema produttivo **lineare** («Take, make, dispose») a uno schema produttivo **circolare**



Carta, plastica, vetro, metalli dalla raccolta differenziata domestica...ma non solo!

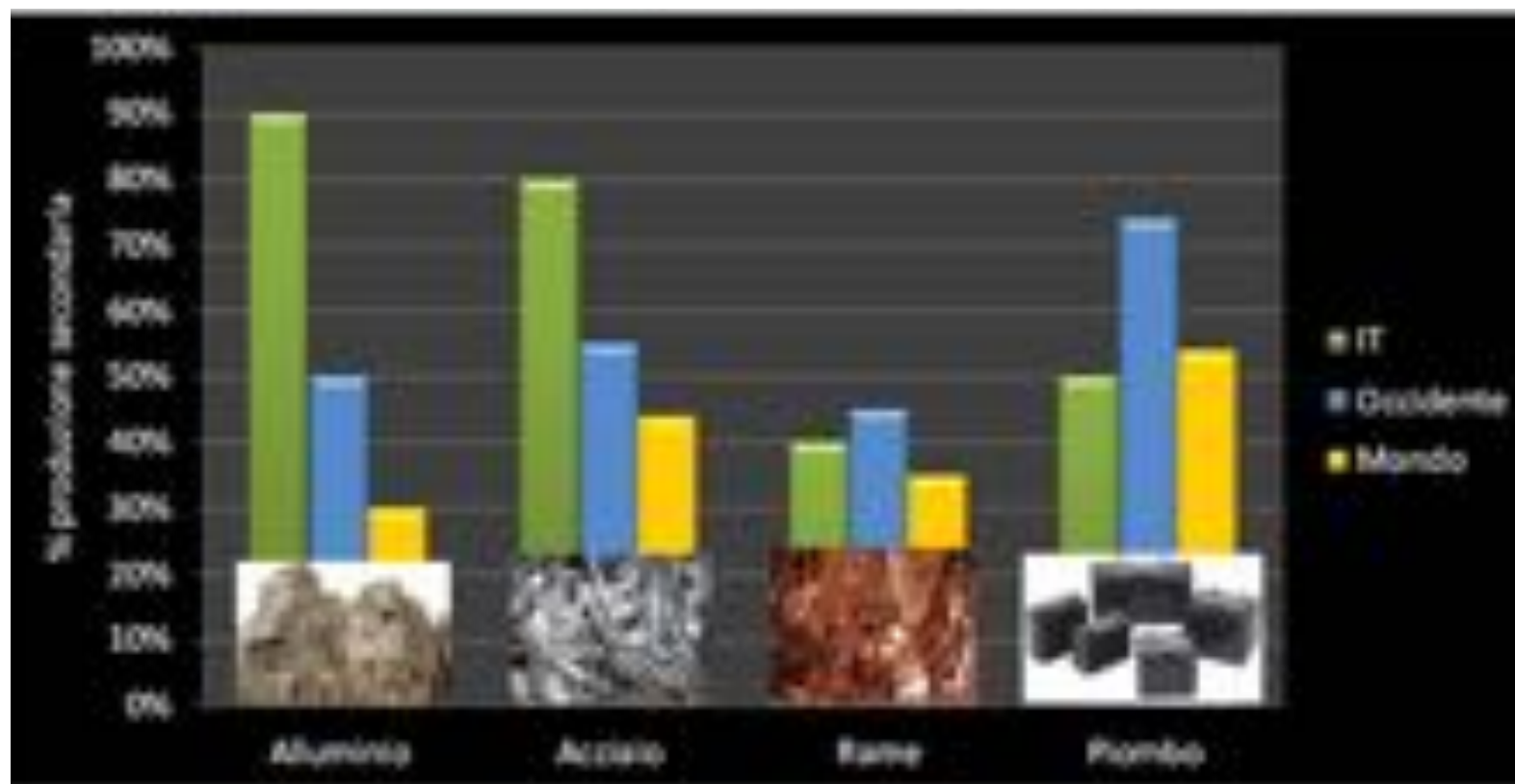
RIFIUTI PER LA PRODUZIONE DEI METALLI



Rottami nuovi (in process scraps)



Rottami vecchi (post consumer scraps)



RIFIUTI TECNOLOGICI

RAEE

Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche

WEEE

Waste of Electric and Electronic Equipment or E-Waste



Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (AEE): tutte le apparecchiature il cui funzionamento dipende da correnti elettriche o da campi elettromagnetici

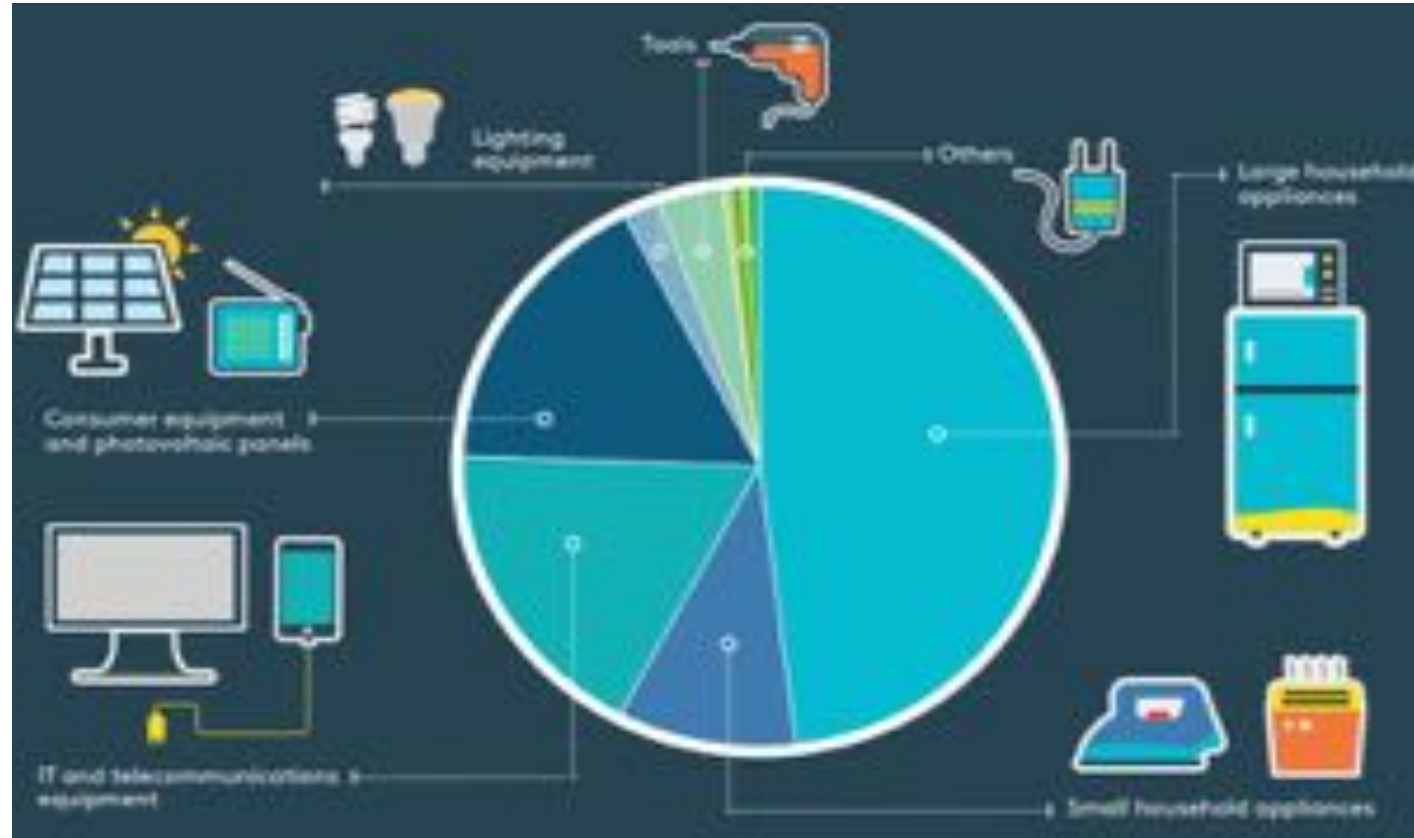
Batterie

Pile e accumulatori



N.B.: escluse le batterie Pb acido delle auto per cui esiste già un processo consolidato di riciclo

