

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

IL RUOLO DELLA CHIMICA NELL'ECONOMIA CIRCOLARE

Relatore: Prof. Silvia Gross

Laureando: Massimiliano Tonietto

Matricola n°: 1200122

Anno Accademico: 2023/2024

Abstract

I problemi sempre più drammatici correlati all'inquinamento dovuto alla produzione di rifiuti ed alla limitatezza delle risorse naturali utilizzate dall'uomo, sono dovuti alle conseguenze di quello che possiamo definire un modello basato sulla "linear economy". Questo tipo di economia è basato su un sistema lineare, ovvero nel quale si utilizzano delle materie prime che vengono estratte, lavorate e trasformate in prodotti, i quali vengono distribuiti e venduti a dei consumatori che, in seguito all'utilizzo, le smaltiscono generando dei rifiuti, i quali poi spesso finiscono nelle discariche per poi essere inceneriti oppure, nel peggiore dei casi, direttamente nell'ambiente.

È proprio sull'eliminazione di questo ultimo concetto, quello di "rifiuto", che invece vuole basarsi quella che viene definita "circular economy". L'economia circolare si basa su un modello ciclico, dove lo scarto derivante da un processo diventa la fonte di approvvigionamento di un altro processo produttivo. Il principale obiettivo di questo modello è di mantenere il massimo valore di un bene, estendendone la vita e l'utilizzo più a lungo possibile. Questo consentirebbe di eliminare (o, per lo meno, limitare) la dipendenza dalle risorse naturali non rinnovabili (che sono state quasi esaurite dall'economia lineare) per creare una società basata sul riutilizzo, sul riciclo, sulla sostenibilità e sulle energie rinnovabili e per far fronte all'emergenza ambientale relativa all'inquinamento del pianeta, alla mancanza di risorse, ai cambiamenti climatici.

Il ruolo della chimica risulta di fondamentale importanza in questo ambito: il suo compito è quello di ridisegnare i processi che portano alla progettazione dei prodotti e formazione di rifiuti, fornendo le basi conoscitive e metodologiche per la transizione ad un sistema circolare, in grado di sostituire il sistema lineare.

INDICE

1. INTRODUZIONE ALL'ECONOMIA CIRCOLARE.....	1
1.1 CE e chimica circolare.....	2
1.2 Caratteristiche della CC.....	4
1.3 Perché è necessario cambiare: il ruolo della chimica.....	8
2. APPROCCI E POSSIBILI APPLICAZIONI.....	11
2.1 Trattamento dei rifiuti solidi urbani.....	11
1) Syngas: definizione, opportunità ed opzioni.....	13
2) Prodotti di conversione del syngas.....	16
3) Riscontri economici ed ambientali.....	18
2.2 Separazione di metalli per il riciclo.....	21
1) Recupero di oro.....	21
2) Recupero di litio.....	24
3) Recupero di palladio.....	27
3. CONCLUSIONI.....	30

1. Introduzione all'economia circolare

Sin dai tempi della prima rivoluzione industriale, la crescita e l'aumento della produzione a livello industriale sono stati sempre più consistenti. Il modello che ha portato a questi risultati viene definito economia lineare, nel quale si producono dei beni per ricavarne un profitto, definito come differenza tra costo di produzione e prezzo di mercato. Il modello lineare è caratterizzato dalla presenza di flussi in entrata (input) e di flussi in uscita (output) e si basa sullo schema “estrarre, produrre, utilizzare e gettare” [10]. Il risultato di questa economia lineare sono i problemi relativi a cambiamento climatico, inquinamento dell'ambiente, depauperazione e riduzione delle risorse naturali, riduzione della biodiversità, produzione incontrollata di rifiuti. Il modello ha aumentato la ricchezza in molti paesi, ma al tempo stesso è la causa di tutti i problemi sopra elencati.

Le ragioni che hanno portato a questa situazione sono riconducibili al tipo di economia che ha governato (e che tuttora governa) la produzione industriale. La necessità di estrarre materie prime dai giacimenti naturali o dal patrimonio naturale (biomassa) e la dipendenza energetica dalle fonti fossili rendono la linear economy insostenibile dal punto di vista delle risorse e dell'ambiente: le emissioni di CO₂ e dei gas serra dovuti all'utilizzo del petrolio e dei suoi derivati sono solo una delle evidenze del problema [1].

Il sotto-utilizzo dei materiali e dei prodotti è alla base dello spreco e della depauperazione di risorse. Basti pensare al mondo della mobilità, in particolare per quanto riguarda le automobili. Mediamente un'auto europea rimane parcheggiata per il 92% del suo tempo, mentre solo il 5% è impiegato per lo spostamento (e la restante percentuale è impiegata per la ricerca di un parcheggio). Inoltre, per un'auto a 5 posti, solamente un posto e mezzo viene mediamente occupato, ovvero il 30% dei posti disponibili. Le conseguenze di questo sono che circa l'86% del carburante viene impiegato per muovere la macchina stessa [1].

Un altro esempio riguardante la non razionale gestione delle risorse riguarda il mondo della plastica. Nonostante i molti benefici che ha portato in ogni settore nella quale è stata impiegata (infatti il suo utilizzo è incrementato di circa 20 volte negli ultimi 50 anni [1]), risulta evidente che la gestione della risorsa plastica non sia sostenibile. Infatti, solamente il 14% delle plastiche utilizzate nel settore dell'imballaggio viene raccolto per il riciclo, mentre una percentuale ancor minore di queste rientra effettivamente in altre applicazioni. Le conseguenze si riflettono sia economicamente, con perdite del valore di decine di miliardi di dollari, sia a livello ambientale: circa un terzo degli imballaggi in plastica viene disperso nell'ambiente (in particolare in seguito alla frammentazione in microplastiche, tema che verrà brevemente descritto in seguito), mentre il resto viene depositato in discariche o incenerito (figura 1). Si stima che anche con interventi di pulizia ambientale su larga scala non ci sia la possibilità di prevenire gli effetti ambientali e socio-economici di questa dispersione di materiale plastico nell'ambiente [1].

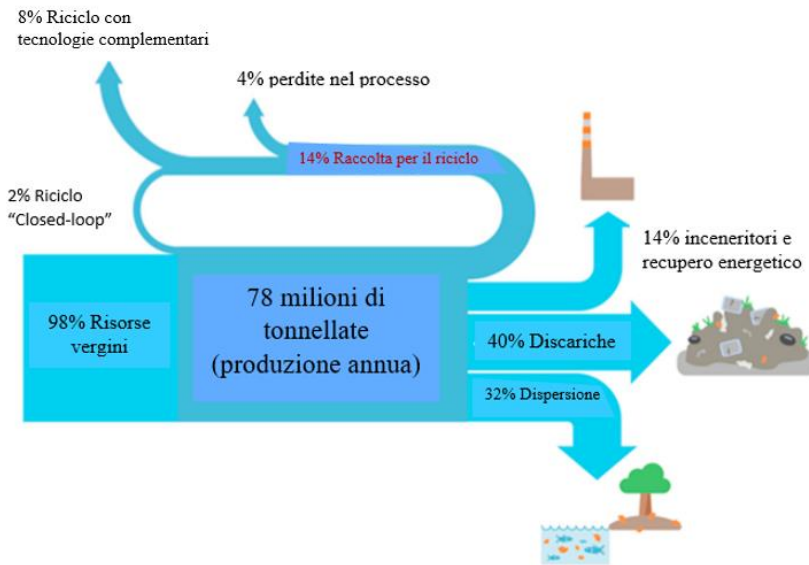


Figura 1. Flussi di materiale nell'attuale gestione della plastica. [1]

La plastica è solamente un esempio e risulta evidente, quindi, la necessità di un nuovo sistema di gestione e raccolta che riguardi non solo le materie plastiche, ma in generale ogni tipologia di rifiuto, oltre ad un modello di economia diverso, che faccia fronte allo spreco incontrollato e che massimizzi

l'efficienza delle risorse e dei prodotti estendendone il tempo di vita. Riciclo, riutilizzo, sostenibilità sono solo alcuni dei temi che vengono messi sul tavolo e che si presentano come fondamentali per un nuovo tipo di modello produttivo, che ha il compito di creare un impatto positivo sull'ambiente e a livello socio-economico.

In questo ambito, la chimica risulta uno strumento metodologico essenziale. Le competenze dei chimici sono fondamentali per elaborare e rendere concreti nuovi processi e nuove applicazioni che possano dare una svolta all'economia lineare, per permettere la transizione all'economia circolare.