RAEE: RIFIUTI DA APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE

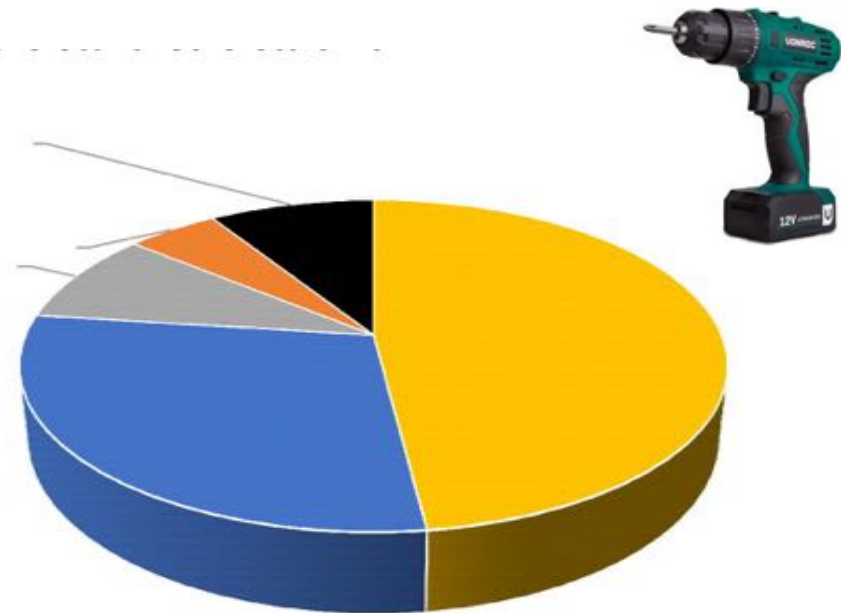
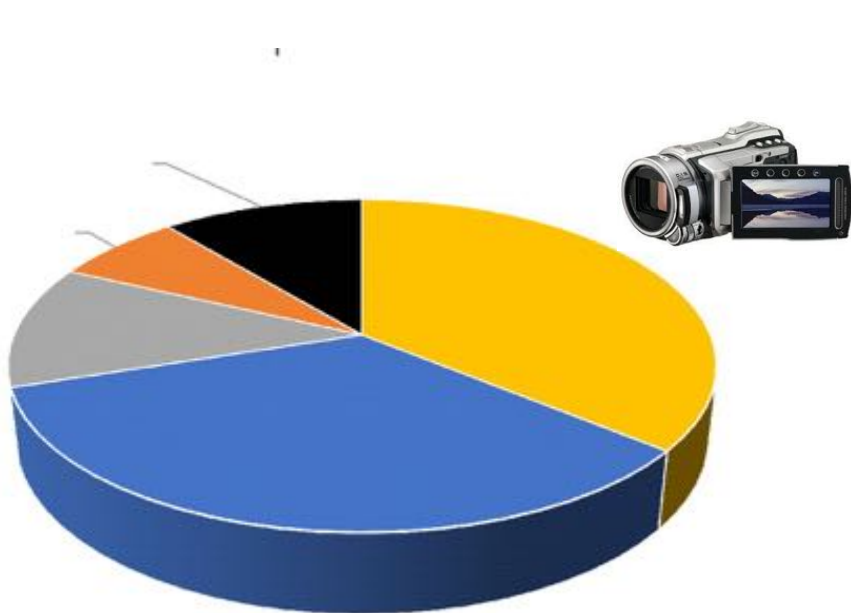
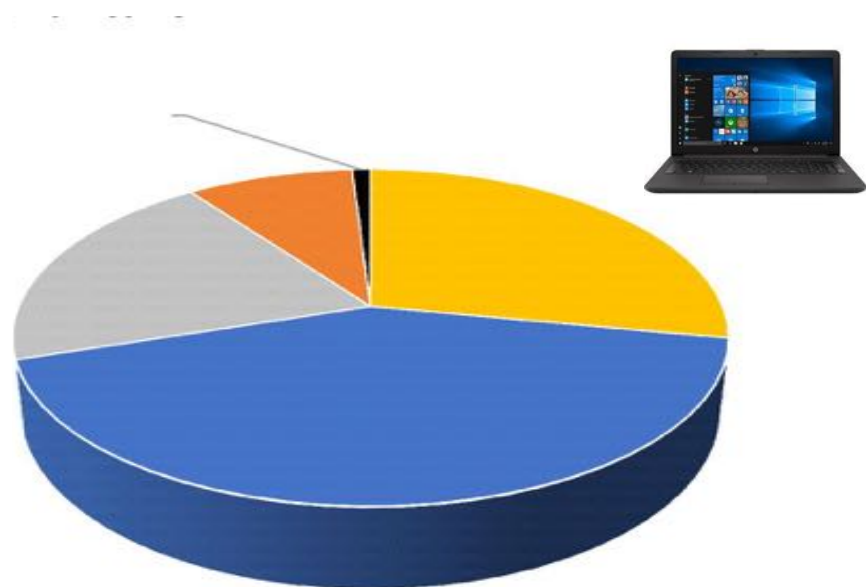
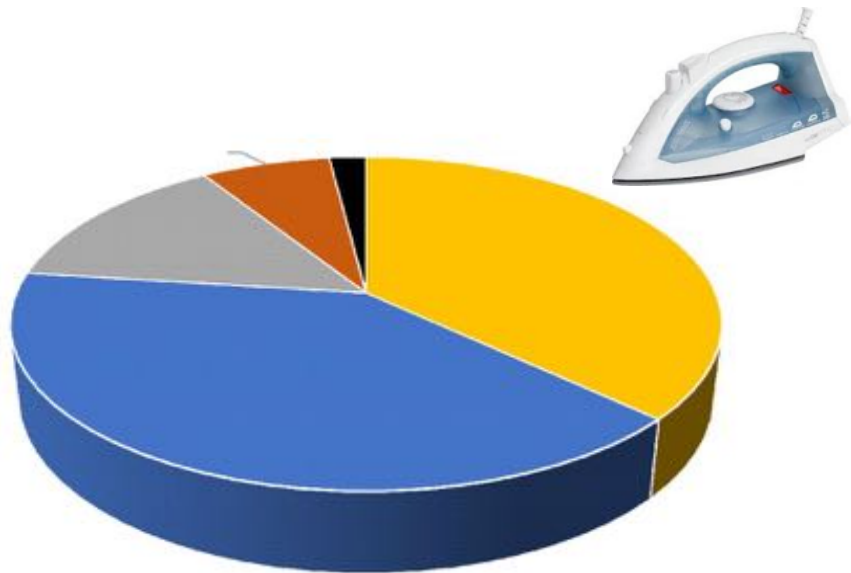


DISTRIBUZIONE
IN PESO

1. GRANDI ELETTRODOMESTICI
2. PICCOLI ELETTRODOMESTICI
3. APPARECCHIATURE INFORMATICHE E PER TELECOMUNICAZIONI
4. APPARECCHIATURE DI CONSUMO E PANNELLI FOTOVOLTAICI
5. APPARECCHIATURE DI ILLUMINAZIONE
6. STRUMENTI ELETTRICI ED ELETTRONICI

Others (7: GIOCATTOLI E APPARECCHIATURE PER LO SPORT; 8:DISPOSITIVI MEDICI; 9: STRUMENTI DI MONITORAGGIO E CONTROLLO; 10:DISTRIBUTORI AUTOMATICI)

RAEE: RIFIUTI DA APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE



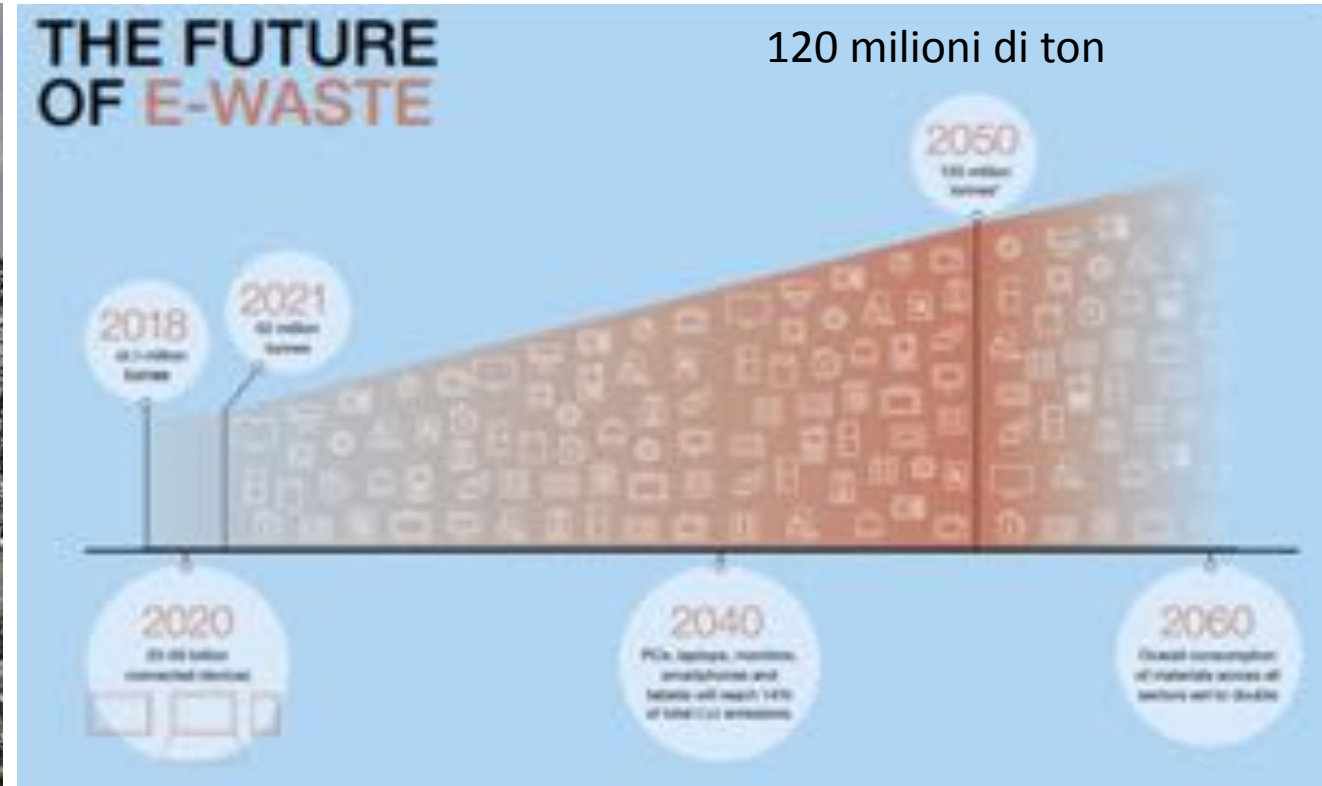
RIFIUTI TECNOLOGICI = RIFIUTI PERICOLOSI

Primo obiettivo: preservare l'**ambiente**



- Plastiche
- Metalli

Rifiuti tecnologici sono solo il 2% in peso di tutti i rifiuti prodotti, ma rappresentano il **70%** dei rifiuti pericolosi.



Categoria di rifiuti con la **più veloce crescita** nel mondo

RIFIUTI TECNOLOGICI = RISORSA

Metallo	%w/w minerale	Rifiuto tecnologico	%w/w rifiuto
Argento	0.01	Pile bottone Ag(0)	28-30
Oro ^{50€/g}	0.0001	Circuiti stampati	0.002-0.03
Palladio ^{57€/g}	0.0001	Circuiti stampati	0.001-0.02
Rame	0.5	Frazioni di RAEE	5-15
Cobalto	0.04-0.9	Batterie litio ione	20-30
Zinco	3	Pile alcaline	12-20
Piombo	3	Batterie Pb acido	65
Neodimio	0.1	Magneti	25
Indio	0.001	Schermi LCD	0.02-0.04



- Contenuti di metalli (%) superiori rispetto ai minerali
- Non necessitano di attività di estrazione e pretrattamento
- Sono disponibili dopo raccolta nei centri abitati europei (**URBAN MINING**)

RIFIUTI TECNOLOGICI = RISORSA



NORMATIVA RIFIUTI TECNOLOGICI



Direttive europee

RAEE: **WEEE Directive 2012/19/EU**

Batterie: **Battery Directive 2006/66/EC**

Obiettivo: *evitare e/o minimizzare la messa a dimora in discarica*

Primo passo la raccolta:

La normativa stabilisce i quantitativi minimi di raccolta per i rifiuti tecnologici (**collection rate**)

- per i RAEE 65% dal 2019 (prima 45%)

- per le batterie portatili 45%

% è calcolata rispetto alla media dei prodotti immessi sul mercato in una certa nazione negli ultimi 3 anni

NORMATIVA RAEE



Criteri di trattamento dei RAEE riportati nel Waste Framework Directive
5 differenti varianti di trattamento: le prime sono da preferire in quanto garantiscono una valorizzazione massima del rifiuto ovvero verso applicazioni ad alto valore aggiunto

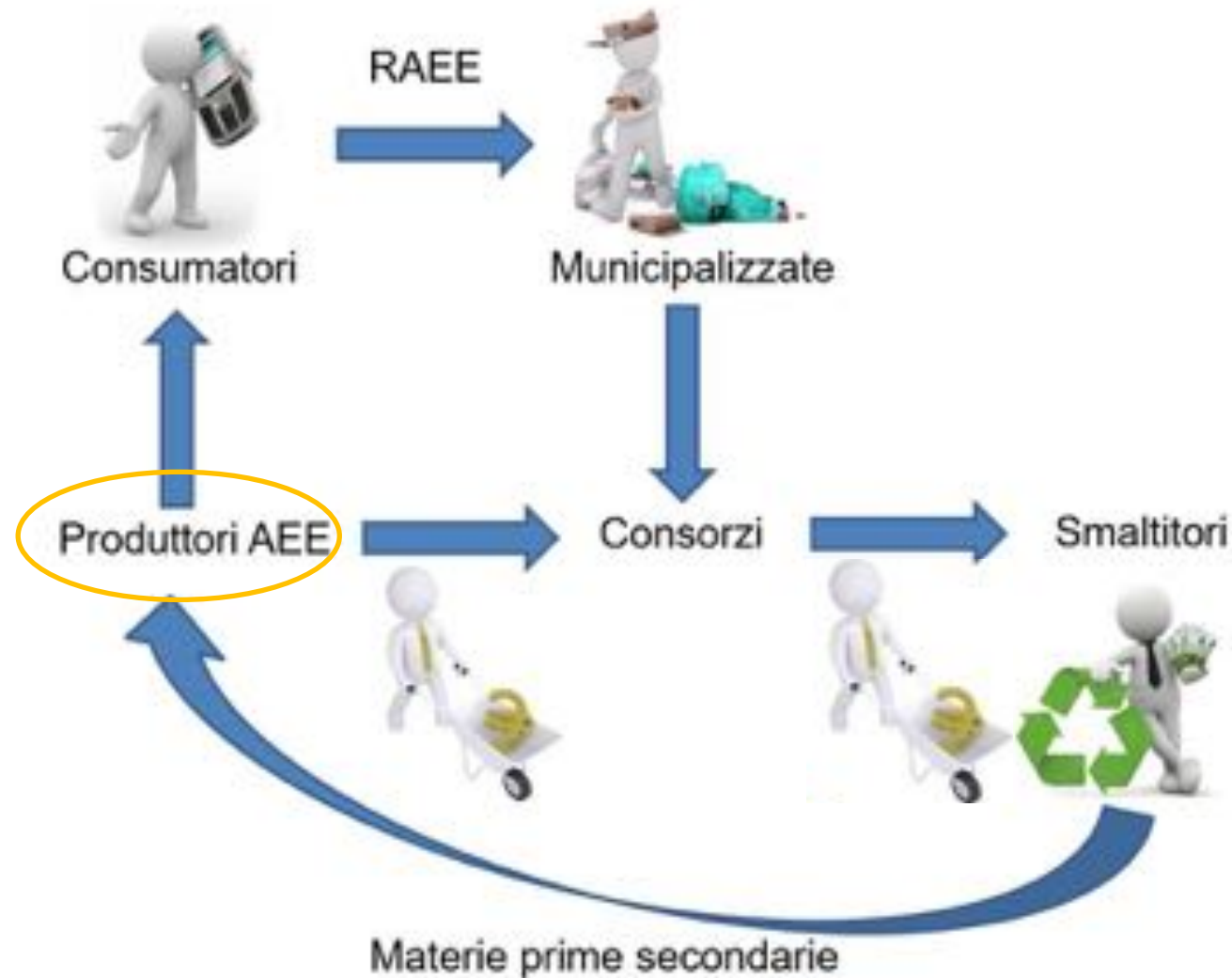
- 1) **Riuso dell'apparecchio** (esempio: seconda vita di un cellulare)
- 2) **Riuso di parti dell'apparecchio** (esempio: rigenerazione hard disk)
- 3) **Riciclo di materiali** (esempio: Cu da RAEE riciclato per produrre nuove AEE)
- 4) **Recupero** (esempio: valorizzazione termica)
- 5) **Smaltimento in discariche controllate**

NORMATIVA RAEE

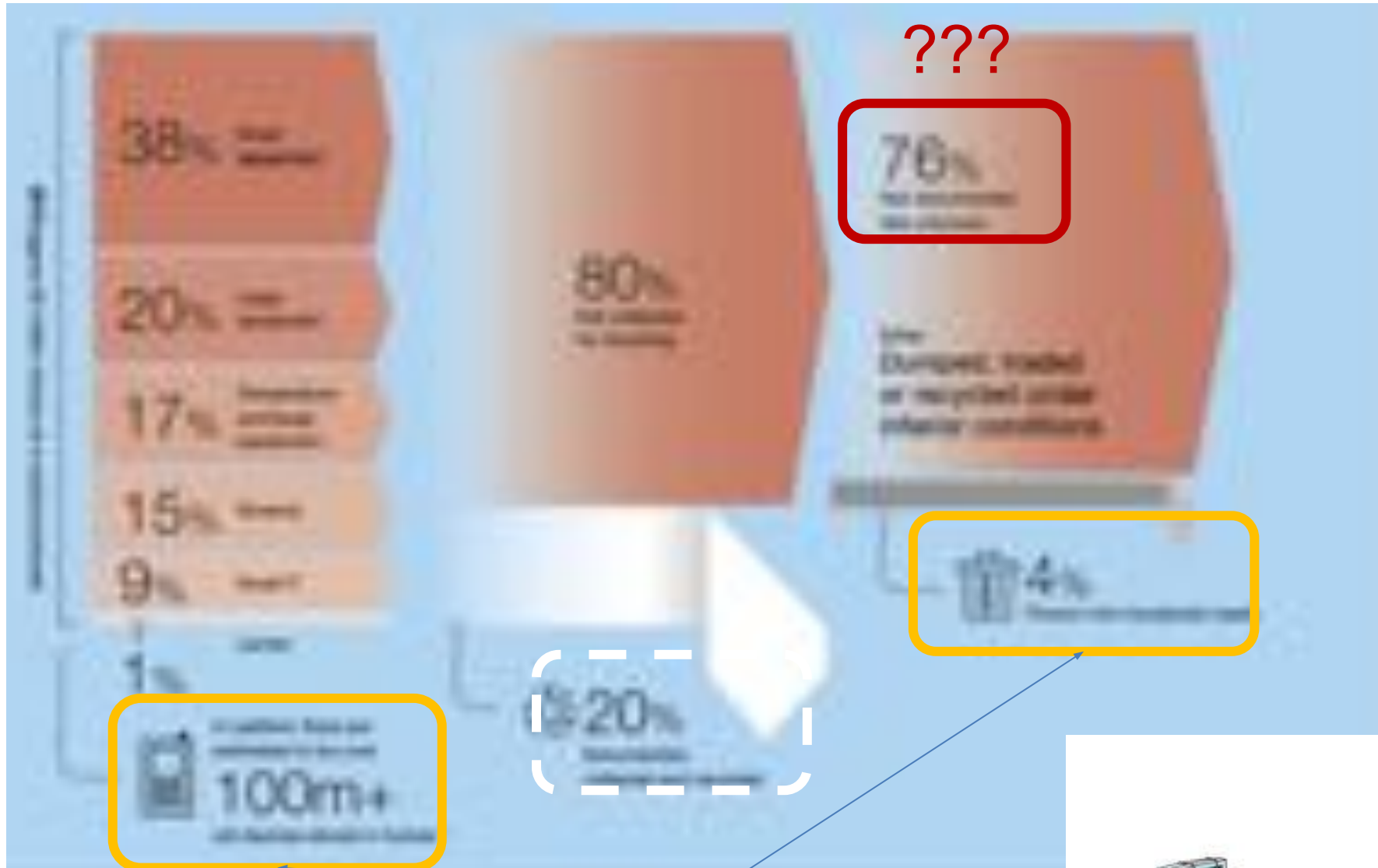
I responsabili della gestione dei RAEE sono i produttori di AEE (**“chi inquina paga”**).