1.1 CE e chimica circolare

L'espressione "economia circolare" (CE) viene coniata da Ellen McArthur all'inizio degli anni duemila, come risposta ai problemi relativi all'economia lineare. La definizione classica di CE è quella di un'economia pensata per potersi rigenerare da sola, finalizzata a consentire flussi efficaci di materiali, energia, lavoro e informazioni in modo che il capitale naturale e sociale possa essere ricostituito. Come suggerisce il nome, la CE ha come principale obiettivo la costruzione di un modello ciclico (figura 2), che idealmente si auto-alimenta e che non contempi il concetto di rifiuto. L'economia circolare incrementa e cerca di mantenere nel tempo il valore di una risorsa materiale, massimizzandone la conversione nei prodotti ed eliminando gli scarti. Inoltre, la vita di utilizzo dei prodotti viene prolungata il più possibile tramite un design ecosostenibile [2]. Quando un prodotto raggiunge la fine della sua vita utile, il riutilizzo ed il riciclo forniscono delle opportunità per prolungare ulteriormente l'utilità delle sue componenti. In questo modo, il valore intrinseco del materiale viene mantenuto per consentire che il prodotto non venga sprecato o disperso. Contemporaneamente, la domanda di materia prima viene diminuita: questo significa che, come conseguenza dell'applicazione dei principi della CE, si conseguono una riduzione del consumo di risorse ed un minore impatto ambientale [2].

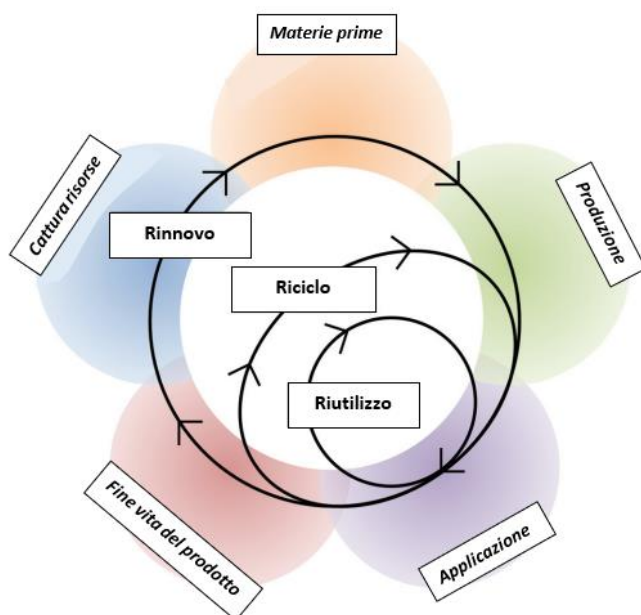


Figura 2. Rappresentazione schematica del concetto di Circular Economy [2].

per sviluppare prodotti e reazioni chimiche più sostenibili dal punto di vista ambientale, seguendo dei principi che si adattano perfettamente all’ottimizzazione dei processi lineari, poiché si concentrano sulla diretta valutazione della sostenibilità delle reazioni chimiche fornendo un quadro complessivo non completo dal punto di vista della CE [3]. La CC rivisita questi principi, introducendo una dimensione di circolarità e applicando un approccio mirato a rendere un processo chimico circolare tramite l’espansione del concetto di sostenibilità, dall’ottimizzazione del processo di produzione esteso all’intero ciclo di vita di un prodotto chimico [3]. In tabella 1 vengono riportati i 12 principi della circular chemistry.

Tabella 1. I dodici principi della circular chemistry [3].

<p>1. Raccogliere e utilizzare i rifiuti. I rifiuti sono una risorsa preziosa che dovrebbe essere trasformata in prodotti commercializzabili.</p>	<p>7. Ottimizzare la progettazione. Il design dovrebbe essere basato per rendere agevole riutilizzo, separazione dei componenti, purificazione e degradazione.</p>
<p>2. Massimizzare la “atom circulation”. I processi ciclici dovrebbero mirare a massimizzare l'utilità di tutti gli atomi nelle molecole esistenti.</p>	<p>8. Valutare la sostenibilità. La valutazione ambientale dovrebbe essere di primaria importanza per identificare inefficienze nei processi chimici.</p>
<p>3. Ottimizzare l'efficienza delle risorse. La conservazione delle risorse dovrebbe essere mirata, promuovendo il riutilizzo e la preservazione delle materie prime finite.</p>	<p>9. Applicare la “ladder of circularity”. Le opzioni di fine vita per un prodotto dovrebbero essere quelle che occupano le posizioni più in alto di questa scala.</p>
<p>4. Sforzarsi per conservare l'energia. L'efficienza energetica dovrebbe essere massimizzata.</p>	<p>10. Vendi un servizio, non un prodotto. I produttori dovrebbero impiegare modelli di business basati sulla vendita di un servizio, come il “chemical leasing”, promuovendo l'efficienza a discapito del tasso di produzione.</p>

Un altro tema importante riguarda l’ambiente. Evitare e limitare l’utilizzo di sostanze ed additivi pericolosi è uno dei principi fondamentali. La CE incorpora in sé i principi della green chemistry (GC) e, più propriamente, della circular chemistry (CC) [3]. Sebbene entrambe queste filosofie, Green e Circular, siano pensate per salvaguardare risorse, salute ed ambiente, le loro differenze sono sostanziali. In particolare, i principi della così detta “chimica verde” sono stati adattati e modificati per permettere la transizione ad una CE, definendo così la CC. [3] La GC ha fornito lo stimolo e gli strumenti metodologici

<p>5. Migliorare l'efficienza dei processi. Le innovazioni dovrebbero continuamente migliorare il riutilizzo ed il riciclo sia all'interno che alla fine del processo, preferibilmente in situ.</p>	<p>11. Rifiutare il "lock-in". L'economia e la regolamentazione ambientale dovrebbero essere flessibili per favorire la realizzazione di innovazioni.</p>
<p>6. Nessuna tossicità all'esterno dello stabilimento. I processi chimici dovrebbero evitare di rilasciare sostanze tossiche nell'ambiente.</p>	<p>12. Unificare l'industria e fornire un quadro politico coerente. Industria e politica dovrebbero essere unificate per creare un ambiente ottimale che permetta la circolarità nei processi chimici.</p>

Un esempio delle differenze tra GC e CC si riscontra nella sintesi dell'acido adipico, prodotto dall'ossidazione diretta di cicloesene con acqua ossigenata [3]. In questo caso sono rispettati i principi della chimica verde, poiché non vengono utilizzati solventi (condizioni solvent-free). In questo modo si può evitare l'uso dell'acido nitrico, che produce negli stadi successivi NO_2 (estremamente nocivo per l'ambiente e per la salute) come prodotto di scarto della sintesi industriale. Nonostante il processo segua i principi della chimica verde, questo richiede come materiale di partenza H_2O_2 , il quale rende il processo non vantaggioso dal punto di vista economico, dato che il perossido d'idrogeno di partenza risulta essere più costoso dell'acido adipico che viene prodotto. Dunque, sebbene rispetti i principi della chimica verde, il processo risulta essere economicamente svantaggioso e viola il principio della CE (e della CC) secondo cui il valore di un bene deve essere mantenuto nel tempo [3]. La finalità della CC è quindi quella di integrare la chimica all'interno dell'economia circolare. In seguito, vengono sviluppati i principali temi che riguardano i principi della circular chemistry.

1.2 Caratteristiche della CC

Il rifiuto come risorsa

Per assicurare la circolarità degli atomi e delle molecole, è necessario prima di tutto fare in modo che i flussi dei rifiuti vengano reindirizzati ed utilizzati come materia prima, per produzioni successive. È importante, quindi, raccogliere e riutilizzare quanto viene prodotto come scarto in un processo, allo scopo di ridurre al minimo la dispersione e l'uso irrazionale delle risorse.