- obbligo di organizzare e finanziare sistemi di raccolta, trasporto, trattamento, recupero e smaltimento

I produttori e distributori aderiscono a consorzi a cui contribuiscono con quote proporzionali all'impresso sul mercato e contributi specifici per i vari RAEE.



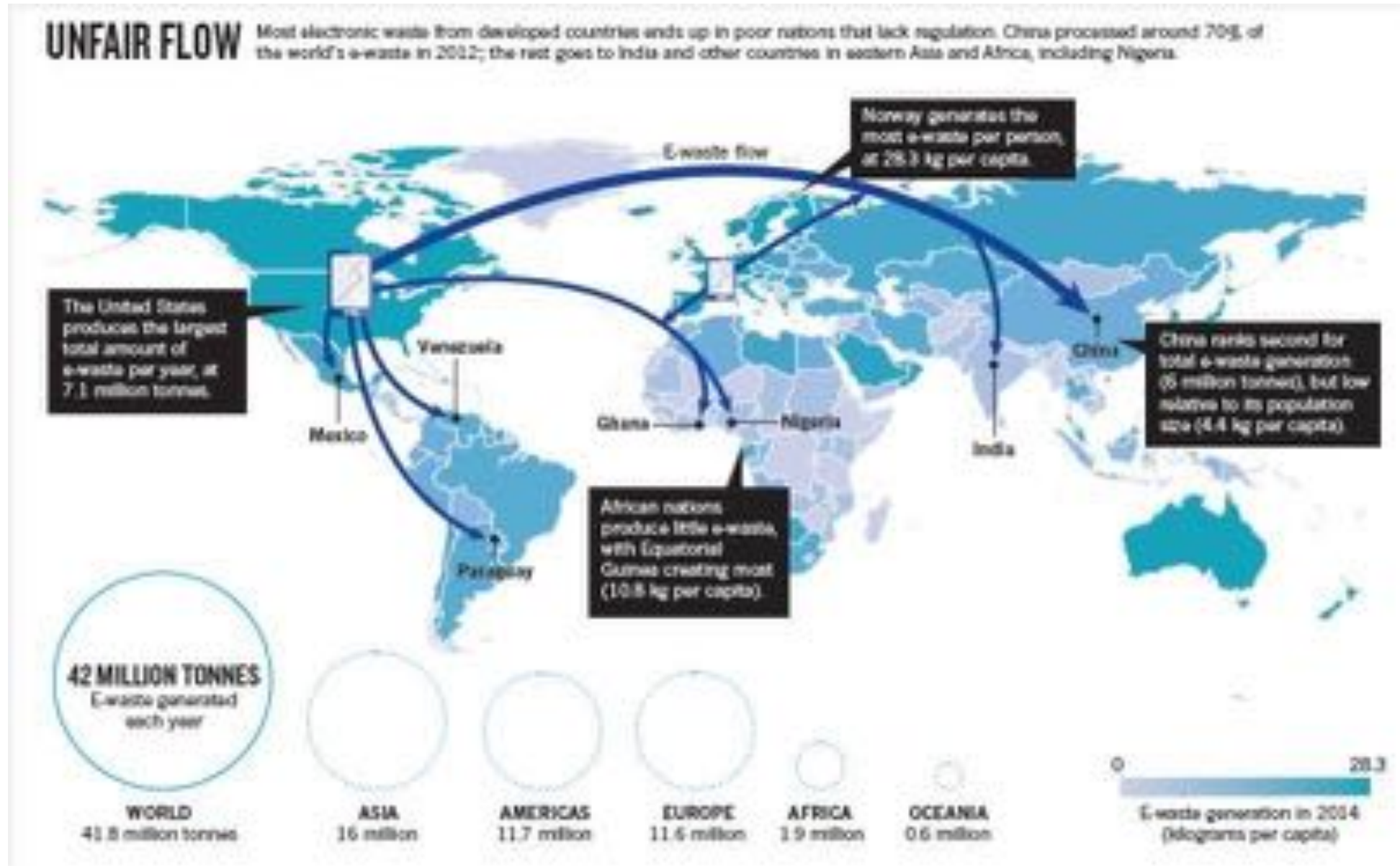
STATUS QUO: FLUSSI GLOBALI PER RAEE



Sensibilizzazione
opinione pubblica



STATUS QUO: FLUSSI GLOBALI PER RAE



STATUS QUO: FLUSSI GLOBALI PER RAEE

Riuso o riciclo informale?

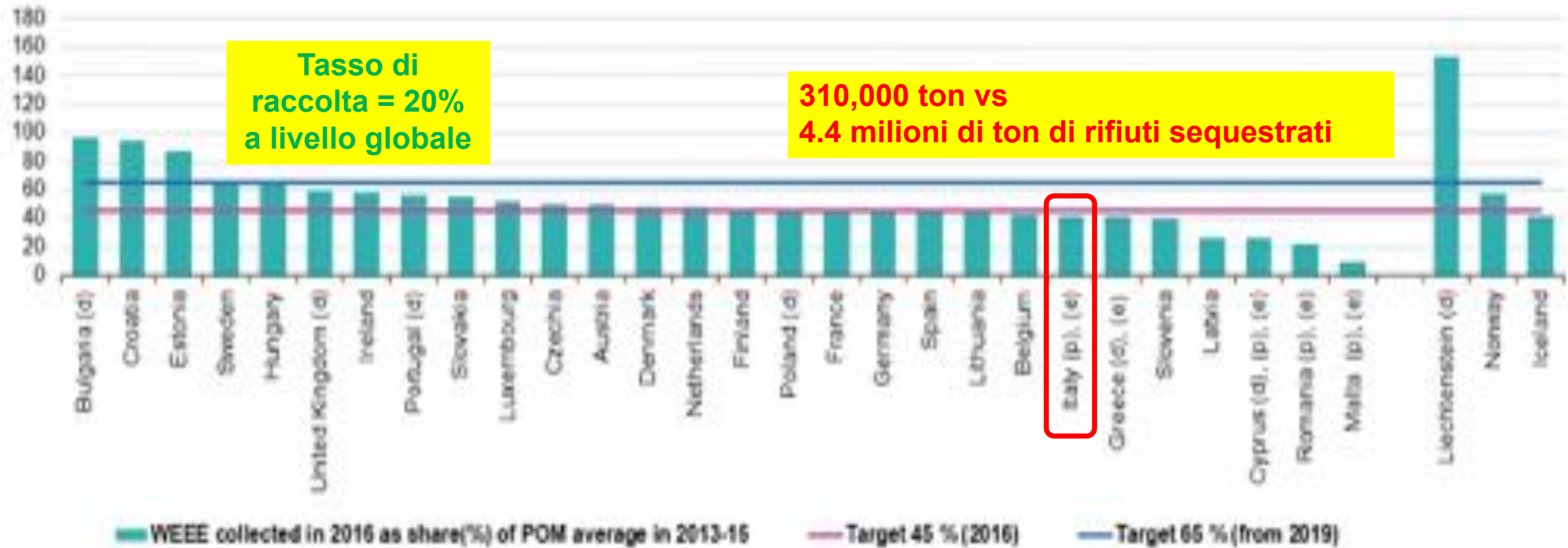
sotto le vendite come prodotti di seconda mano (**RIUSO**) si nascondono traffici illeciti di rifiuti pericolosi in parte già **cannibalizzati** nei paesi di origine che sono trattati in modo inadeguato (**INFORMAL RECYCLING**) in Africa e Cina dove la regolamentazione ambientale e i controlli sono più laschi rispetto a USA e EU



STATUS QUO: RACCOLTA E RICICLO RAEE IN EU

Rate of total collection of waste electrical and electronic equipment in 2016 in relation to the average weight of EEE put on the market in the three preceding years (2013-2015)

(%)



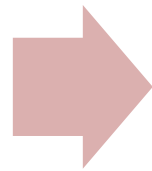
- Infrastrutture (isole ecologiche)
- Controllo dei flussi di rifiuti
- Processi di trattamento sostenibili

STATUS QUO: TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

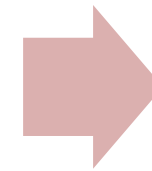
I processi pirometallurgici (ad alta temperatura) sono largamente utilizzati per il recupero di metalli da materie prime secondarie quali i rifiuti tecnologici



Rifiuti tecnologici



Trattamento di
fusione/ smelting/
raffinazione



Raffinazione idro- o
elettro-metallurgica

1200-1600°C

STATUS QUO: TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

LIMITI DEI PROCESSI PIROMETALLURGICI

Altamente energivori
(consumo di energia primaria)



Emissioni gassose nocive
(emissioni di CO_2 , SO_2 , metalli)



Economicamente sostenibili su larga scala
(logistica di rifiuti pericolosi)



Recupero limitato solo ad alcuni metalli
(bruciate plastiche e grafite,
Li nella scoria usata per manti stradali)

DOWN-CYCLING



La pirometallurgia è la strada semplice... non la migliore, né quella sostenibile!

PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Processi idrometallurgici: **alternativa sostenibile per i rifiuti tecnologici**

- Bassi impatti ambientali (bassi consumi energetici, ridotte emissioni gas serra)
- Sostenibile anche in scala medio-piccola (no impatti logistica trans EU)
- Recupero integrale dei materiali



Pretrattamenti
meccanici e
separazione frazioni



Lisciviazione
(100-200°C)



Purificazione e
recupero prodotti

PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Processi idrometallurgici: LIMITI

Rifiuti tecnologici sono eterogenei fra loro e complessi strutturalmente e chimicamente



Pretrattamenti
meccanici e
separazione frazioni



Pretrattamenti ancora
non ottimizzati



PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Processi idrometallurgici: LIMITI

Rifiuti tecnologici sono eterogenei fra loro e complessi strutturalmente e chimicamente



Tante
operazioni



Purificazione e
recupero prodotti



Sistemi complessi di
separazione

PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

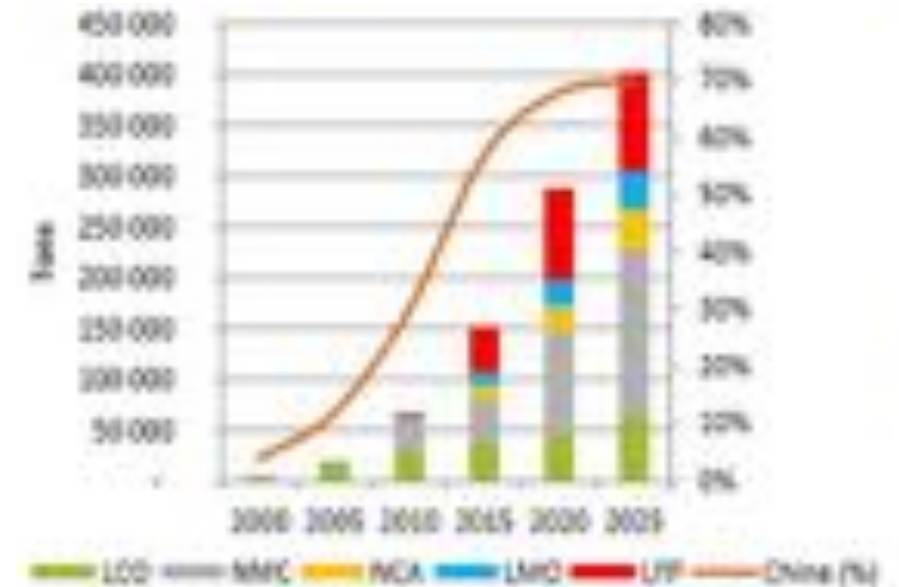
Sistemi complessi di separazione: esplosività + struttura complessa + eterogeneità chimica

Batterie Li-ione: Criticità



Cathode raw materials market

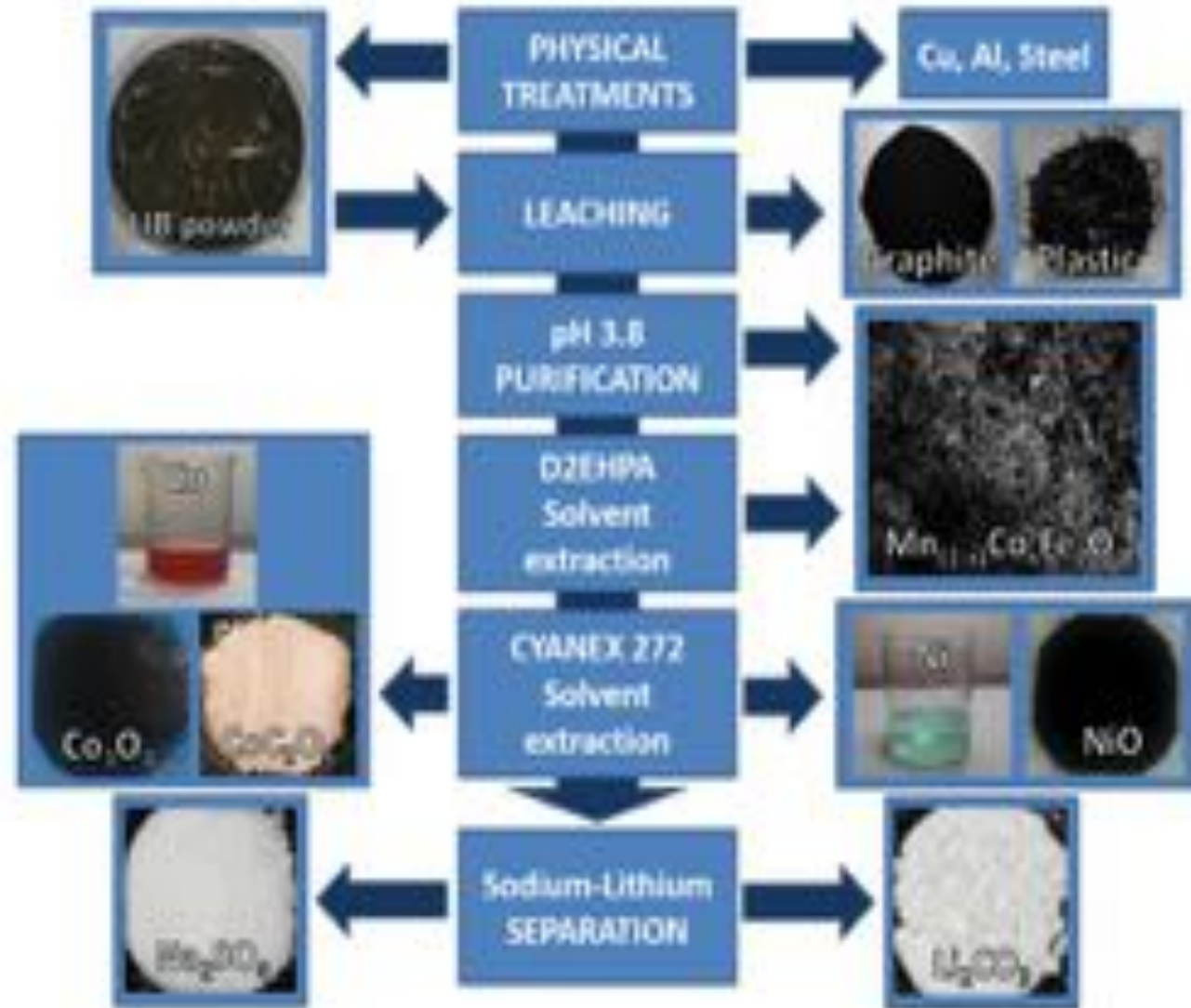
- LiCoO_2 (LCO)
- LiMn_2O_4 (LMO)
- $\text{LiMPO}_4^{(1)}$ (LFP)
- $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{MnyCo}_z]\text{O}_2$ - NMC
- $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ - NCA



PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Processi idrometallurgici per il trattamento di batterie Li-ione

Prima generazione



Pagnanelli et al., (2019)
Closed-loop hydrometallurgical treatment of end-of-life lithium ion batteries: Towards zero-waste process and metal recycling in advanced batteries J. Energy Chemistry 35,220-227

La complessità (elevato numero di operazioni) necessaria per ottenere sali puri da rifiuti eterogenei compromette la sostenibilità economica del processo

LA SFIDA

Sviluppo di processi **sostenibili** (sia economicamente che per l'ambiente)
per **rifiuti altamente eterogenei** e a **composizione variabile nel tempo**

APPROCCIO: - processi in acqua a bassa temperatura (ambiente e profitto)
- processi zero-waste (ambiente e profitto)
- prodotti nanostrutturati ad alto valore (profitto)

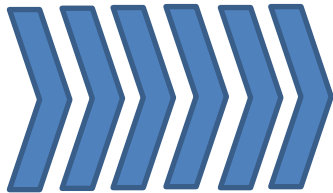
CAMBIO DI VISIONE

I GENERAZIONE (RECYCLING)