L'impatto che i rifiuti hanno sull'ambiente modifica i cicli biogeochimici, introducendo accumulo di elementi e sostanze chimiche che generano un effetto negativo sugli ecosistemi. Per questa ragione, è importante rendere quanto più possibile un prodotto riutilizzabile e riciclabile. Questo è possibile grazie ad un'intelligente progettazione iniziale, che ha il compito di facilitare al massimo la separazione, la purificazione, il riutilizzo e riciclo dei materiali [7]. Uno degli obiettivi della CC è, infatti, anche assicurare il massimo ricircolo degli atomi ("atom circulation") che vengono impiegati e questo risulta possibile solo se a monte il design lo rende possibile. Molto spesso un prodotto non può essere riutilizzato in quanto tale. Al tempo stesso il riciclo risulta complicato o impossibile, perché si generano flussi complessi di materiale che non possono essere utilizzati come materia prima, poiché la tecnologia a disposizione non è sufficientemente adeguata. Le plastiche,

per esempio, spesso contengono uno o più copolimeri e diversi additivi, tra i quali agenti plastificanti, ritardanti di fiamma, coloranti, agenti stabilizzanti per l'UV e antiossidanti che possono risultare nocivi e difficili da separare. Per questo un materiale deve essere disegnato in maniera efficiente già a monte, in modo tale che le varie componenti possano essere separabili [7]. Semplificare la complessità dei materiali e dei processi risulta essere un passaggio cruciale in ottica CC e CE (tema che verrà ripreso successivamente).

Rinnovabilità

Uno degli scopi della CC e della CE è quello di preservare quanto più possibile le materie prime finite ed ottimizzare le risorse che si possiedono, attraverso un ciclo continuo di rinnovo del materiale che punta a massimizzare la "atom circulation". La CC si pone come obiettivo il massimo riutilizzo di atomi e molecole che prendono parte ad un processo produttivo. La finalità di questo principio è quella di conservare le risorse disponibili, promuovendo il riutilizzo e la preservazione delle materie prime finite [3]. La rinnovabilità offre nuove opportunità, ma bisogna prestare attenzione al fenomeno del "greenwashing" [3], dove un prodotto viene presentato più "green" di quanto non lo sia veramente, solamente perché viene sviluppato da risorse rinnovabili. Spesso, infatti, questo prodotto viene concepito in un modello lineare, senza opzioni sostenibili che riguardino la fine della sua vita utile. Un esempio è dato dal PET originato dal petrolio a confronto con il PET definito "bio", formato da mono-etilen glicole derivante dagli scarti dell'agricoltura. Queste due plastiche hanno struttura e proprietà chimico-fisiche molto simili e spesso si pensa che - vista la provenienza da fonti fossili - il PET di origine petrolifera sia dannoso, mentre quello derivante da fonti rinnovabili non lo sia. Non è così. Infatti, se l'origine del prodotto è rinnovabile, ma non c'è un sistema che permetta il riciclo dei materiali, allora la rinnovabilità delle materie prime non basta per discriminarli in ottica di CE. Se le plastiche in esame prendessero parte ad un processo di depolimerizzazione, si riatterrebbe il monomero di partenza che potrebbe prendere parte ad altri cicli produttivi. Lo studio della polimerizzazione reversibile potrebbe rappresentare, per esempio, un percorso importante verso lo sviluppo di plastiche rinnovabili. [3]

Sostenibilità

Mantenere il valore di un oggetto quanto più elevato possibile, che sia una risorsa o un prodotto, è fondamentale per una CE. Nell'ambito della chimica, questa può essere definita sostenibile se contribuisce effettivamente alla sostenibilità. In particolare, la chimica sostenibile (e in generale la sostenibilità all'interno di una CE) si concentra su un modello di economia basato sul servizio, piuttosto che su un composto specifico o un prodotto [6]. In questo ambito, si dimostra particolarmente efficace quello che viene definito "chemical leasing" [2], che tramite definite strategie di gestione delle sostanze chimiche ha la funzione di ridurre la quantità usata, al fine di limitare i costi, il rischio e l'esposizione dovuta all'utilizzo di determinati composti. Con questo modello di business viene erogato e pagato il servizio fornito da un determinato materiale (per esempio il volume di acqua trattata, la superficie di materiale verniciato), non la quantità di materiale inizialmente acquistato. In pratica, l'azienda che consegna il materiale è ancora proprietaria della sostanza [2]. Il chemical leasing incoraggia, dunque, una più efficace gestione delle sostanze. Questo comporta conseguenze positive nell'ambito della salute dell'uomo, oltre che a livello economico ed ambientale.

Un esempio di questo approccio è quello dell'azienda Asea Brown Boveri (ABB) ARAB, che si occupa della produzione di apparecchiature elettriche. L'azienda ha trovato una soluzione per far fronte agli elevati costi di verniciatura con polvere elettrostatica grazie alla collaborazione con i fornitori di vernici e rivestimenti, l'azienda AkzoNobel (AN). La ABB ARAB, invece di comprare il materiale di rivestimento al chilogrammo, ha concordato con l'azienda AN che le spese vengano addebitate per metro quadro di materiale metallico ricoperto, mentre l'eccesso di polvere viene rimandato alla AkzoNobel (in quanto ancora proprietaria della materia prima) per il riciclo. L'accordo prevede inoltre la formazione dei lavoratori, da cui derivano una migliore qualità dei prodotti e una riduzione di quelli che vengono respinti per non sufficienti prestazioni, oltre che una riduzione dei costi di manutenzione. Il processo risultante è a circuito chiuso, non genera scarti. Inoltre, la ABB ARAB ha visto una riduzione del 20% del materiale utilizzato [3].

Rilascio nell'ambiente

La reattività intrinseca delle sostanze chimiche permette la loro conversione in composti con un valore aggiunto, ma porta anche ad effetti indesiderati. Similmente alla "green chemistry", la chimica circolare cerca di ridurre gli effetti dannosi di questi composti sull'ambiente. Nonostante l'utilizzo di sostanze pericolose sia inevitabile in certi processi, queste non devono essere rilasciate nell'ambiente. La progettazione ottimale di un prodotto dovrebbe mirare alle condizioni di recupero migliori relative alla fine della sua vita utile, evitando che persista nell'ambiente e si degradi in sottoprodotti pericolosi. I materiali biodegradabili sono spesso visti come sostenibili, sebbene l'idea che i prodotti possano essere smaltiti semplicemente lasciandoli nell'ambiente possa promuovere il fenomeno del "littering", che consiste nell'abbandono dei rifiuti in aree pubbliche o nell'ambiente [3]. La biodegradabilità è la capacità di sostanze e materiali organici di essere degradati in sostanze più semplici tramite l'attività di microorganismi. Il processo biologico completo porta alla trasformazione delle molecole di partenza in molecole inorganiche semplici: acqua, anidride carbonica, metano. Per essere dichiarato biodegradabile, un materiale deve essere in grado di decomporsi in 6 mesi per almeno il 90% del suo peso (norma EN 14046). La biodegradazione è influenzata dalla natura chimica della sostanza da degradare e dall'ambiente di biodegradazione. Per questa ragione, un oggetto abbandonato nell'ambiente – anche se dichiarato biodegradabile – potrebbe persistere per un tempo molto lungo prima di decomporsi ed essere, quindi, causa di inquinamento [2].

Un altro problema spesso trascurato è quello delle microplastiche (particelle di dimensioni comprese tra il millimetro ed il nanometro) e dei polimeri parzialmente degradati, derivanti da bottiglie e imballaggi in plastica. La loro formazione è dovuta alla degradazione fotochimica e all'abrasione dei materiali plastici rilasciati nell'ambiente. Queste particelle, non potendo essere riassorbite in modo naturale dall'ambiente, tendono ad accumularsi all'interno dei tessuti degli animali e dell'uomo quando vengono ingerite [8]. Per questa ragione, risultano perfino più dannose del materiale plastico originale completamente integro. Anche in questo caso, seguire il principio della chimica verde che prevede di progettare materiali che si degradino non porta inequivocabilmente ad una maggiore sostenibilità ambientale. Perciò, invece di mirare alla degradazione di un prodotto, è preferibile raccogliere i flussi di rifiuti e convertirli in materiali con del valore aggiunto in impianti appositamente dedicati [3].

Uno strumento importante nella valutazione dell'impatto ambientale è quello che viene definito "life cycle assessment" (LCA) [3]. Questo tipo di valutazione ha il compito di esaminare l'intero ciclo di vita di un prodotto chimico, al fine di identificare le inefficienze relative al processo in questione. Utilizza le metriche della sostenibilità, fornendo informazioni sull'impatto ambientale di una sostanza a partire dall'estrazione delle risorse, alla progettazione, all'uso ed al suo smaltimento. Questo identifica le opportunità di innovazione di un processo e può, inoltre, individuare quale materia prima risulta più sostenibile come risorsa. Componenti importanti di questa valutazione riguardano le opzioni relative alla fine della vita di un prodotto. In questo ambito, risulta importante introdurre la "ladder of circularity" [3], ovvero una scala di opzioni che fornisce le alternative possibili riguardo al destino di una sostanza (tabella 2). Per una CE le opzioni migliori si trovano sui livelli più alti di questa scala (riutilizzo e riciclo), mentre nei livelli più bassi ci sono le opzioni che dovrebbero essere preferenzialmente evitate (incenerimento e discariche).