Produzione delle materie prime che sono state
necessarie per la produzione del prodotto



tanti
passaggi



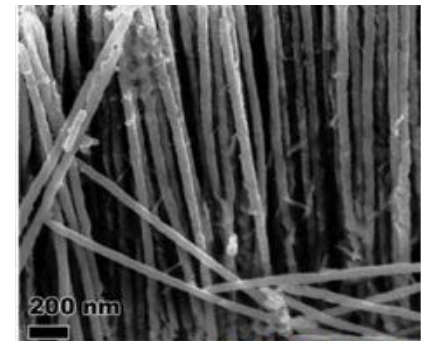
Sistemi complessi di purificazione
Impianti costosi
Alti consumi di reagenti
Grandi quantitativi di rifiuti
Prodotti finali di basso valore

II GENERAZIONE (UP-CYCLING)

Produzione di prodotti nuovi (nanostrutturati)
sfruttando la composizione eterogenea



pochi
passaggi

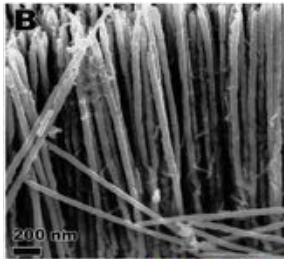


Nessuna purificazione («Sintesi diretta»)
Impianti semplici
Ridotto consumo di reagenti
Ridotti quantitativi di rifiuti
Prodotti ad alto valore

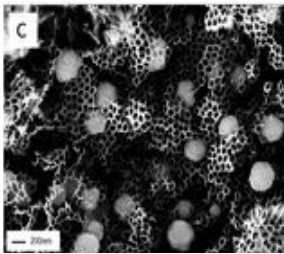
PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Sintesi di materiali nanostrutturati a base di metalli tramite **elettrodeposizione**

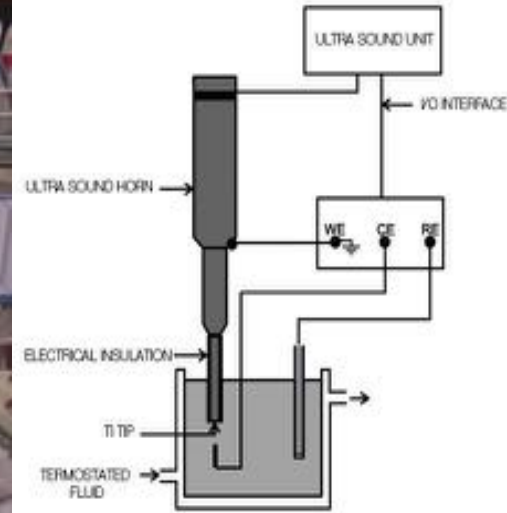
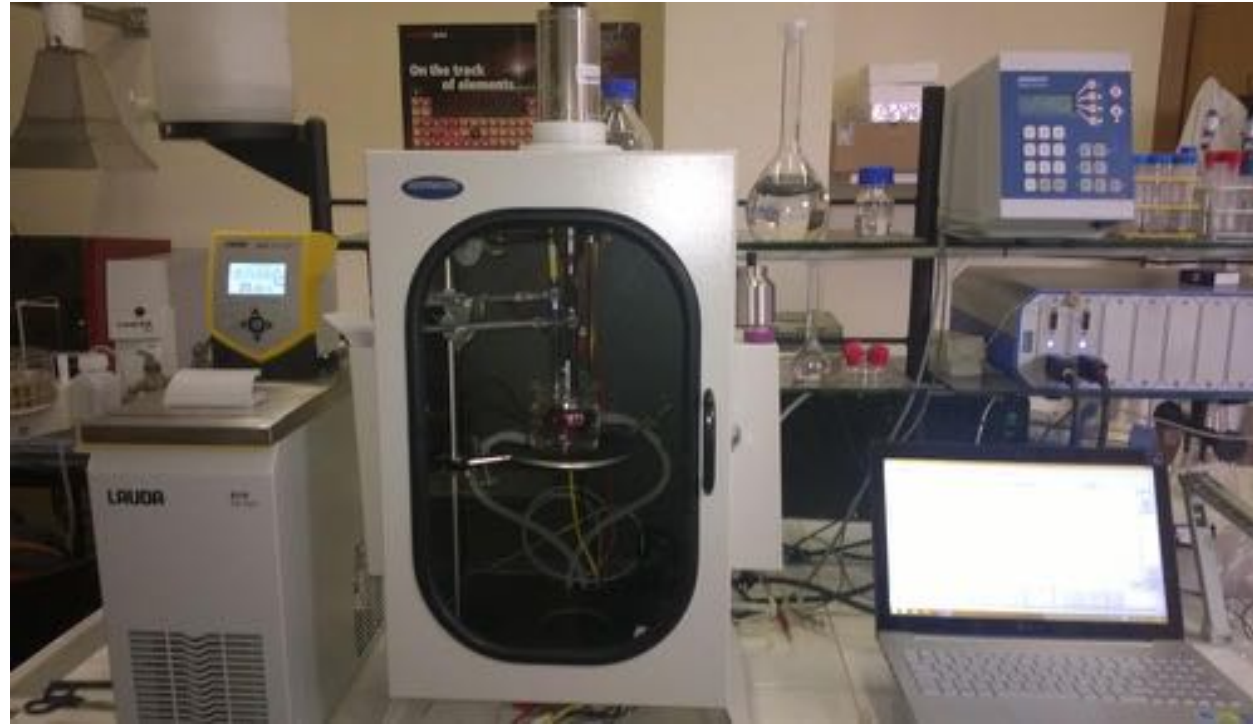
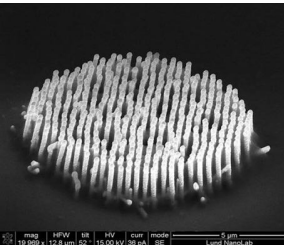
Accumulo di energia
(Super-capacitori, batterie)



Elettrocatalisi
(Water splitting, riduzione elettrochimica CO₂)



Chimica analitica
(produzione di sensori)



Attrezzatura su scala di laboratorio per la deposizione di nanoparticelle su substrati conduttivi e produzione di nanoparticelle in sospensione mediante metodo sono-elettrochimico

Vantaggi dell'elettrodeposizione

Sintesi diretta in assenza di stadi preparativi

Rapidità di sintesi (fino a pochi minuti)

Costi ridotti

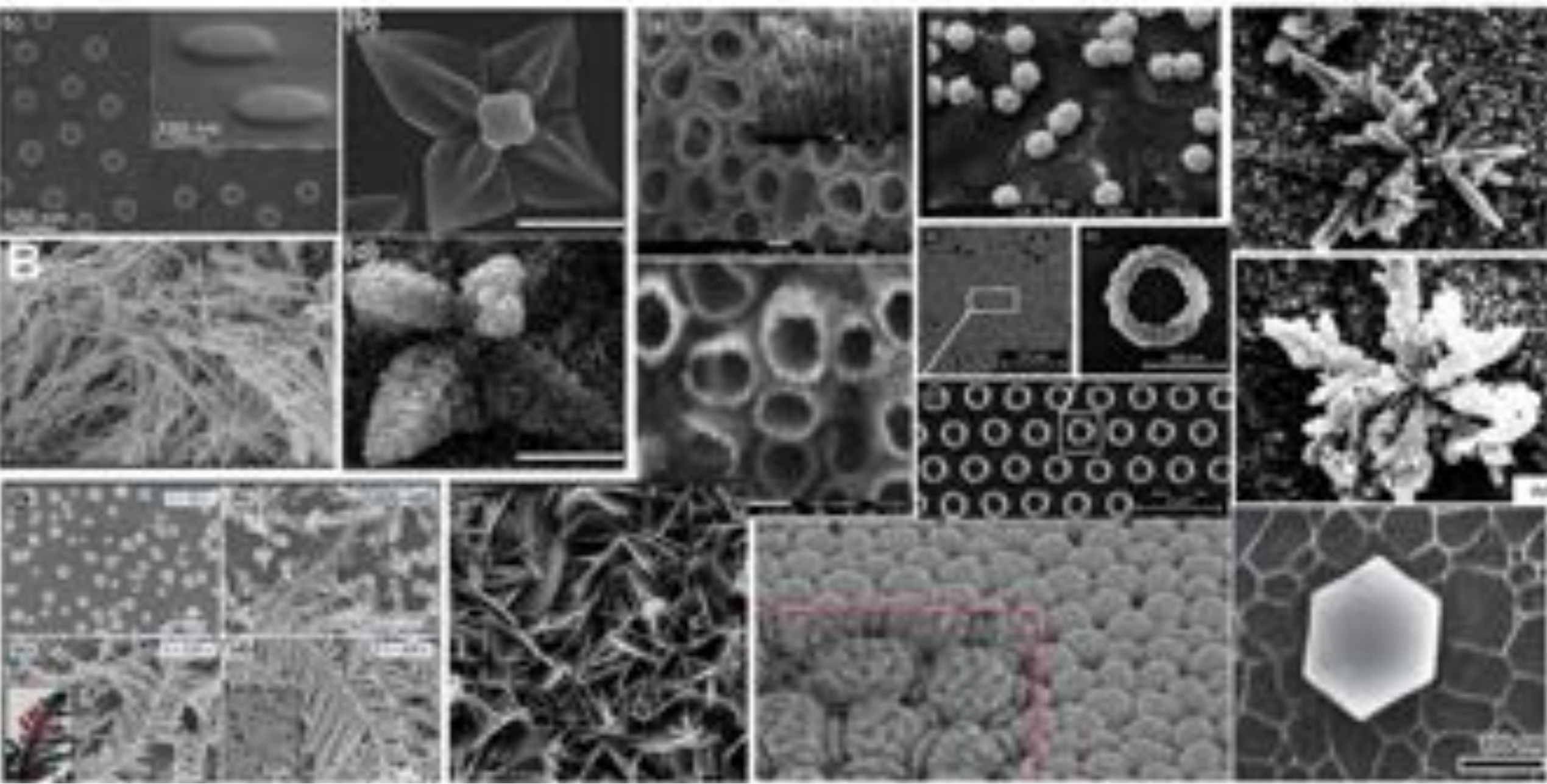
Semplice scale-up (tecnologie e apparecchiature esistenti)