Tabella 2. "Ladder of circularity" [3].

Rifiuto	Quando un prodotto non rispetta le caratteristiche necessarie alla CE viene reso superfluo, sostituendo la sua funzione tramite un prodotto o un servizio radicalmente diverso (per esempio digitale).
Riprogettare	Rendere l'utilizzo di un prodotto più intensivo (per esempio attraverso servizi di sharing, o immettendo nel mercato prodotti multi-funzione).
Ridurre	La riduzione è riferita ad un minor consumo di risorse. Il loro utilizzo è consentito, ma in minor quantità per ottenere prodotti più semplici, che abbiano una durata di vita maggiore e non debbano essere trasportati a grandi distanze.
Riutilizzare	La biblioteca è l'esempio più comune. Questo livello riguarda il riutilizzo a livello locale, per esempio attraverso la condivisione o il leasing. È necessario poco trasporto.
Riparare	Una volta danneggiate, le risorse riparate hanno comunque un valore. La riparazione e la manutenzione sono le soluzioni meno dispendiose per estendere la vita di una risorsa.
Ricondizionare	Per un materiale elettronico, il ricondizionamento significa ripararlo e ridistribuirlo. In molti casi, il prodotto viene anche aggiornato agli standard correnti.
Rigenerare	È un processo più accurato dei precedenti che consiste nel disassemblare un prodotto e sostituire le parti rotte o danneggiate, per poi rimontarlo.
Riproporre	Riproporre significa aggiornare o adattare un prodotto in modo tale che possa svolgere una nuova funzione o che possa funzionare in un nuovo contesto.
Riciclare	Riciclo è un termine spesso usato per indicare il semplice riutilizzo di materiale. Comprende anche il processo di fusione di materiali perché possano essere usati come risorsa per formare altri prodotti.
Recupero	Si tratta di recupero di energia o materiali per poter produrre nuovi oggetti. Il materiale che subisce questo trattamento non è riparabile e non può essere riciclato ulteriormente.

1.3 Perché è necessario cambiare: il ruolo della chimica

La transizione ad una circular economy richiede un'azione immediata. In questo frangente, una transizione verso processi chimici più sostenibili e innovativi è spesso limitata dallo stato dell'arte dei processi stessi: risulta più semplice fare affidamento ai sistemi di produzione stabili e consolidati che innovare in ottica di sostenibilità. Quando si verifica questa situazione, dove un modello di business usuale viene preferito a strumenti concettualmente innovativi per via dei costi associati al cambiamento (per la necessità di investire sullo sviluppo tecnologico e sulle infrastrutture), si parla di "lock-in" [3]. Pertanto, le innovazioni della circular chemistry, orientate dai chimici, devono promuovere le transizioni e superare questi lock-in per concretizzare opportunità di mercato e ambizioni nuove mirate ad una sostenibilità a lungo termine. Ovviamente, il cambiamento può concretizzarsi solo se tutti i settori coinvolti collaborano. Dovrebbero esserci, per esempio, rilveanti politiche pubbliche per promuovere i poli industriali che includano misure per incoraggiare l'economia circolare, tramite incentivi fiscali per le aziende che promuovono il riutilizzo-riciclo dei rifiuti e la simbiosi industriale¹ tra loro [3]. Al tempo stesso, bisognerebbe intervenire regolamentando la responsabilità estesa al produttore (EPR) [11], che ha l'obiettivo di assegnare al produttore la responsabilità del prodotto immesso sul mercato anche nella fase di post consumo, attribuendogli la responsabilità finanziaria e operativa della gestione della fase del ciclo di vita in cui il prodotto diventa un rifiuto, incluse le operazioni di raccolta differenziata, di cernita e di trattamento. L'EPR fa leva su importanti temi quali l'informazione verso il pubblico, l'adozione di programmi di prevenzione dei rifiuti, il miglioramento del prodotto a partire dalla fase di progettazione in modo da favorire l'estensione del tempo di vita utile del prodotto, la riutilizzabilità, la riparabilità, la riciclabilità ed il recupero dei componenti e dei materiali. L'EPR in Italia è legge dal 2020, grazie al d.l. 116 pubblicato l'11 settembre dello stesso anno. La legge, che è stata recepita nel Testo Unico Ambientale [13], ha voluto recepire alcune delle direttive del Pacchetto Economia Circolare dell'Unione Europea, per uniformarsi ai Paesi membri.

In realtà, tuttavia, a oggi mancano ancora i decreti che daranno attuazione alla Responsabilità Estesa del Produttore [11].

Dunque, le difficoltà nel passaggio dall'economia attuale ad una circular economy sono ben presenti e rappresentano un ostacolo al cambiamento. In ogni caso, una CE offre innumerevoli opportunità e si dimostra essere più che mai necessaria. L'industria chimica è fondamentale per lo sviluppo dell'economia circolare e, continuando ad innovare, il suo ruolo nel mantenere e consolidare l'economia circolare diventerà sempre più rilevante. L'industria chimica ha la capacità di sviluppare materiali e componenti. Tuttavia, è necessario evolvere in relazione alla sostenibilità attraverso l'utilizzo dei concetti di CE e di CC [1].

In seguito, vengono discussi brevemente i contesti principali nei quali i chimici sono coinvolti per una transizione ad una CE.

¹ La simbiosi industriale prevede la collaborazione di industrie che si riuniscono collettivamente, interagendo con progetti e scambiandosi progetti, materiali, energia, acqua, risorse umane e rifiuti. Il flusso di materiali ed energia circola localmente tra i distretti industriali (eco-parchi industriali). In questo modello simbiotico, i rifiuti generati da un'azienda diventano materia prima per un'altra, come auspicato dall'economia circolare. [8]

A) Riduzione dell'uso delle risorse

Con l'attuale modello economico lineare ("take-make-dispose") i materiali sono costantemente sotto-utilizzati, con conseguenti problemi illustrati nei paragrafi precedenti. Per favorire la transizione da economia lineare a economia circolare, il ruolo dei chimici diventa importante nell'attuare degli sforzi per contrastare l'impatto dell'estrazione delle risorse naturali, tramite nuovi approcci che possano dischiudere nuove opportunità per preservare queste risorse, attraverso un loro utilizzo più efficiente e migliorando le tecniche di recupero e di riciclo (per esempio nel caso dei metalli, argomento trattato in seguito), progettando processi che consentano un ottimale recupero di additivi, substrati inutilizzati e sottoprodotti indesiderati [7]. La prevenzione rimane, comunque, la scelta più ottimale. Un esempio riguarda il trattamento delle acque contaminate dell'industria della tintura tessile [1]. Se si investisse in metodi di trattamento delle acque contaminate ci sarebbero enormi benefici, così da poter trattare grandi volumi di liquido. Ma, una strategia a lungo termine migliore vede un vantaggio nell'investimento in tecnologie che riducano il bisogno di acqua, coloranti e altri solventi in primo luogo, oppure che assicurino che queste sostanze possano rientrare adeguatamente all'interno di un sistema circolare in modo sicuro ed efficiente. L'idea di base è che non generare rifiuti sia meglio che riciclare/riutilizzare/rigenerare [1].

B) CE e trasformazione digitale

La trasformazione digitale consente un cambio fondamentale nel modo in cui l'economia e si sviluppa. Consente di avere trasparenza riguardo ad un prodotto e ai flussi di materiale (rendendo nota la sua storia e composizione), apre nuove vie di operare e partecipare ai processi per produttori, fornitori e utilizzatori finali. Può, per esempio, abilitare una diffusa rete logistica inversa che permetta il recupero dei prodotti affinché vengano riciclati o rigenerati. Questa trasformazione apre prospettive verso nuove direzioni economiche, che cambiano il modo in cui gli oggetti vengono progettati, prodotti e usati [1].

Uno strumento importante sotto questo aspetto è il Digital Material Passport (DMP), che consiste in una raccolta di dati che compongono un'identità certificata di un singolo prodotto o materiale. Vengono registrate informazioni riguardanti la composizione e il ciclo di vita del prodotto al fine di delinearne sostenibilità, caratteristiche, valore e opportunità all'interno dell'economia circolare, sia per il prodotto in sé che per i materiali che lo compongono [9].