Sintesi green (energia da rinnovabili)

Modulazione di morfologia, dimensione e densità dei depositi al variare dei parametri operativi (potenziale, corrente, composizione del bagno)

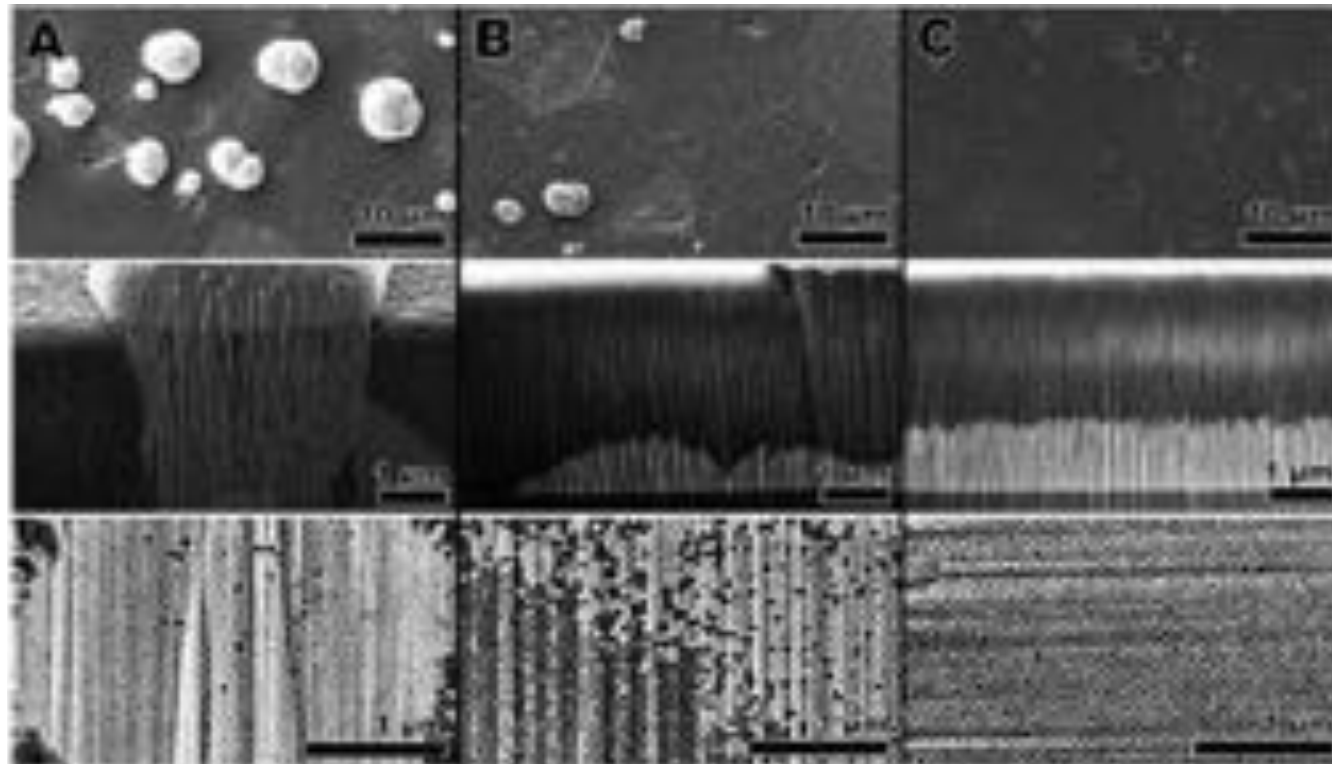
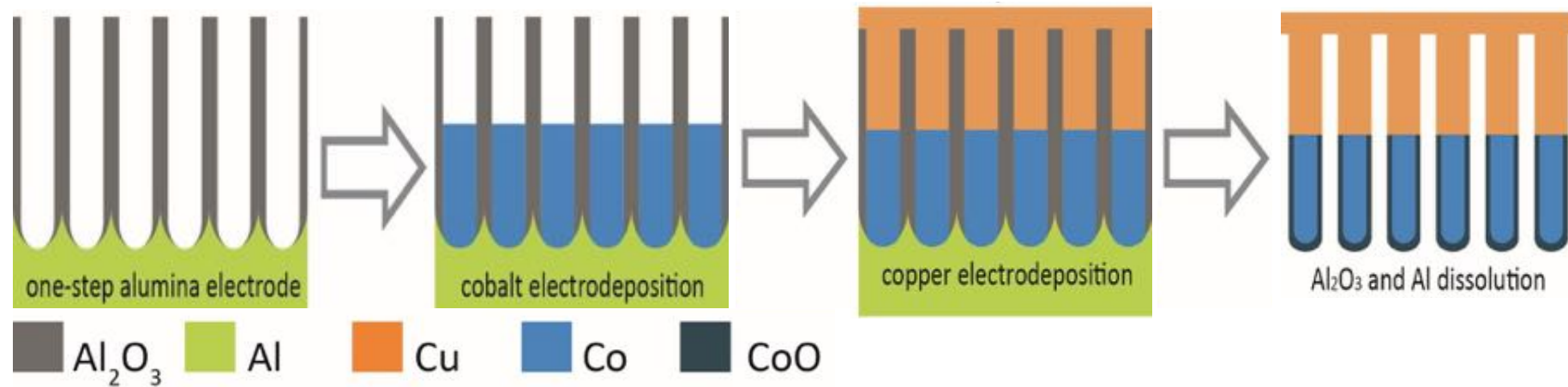
PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Sintesi di materiali nanostrutturati a base di metalli tramite **elettrodeposizione**



PROCESSI SOSTENIBILI PER IL TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TECNOLOGICI

Sintesi di materiali nanostrutturati a base di metalli tramite **elettrodeposizione**