I passaporti si presentano in diverse varianti, per esempio, incentrati su una specifica tipologia di oggetto (infrastruttura, abbigliamento) o con uno specifico obiettivo (rinnovamento, riciclo, ottimizzazione delle operazioni d'utilizzo) e tipicamente sono strutturati in funzione dell'applicazione del prodotto. Questi DMP contengono una rappresentazione digitale delle componenti fisiche e delle caratteristiche tecniche di un oggetto. I dati frequentemente riportati sono informazioni riguardo: la composizione, le proprietà chimico-fisiche la qualità e la storia di utilizzo di un oggetto, le linee guida per la manutenzione, la sicurezza, il riciclo e la sua valutazione [9].

Un approccio improntato alla circular economy è di fondamentale importanza per i chimici, per guidare questa trasformazione digitale verso un percorso che sia parimenti vantaggioso per

l'economia e per l'ambiente, assicurando la tracciabilità di materiali e prodotti al fine di garantirne l'iter migliore in ottica di CE [7].

C) Semplificare la complessità

Molti dei prodotti chimici odierni sono di origine sintetica, basati su risorse non rinnovabili e costituiti da materiali complessi come le plastiche. Recuperare il valore delle componenti costitutive (atomi, molecole) di questi prodotti richiede un considerevole investimento economico ed energetico, poiché anche il riciclo di materiali puri (come il PET delle bottiglie di plastica) può portare ad una diminuzione della qualità del materiale stesso (per via del processo meccanico del riciclo), impedendone il riutilizzo per la stessa applicazione [7].

Nel suo articolo "Rethinking chemistry for a circular economy" [7], Klaus Kümmerer affronta questo tema delineando gli obiettivi nei quali la chimica è strettamente coinvolta nella riduzione della complessità dei materiali e dei processi, e che possono essere considerati dei principi da seguire per conseguire piena circolarità in ambito.

- **Minimizzare la complessità delle molecole e dei materiali.** I prodotti, in futuro, dovranno mantenere la complessità delle risorse che li compongono, senza che si modifichi durante il riciclo. Mantenere la struttura chimica del prodotto finito e dei suoi elementi costitutivi il più possibile simili al materiale di partenza è importante sia per i materiali vergini che per quelli riciclati.
- **Adeguate progettazione dei prodotti per il riciclo,** includendo tutti gli additivi e gli altri componenti del materiale. Questo step consente una riduzione del numero di processi chimici e operazioni unitarie necessarie per il riciclo, limitando la dissipazione di materiali, di energia ed il consumo di risorse.
- **Ridurre e semplificare la diversità delle sostanze, dei materiali e dei flussi di prodotti.** I prodotti finiti dovranno avere composizioni il più possibile simili, minimizzando additivi, componenti nocivi e elementi che non possono essere facilmente separati per il recupero (per esempio solventi e metalli).
- **Adeguate progettazione dei processi.** È fondamentale progettare processi di produzione che prevedano il minor numero possibile di stadi, di consumo di energia, di operazioni unitarie (per esempio separazioni e purificazioni). Come conseguenza, la struttura dei processi può agevolare il recupero di additivi, substrati inutilizzati e sottoprodotti indesiderati, poiché sarà possibile mantenere un'adeguata separazione dei flussi di prodotti e dei loro costituenti in tutti gli stadi del loro ciclo di vita.

La necessità della transizione ad un'economia circolare, quindi, evidenzia il ruolo sistemico della chimica all'interno di questo cambio di paradigma. La chimica necessaria per la CE si concretizzerà solamente tramite un nuovo atteggiamento nei confronti dell'insegnamento della chimica e della ricerca, uniti ad una progettazione ottimale di prodotti e processi. [7]

La circular economy offre benefici sostanziali per l'economia, per la società e per l'ambiente. La crescita in una CE presenta, benefici ambientali come l'aumento della qualità dell'acqua e dell'aria, la rigenerazione di suolo ed ecosistemi, la riduzione drastica della domanda di energia e di acqua necessari, e la riduzione delle emissioni di gas serra. Tramite questo approccio, è possibile creare un circolo virtuoso, che porti ad un impatto netto positivo. La conseguente generazione di profitti tramite questo modello economico riduce la dipendenza dalle risorse estrattive, favorendo la resilienza del comparto produttivo ed industriale. Molte aziende importanti stanno esplorando

questa opportunità, riconfigurando i processi produttivi in un'ottica di economia circolare che prevede la sinergia tra le varie componenti della catena del valore. Però, mentre sono ben noti benefici economici, le questioni tecnologiche riguardo alle applicazioni pratiche sono ancora in via di sviluppo.

2. Approcci e possibili applicazioni

Il modello ed i concetti fondamentali dell'economia circolare sono ben definiti a livello teorico, ma è ancora in fase di sviluppo un'efficace implementazione a livello pratico. Spesso le tecnologie utilizzate non sono ancora abbastanza sviluppate o orientate verso un'economia circolare, si pensi per esempio al riciclo chimico dei polimeri. La transizione da economia lineare a circolare non è semplice e gli ostacoli da superare sono ancora molti, ma i problemi da affrontare e gli obiettivi da raggiungere sono ben noti.

Nonostante questo, esempi approcci e processi per approcciare e per sviluppare un'economia circolare non mancano. In questo elaborato, vengono descritti due esempi pratici che cercano di proporre dei percorsi innovativi nella gestione dei rifiuti, che hanno come obiettivo quello di ridurre al minimo gli sprechi, valorizzando gli scarti.

Il primo esempio riguarda la gestione ed il trattamento dei rifiuti solidi urbani. Questi sono costituiti da un'importante percentuale di carbonio e, se adeguatamente valorizzati, possono essere utilizzati come fonte alternativa di carbonio nella produzione di sostanze chimiche e per ridurre l'utilizzo degli idrocarburi di origine fossile. Inoltre, il loro adeguato riciclo contribuirebbe alla diminuzione degli sprechi e a limitare l'utilizzo delle discariche [4].

Il secondo esempio tratta la separazione ed il recupero di metalli preziosi, in particolare di oro, litio e palladio. Questi costituiscono i componenti fondamentali di apparecchiature elettroniche (smartphone e computer) e di tecnologie che riguardano il settore delle energie rinnovabili, come per esempio magneti permanenti nelle turbine eoliche. Molto spesso, la loro estrazione dai minerali naturali richiede l'utilizzo di solventi pericolosi per l'uomo e per l'ambiente, generando un'estesa impronta ambientale per via della generazione di rifiuti e della mobilitazione di sostanze tossiche (come l'arsenico). Spesso questa pratica estrattiva richiede, inoltre, l'accesso a territori abitati da popolazioni indigene, generando tensioni sociali [7]. L'abbondanza limitata sulla crosta terrestre di metalli preziosi, inoltre, sottolinea l'importanza del recupero e del riciclo di questi materiali [5].

2.1 Trattamento dei rifiuti solidi urbani

Il petrolio, attualmente, rappresenta la fonte prevalente di carbonio nella produzione di sostanze chimiche. La necessità di ridurre le emissioni di gas serra, unita alla limitatezza delle fonti fossili e all'incertezza legata ai costi e alle fluttuazioni di questi materiali, spingono alla ricerca di fonti di carbonio alternative al petrolio.

In questo ambito, i rifiuti solidi urbani (RSU) rappresentano un'importante fonte di carbonio utile per produrre sostanze chimiche come metano, alcoli e urea. RSU o frazioni di questi hanno un

consistente potere calorifico e hanno il potenziale per supportare la crescente domanda di prodotti chimici. Il contenuto di carbonio associato agli RSU varia tra il 38-51% in peso e la frazione di materiale organico totale è compresa tra il 30 ed il 50% in peso, a seconda del paese di provenienza [4]. Nel 2016, la produzione di RSU all'interno dell'Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico (OCSE) era di 673 milioni di tonnellate (di cui 273 mt nella sola Europa), con un aumento della quantità negli anni successivi [4]. Data la quantità, l'utilizzo dei RSU come fonte di carbonio potrebbe soddisfare circa un terzo della domanda nel mercato, contribuendo alla riduzione nell'utilizzo di fonti fossili e al progredire di un'economia circolare. La valorizzazione dei rifiuti assume, quindi, un'importanza fondamentale per questa transizione. Nell'Unione Europea, solo il 43% dei RSU viene riciclato [4]: questi rappresentano una grande risorsa che può essere impiegata nella produzione di sostanze chimiche ("waste-to-chemicals"), in modo tale da ridurre l'utilizzo di discariche e di inceneritori, a favore di una strategia basata sulla valorizzazione del rifiuto. Si prevede, inoltre, che nei prossimi anni i RSU rappresenteranno ancora una frazione importante dei rifiuti e risulterà necessaria una loro razionale gestione e valorizzazione, al fine di ridurre la necessità di materie prime fossili e aumentare la possibilità di fornire servizi (carburanti, prodotti chimici, fertilizzanti). Non si tratta solamente di ridurre gli sprechi, ma l'obiettivo è quello di aumentare il livello di qualità della vita. In questo ambito, la conversione di rifiuti in sostanze chimiche è un elemento che può permettere di raggiungere questo scopo.

La frazione organica dei RSU (indicata come RdF) ha potere calorifico compreso tra 14000 e 18000 kJ per kg e mediamente seguente composizione percentuale in peso: 29-38% C, 4-5% H, 14-18% O, 19-22% H₂O, 17-30% ceneri [4]. Per via di queste caratteristiche, attualmente, parte di questi rifiuti viene smaltita tramite processi termochimici, al fine di produrre energia elettrica ("waste-to-energy"), mentre una parte finisce nelle discariche. La termovalorizzazione negli inceneritori è ancora l'alternativa più utilizzata per smaltire i rifiuti e diminuire quanto possibile l'utilizzo delle discariche.

Conversione dei rifiuti in sostanze chimiche

Una possibilità per lo smaltimento dei RSU è rappresentata dalla trasformazione di questi rifiuti in composti chimici. Questo tipo di strategia non è limitata solamente alla frazione organica derivante dai RSU, ma include tutti i rifiuti con sufficiente potere calorifico (per esempio, derivanti dall'agricoltura). I rifiuti solidi urbani, però, costituiscono il caso più rilevante e rappresentano un problema generale nel mondo per via del loro elevato impatto ambientale dovuto allo smaltimento nelle discariche (spesso non controllate). Inoltre, anche quando si utilizzano i termovalorizzatori per convertire i rifiuti in energia si presentano dei problemi, come la bassa efficienza del processo (inferiore al 40%) -soprattutto nelle aree che non dispongono delle moderne tecnologie- e opposizione delle comunità questa modalità di smaltimento [4]. Oltretutto, la fluttuante richiesta di energia pone dei limiti alla capacità della rete elettrica, che non è in grado di gestire l'energia prodotta nella sua totalità: la richiesta di energia in una determinata fascia oraria o in un determinato periodo potrebbe essere minore/maggiore di quella prodotta dall'impianto in quel momento. La conseguenza è che gli impianti di questo tipo ("waste-to-energy") spesso non sono in grado di lavorare a pieno regime. La produzione di sostanze chimiche, invece, può superare queste limitazioni, poiché i prodotti possono essere facilmente immagazzinati e distribuiti [4].

La gassificazione dei rifiuti, al fine di produrre syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$), rappresenta una strada percorribile. Il gas di sintesi, successivamente, viene processato per produrre le sostanze chimiche d'interesse. La flessibilità di questa tecnologia è un aspetto chiave, poiché permette di adattare al meglio la produzione alla domanda. In generale, la tecnologia che riguarda la conversione dei rifiuti in prodotti chimici è considerata come costituita da processi ben noti e stabiliti (gassificazione, purificazione del syngas, conversione catalitica del syngas stesso in prodotti chimici). Nonostante questo, l'integrazione e l'ottimizzazione di questi sistemi risultano un passaggio importante per lo sviluppo nel trattamento dei RSU, poiché possono assumere un ruolo strategico per un futuro sostenibile nella produzione chimica, portando inoltre benefici a livello tecnologico, economico ed ambientale [4].

1) Syngas: definizione, opportunità ed opzioni

Il syngas è costituito da una miscela di gas, essenzialmente monossido di carbonio e idrogeno, con la presenza di quantità variabili di metano e anidride carbonica. È un intermedio cruciale per la produzione di diverse sostanze, tra cui idrogeno, ammoniaca, metanolo, etanolo e idrocarburi sintetici. Il campo di applicazione di questi prodotti comprende i combustibili, i fertilizzanti e molte sostanze chimiche, dimostrando la versatilità dei processi che coinvolgono il syngas (figura 3) [4].

La composizione dei rifiuti solidi urbani contiene gli elementi essenziali per la produzione di syngas, quindi, tramite specifici processi che coinvolgono reazioni che avvengono ad elevate temperature è possibile convertire i RSU in prodotti chimici fondamentali in diversi settori.

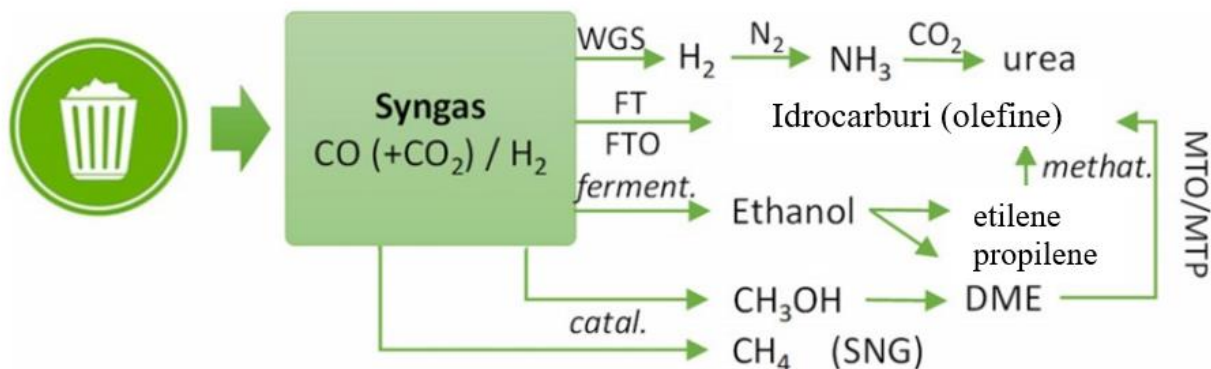


Figura 3. Versatilità del syngas come intermedio per la produzione di sostanze chimiche. WGS: reazione di spostamento del vapore acqueo; FT: processo Fischer-Tropsch; FTO: Fischer-Tropsch nelle olefine; ferment.: fermentazione del gas; methat.: metatesi olefinica; catal.: processo catalitico; DME: dimetil estere; SNG: sostituto al gas naturale [4].

Produzione e purificazione del gas di sintesi

Il processo di produzione del syngas prevede la conversione dei RSU tramite alte temperature e insufflazioni di ossigeno puro. Questi parametri sono fondamentali per convertire la frazione organica dei RSU in un gas con la composizione adatta, che possa poi essere ulteriormente convertito nei prodotti chimici d'interesse. La trasformazione dei rifiuti avviene in un gassificatore

ad elevata temperatura (figura 4), dove questa viene controllata lungo l'asse verticale tramite due iniettori di ossigeno. L'insufflazione di O_2 avviene a livello della zona di riscaldamento (T compresa tra 800-1000 °C) e della zona di fusione (T compresa tra 1000-1600 °C). Tale conversione ad alta temperatura è considerata una sorta di letto fisso, dove il rifiuto viene alimentato lateralmente. La conversione parziale del rifiuto all'interno del letto porta alla formazione del syngas, che si muove verso la parte superiore del reattore, nella camera di stabilizzazione. Qui la temperatura è mantenuta superiore a 1000 °C per completare il processo di cracking delle molecole organiche a lunga catena e per decomporre altre molecole nocive, come diossine e furani. La composizione tipica del syngas prodotto è la seguente (% volume): H_2 36–40, CO 37–43, CO_2 8–16, H_2O 6–8, N_2 1–5, O_2 < 2, CH_4 < 5, Argon < 2. Tipicamente, sono presenti delle impurità dello zolfo e di altri metalli (in mg/m^3): H_2S 100–1500, COS 10–150, altri composti dello zolfo < 10, HCl < 5, HF < 1, HCN < 10, Hg < 0.2, $Ti + Cd$ < 0.2, metalli pesanti < 1, particolato < 3 [4].