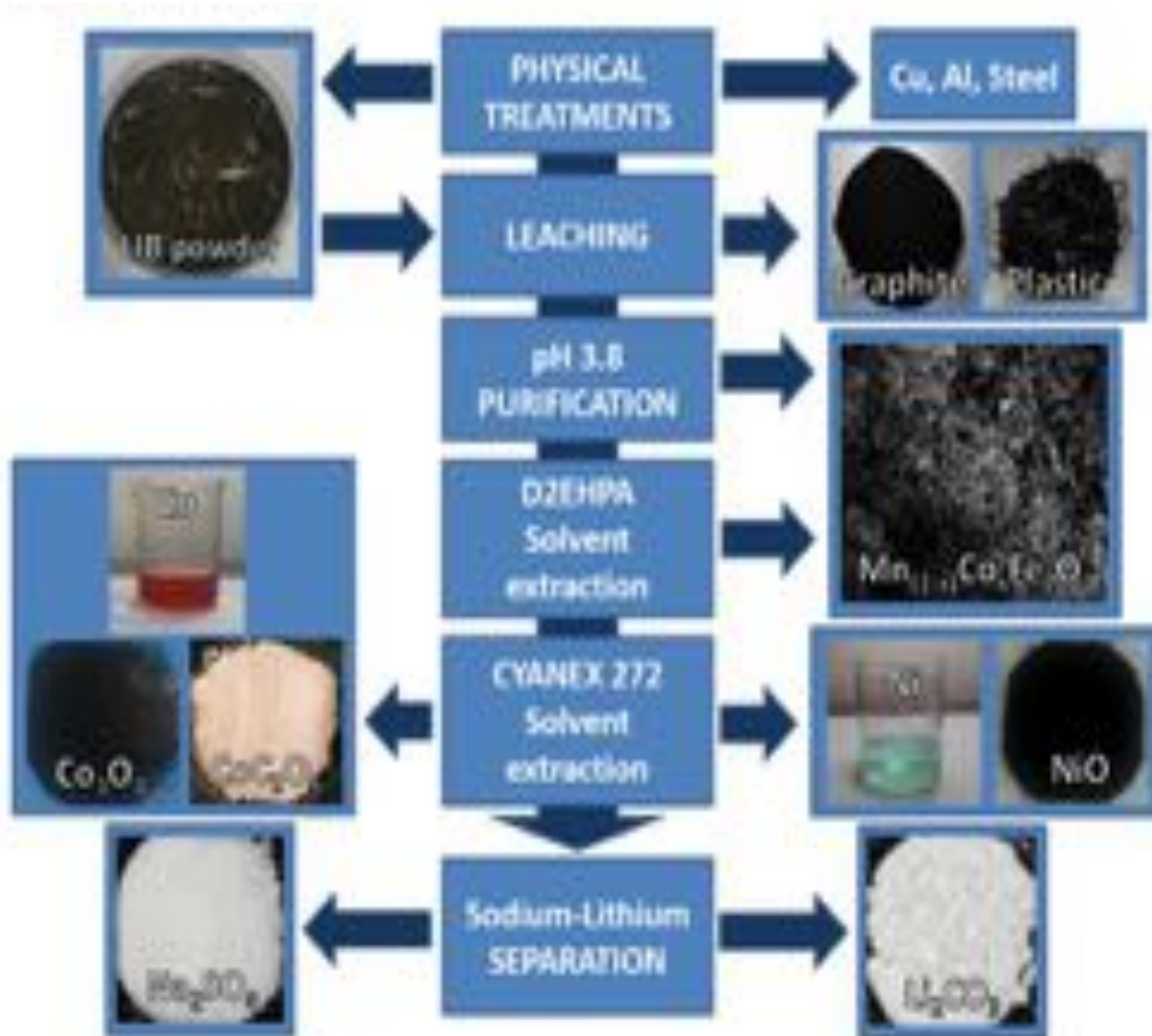


Electrodeposited cobalt (light grey in figure) into anodic aluminium oxide (dark grey in figure). Top, middle and bottom images were obtained by top-view, FIB cross-sectional and FIB exfoliation, respectively; A) $E = -1.5$ V; B) $E = -5.0$ V; C) $E = -8.0$ V.

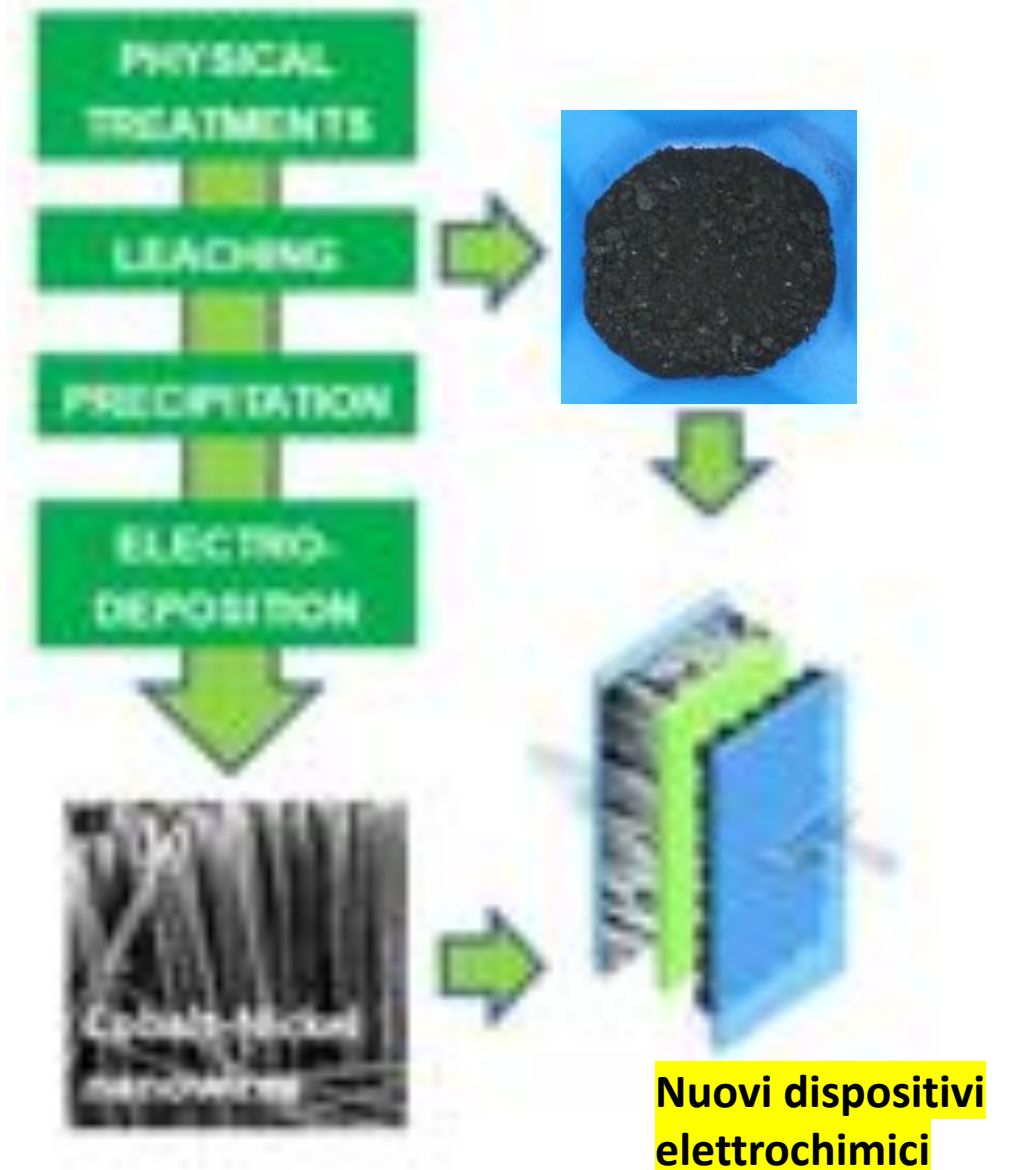
*Schiavi, Altimari, Rubino, Pagnanelli (2018)
Electrodeposition of cobalt nanowires into alumina templates generated by one-step anodization Electrochim. Acta 259, 711-722*

PROCESSI SVILUPPATI PER LE BATTERIE LITIO-IONE: dal **Re-cycling** all'**Up-cycling**

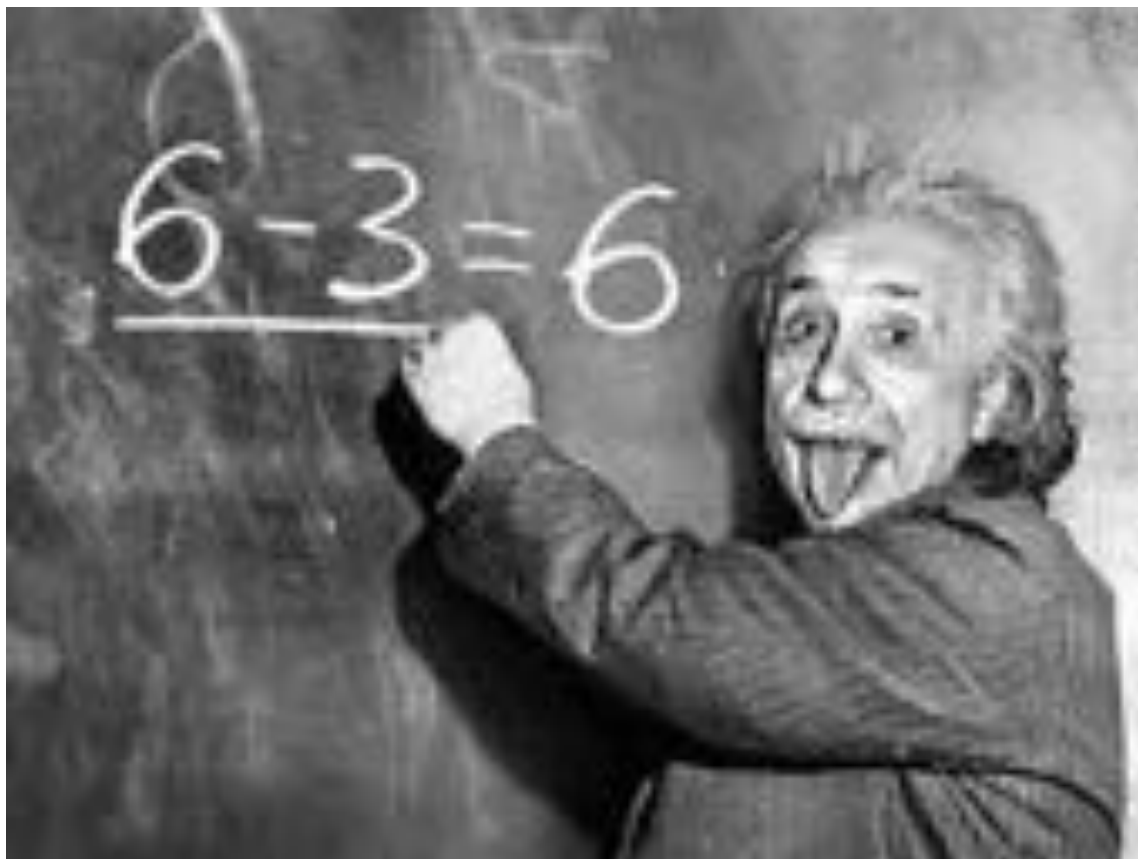
I GENERAZIONE



II GENERAZIONE



Grazie per l'attenzione!



“La logica ci porta da A a B. L’immaginazione ci porta ovunque”.



©2021 – Francesca Pagnanelli – Dipartimento di Chimica Sapienza

Salvo diversa indicazione, tutti i contenuti pubblicati sono soggetti alla licenza Creative Commons -
Attribuzione - versione 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/it/>

*È dunque possibile riprodurre, distribuire, trasmettere e adattare liberamente ma non a scopi commerciali,
a condizione che venga riconosciuta una menzione di maternità adeguata*