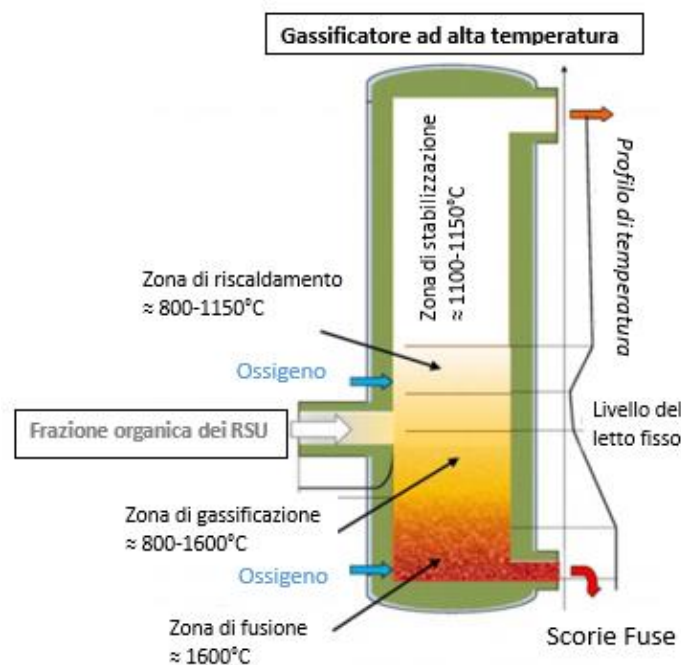


Figura 4. Gassificatore ad alta temperatura per un impianto “waste-to-chemicals” con indicate le diverse zone di reazione ed il profilo di temperatura [4].

Il syngas prodotto ha un rapporto volumetrico di CO/H_2 di circa 1.2, valore che si traduce in una carenza di idrogeno per produrre metanolo o urea (il rapporto ottimale CO/H_2 dovrebbe essere circa 1:2.4-3, per soddisfare la stechiometria delle reazioni di sintesi [14]). Inoltre, il syngas contiene frazioni di impurità comunemente presenti nel rifiuto (composti dello zolfo, HCl e HCN) e che devono essere rimossi dopo il processo di produzione. La composizione del gas di sintesi non è fissa, ma dipende dalla composizione della materia prima e dalle irregolarità all'interno del reattore, che possono causare variazioni nella quantità e nella qualità del gas prodotto (Tabella 3). [4]

Tabella 3. Composizione dell'alimentazione e del syngas prodotto [4].

Alimentazione [kg/h]	9000	9000	7000	7000
Composizione [%wt]				
Legno	3	3	35	1
Carta	29	34	24	10
Plastica	31	36	5	68
Tessile	7	8	7	6
Frazione organica	12	10	14	7
Frazione inerte	18	9	15	8
Potere calorifico (rifiuto) [MJ/kg]	14.05	16.04	11.21	20.97
Syngas [m ³ /h]	10,837	12,444	7605	11,708
H ₂ [%vol]	41.0	41.8	39.3	42.1
CO [%vol]	41.4	42.4	40.1	44.4
CO ₂ [%vol]	4.7	4.7	4.7	4.7
H ₂ O [%vol]	12.9	11.1	15.8	8.8
Potere calorifico (syngas) [MJ/m ³]	9.58	9.79	9.23	10.08

Per evitare eccessive differenze di composizione nel prodotto, sarebbe quindi opportuno un pre-miscelamento dei flussi di rifiuto, per ottenere un syngas quanto più possibile omogeneo e puro. In aggiunta, potrebbe verificarsi un parziale intasamento del letto, per via della formazione di ponti, con conseguente diminuzione temporanea della produzione di syngas. Quando questi ponti collassano durante stadi successivi, si generano picchi di produzione di gas e brevi periodi di sovrapproduzione. Per evitare questo problema, è opportuno l'utilizzo di un gasometro di adeguate dimensioni e, dove possibile, operare con più unità parallele.

Purificazione

Dopo la conversione del rifiuto in syngas, è necessario un successivo processo di purificazione (figura 5). Il parametro chiave in questo passaggio è dato dal controllo della temperatura. In particolare, a temperature maggiori di 1000 °C, il contenuto di H₂ aumenta, mentre metano e altri idrocarburi tendono a decomporsi a T > 600 °C. Selezionando adeguatamente le condizioni operative, il residuo carbonioso ("char") diventa trascurabile. Il gas che lascia il convertitore ha una temperatura di 1100-1150 °C e viene raffreddato in un quencher con acqua per portarlo a temperatura ambiente, saturando il gas con acqua allo stato liquido, recuperando il calore del gas stesso ed eliminando le ceneri. A questo punto, il gas viene fatto passare in due torri di adsorbimento, la prima contenente acqua e la seconda contenente una soluzione alcalina, al fine di rimuovere particolato, metalli e HCl. Un precipitatore elettrostatico umido elimina ulteriore particolato. In seguito, il gas viene portato in cisterne a pressione atmosferica, per poi essere messo sotto pressione e passare al secondo step di purificazione. Qui avviene la rimozione dei metalli e del cloro, seguite dalla desolfurazione per eliminare H₂S/COS con formazione di zolfo elementare [4]. A questo punto, il syngas purificato è pronto per subire i processi successivi di trasformazione che permettono di ottenere le sostanze chimiche di interesse (tra i quali urea, metanolo, polipropilene).

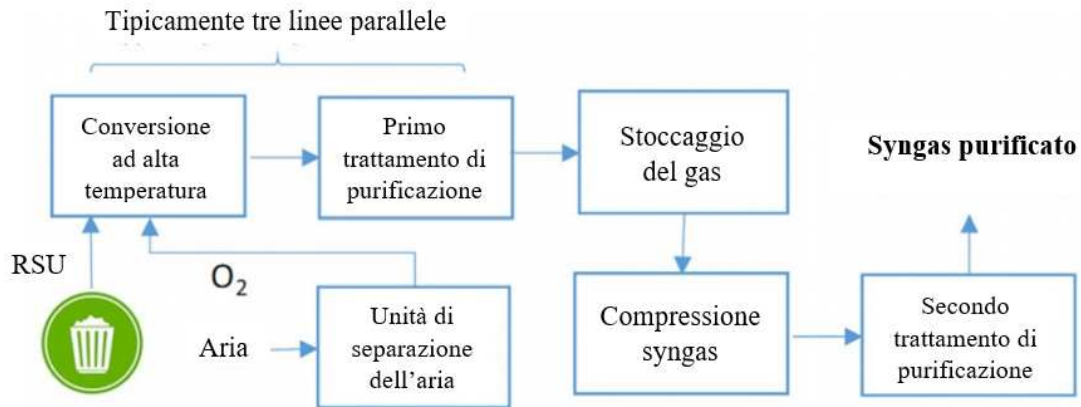


Figura 5. Diagramma a blocchi della produzione e purificazione del syngas. [4]

2) Prodotti di conversione del syngas

Urea

Uno dei possibili utilizzi del syngas è per la produzione di urea. Partendo dal gas di sintesi, l' H_2 in esso contenuto viene fatto reagire con N_2 (derivante dall'unità di separazione dell'aria utilizzata per produrre O_2 necessario per la conversione ad alte temperature della frazione organica dei RSU) per produrre NH_3 . In seguito, l'ammoniaca viene convertita in urea tramite la reazione convenzionale con CO_2 (figura 6).

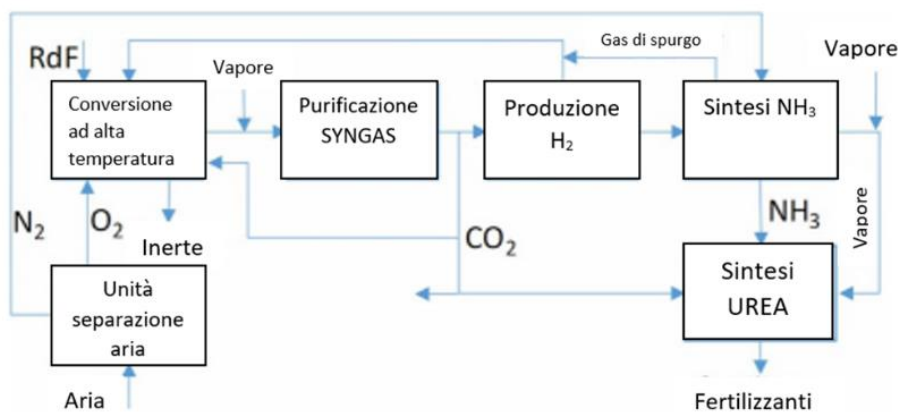


Figura 6. Rappresentazione del processo di conversione del syngas in urea [4].

Attualmente, la sfida più grande è quella di intensificare il processo, per avere una tecnologia applicabile su media scala e adatta per l'utilizzo dei RSU. Per sviluppare questa tecnologia è importante cercare di ridurre al minimo gli step della produzione, con l'obiettivo che si possa arrivare ad avere una conversione diretta del syngas in urea. In uno studio riportato da G. Akay et al [4], viene evidenziata la possibilità di utilizzare reattori catalitici multi-zona con plasma freddo, dove all'interno sono presenti delle separazioni basate sulla reattività per poi produrre direttamente fertilizzanti. Un'estensione dell'attuale sistema di elettrocatalisi per la produzione di ammoniaca potrebbe permettere la produzione diretta di urea.

L'attuale processo di produzione dell'urea inizia dal metano, per produrre l'idrogeno necessario alla sintesi di ammoniaca. L'urea è una delle sostanze maggiormente prodotta nel mondo, con circa 190

Mt come quantità di produzione annua. Il consumo di gas metano è stimato tra 27.4 e 31.5 GJ per tonnellata di ammoniaca, che corrispondono a emissioni di CO₂ comprese tra 1505-1729 kg/t. Nella trasformazione diretta in urea nel processo che coinvolge i rifiuti, potrebbero essere risparmiati circa 0.113 t di CH₄ ed emesse circa 0.78 t in meno per ogni tonnellata di urea prodotta [4]. Questo sistema, nonostante necessità di miglioramenti dal punto di vista tecnologico, rappresenta un'opportunità sia dal punto di vista economico che dal punto di vista ambientale.

A livello pratico, considerando che la frazione organica dei RSU ha un potere calorifico di circa 14000 kJ/kg, la produzione di syngas è di circa 1200 m³ per tonnellata di rifiuto. Prendendo in esame un impianto che produce 500 tonnellate al giorno di urea, sarebbero necessarie 700 tonnellate al giorno derivanti dalla frazione organica dei RSU. Considerando poi 320 giorni lavorativi annui, questo si traduce in 225,000 tonnellate di RdF per anno necessarie. Mediamente, la produzione annua di RSU è di 475 kg per abitante, con circa il 40% di frazione organica contenuta in essi. Questo significa che è necessaria una popolazione di circa 1.1 milioni di abitanti per produrre il "carburante" necessario al sostentamento dell'impianto. Se si considera, inoltre, un'area di circa 100 km per limitare i costi di trasporto, la densità di popolazione necessaria dovrebbe essere di 35 abitanti/km², dato che si riscontra in molte delle città europee, rendendo il processo applicabile in molte aree [4].

Metanolo

Il metanolo è un altro possibile prodotto che può derivare dalla conversione del syngas. Viene prodotto in grandi volumi e viene utilizzato sia come sostanza chimica che come combustibile in molte applicazioni (per esempio nella produzione di olefine). Comunemente, viene prodotto per l'80% da gas naturale, ma la sintesi via syngas è in aumento e prevede la reazione tra CO e H₂. Il vantaggio della produzione dai rifiuti è che il metanolo prodotto viene considerato come un biocarburante nell'ambito dei combustibili e risulta utile per raggiungere i target² nell'utilizzo dei biocarburanti.

Il processo di "waste-to-methanol", oltre ad avere una buona economia, permette di dimezzare le emissioni di gas serra rispetto alla produzione di metanolo da gas naturale e mostra minori emissioni rispetto ad altri metodi di produzione di bio-metanolo. Inoltre, il processo potrebbe essere accoppiato con l'utilizzo di energia elettrica rinnovabile, sfruttando i surplus energetici che si hanno durante la notte per produrre O₂/H₂ dall'elettrolisi dell'acqua e aumentando la produttività del processo [4].

² La direttiva 2009/28/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 23 aprile 2009, sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili (in seguito, «direttiva sulla promozione delle energie rinnovabili»), dispone che «ogni Stato membro assicura che la propria quota di energia da fonti rinnovabili in tutte le forme di trasporto nel 2020 sia almeno pari al 10 % del consumo finale di energia nel settore dei trasporti nello Stato membro». Tale obiettivo può essere raggiunto aumentando nel settore dei trasporti l'uso di elettricità e di altre energie alternative ricavate da fonti rinnovabili e incorporando biocarburanti nei combustibili fossili.

Polipropilene

Un'ulteriore possibile via d'utilizzo del syngas è la produzione di polipropilene a bassa densità. In questo caso, il syngas viene fermentato per produrre etanolo. Questo, viene disidratato tramite catalizzatori acidi per formare etilene (che può essere utilizzato come elemento costitutivo per il polietilene o per altri composti). Per formare propilene, un'opzione è rappresentata dalla conversione catalitica diretta dell'etanolo, attraverso un catalizzatore composito basato su In_2O_3 /zeolite. Questo processo non è ancora stato studiato in maniera estesa, ma i bassi costi relativi all'etanolo prodotto dai rifiuti possono aprire molte prospettive. Il propilene prodotto può essere utilizzato come unità costituente per la sintesi di polipropilene a bassa densità, con una resa di 0.26 tonnellate per ogni tonnellata di RdF trasformato [4].

La domanda sul mercato per il polipropilene a bassa densità è elevata e si prevede che continui ad aumentare nei prossimi anni. La possibilità di produrre questo polimero da fonti alternative rispetto a quelle fossili offre numerose opportunità, tenendo anche in considerazione il fatto che le prospettive nell'utilizzo del gas di scisto³ come materia prima per la sintesi sono state significativamente rivisitate. La produzione di polipropilene dai RSU ha il vantaggio di usare una fonte di carbonio facilmente reperibile, che permette un ulteriore passo verso una produzione distribuita nella direzione di un'economia circolare [4].

3) Riscontri economici ed ambientali

Valutazione economica

Gli schemi di processo descritti fino ad ora possono essere considerati affidabili e tecnologicamente fattibili attualmente, nonostante siano comunque necessari degli sviluppi a livello di intensificazione del processo e di riduzione dei passaggi necessari. Risulta inoltre necessario adattare i catalizzatori per le diverse opzioni di conversione del gas di sintesi, poiché la composizione del syngas è relativamente varia sia in termini di $\text{CO} + \text{CO}_2$ in rapporto a H_2 , sia per la quantità di impurezze. Un prerequisito per approcciare questi sviluppi è la dimostrazione della realizzabilità a livello tecnologico ed economico.

I parametri economici utilizzati per stimare i costi di produzione comprendono le spese relative a: materie prime (RSU), energia elettrica, emissioni di CO_2 evitate, smaltimento delle scorie, manutenzione della struttura, manodopera e capacità di stoccaggio di metanolo, metano, idrogeno e polipropilene. Per effettuare una valutazione economica, sono state stimate le spese in conto capitale medie (nell'ambito della conversione dei RSU in prodotti chimici) come una percentuale dei costi delle attrezzature, inserendo le consuete procedure di stima dei costi per la fattibilità iniziale, con un'accuratezza del calcolo di circa il 30% come una stima preliminare [4]. I costi di produzione sono stati poi comparati all'attuale valore di mercato degli stessi prodotti chimici (urea, metanolo, polipropilene, H_2 e CH_4) sintetizzati a partire da fonti fossili (tabella 4).

³ Il gas di scisto, noto anche come gas da argille, è uno dei tipi di gas naturale che si trova intrappolato all'interno delle rocce di scisto. Questo gas è tipicamente composto da idrogeno per il 25-40% in volume e metano per il 14-17% in volume. Al suo interno contiene anche CO (10-20% vol), CO_2 (10-20% vol), etilene e altri idrocarburi (4-5% vol), N_2 (22-25% vol) e O_2 (<1% vol). [12]

Tabella 4. Costi di produzione e attuale valore di mercato.

Prodotto chimico	Costo di produzione	Valore medio del prodotto
Urea [€/t]	135	225
Metanolo [€/t]	150	325
Polipropilene a bassa densità [€/t]	550	1000
H ₂ [€/m ³]	0.07	0.12
CH ₄ [€/m ³]	0.16	0.25

Dal confronto, si stima un ritorno economico maggiore del 15% rispetto all'investimento, che indica un'interessante redditività e valorizza dei possibili sviluppi futuri. Nonostante i costi di produzioni siano stati calcolati secondo una media, che può cambiare a seconda dell'area geografica considerata, i valori presentati rimarcano che considerare più in dettaglio il processo di conversione dei rifiuti in sostanze chimiche può essere vantaggioso da un punto di vista economico.

Benefici ambientali

Nell'analisi riguardante i benefici ambientali per la tecnologia di conversione dei rifiuti, bisogna considerare il fatto che questo nuovo processo dovrebbe sostituire quello corrente basato sulle fonti fossili. I RSU devono in ogni caso essere trattati, ma l'approccio relativo allo smaltimento correntemente utilizzato è largamente basato sulle discariche (per il 50% in media), che sono causa dei problemi relativi alle emissioni di gas serra, odori, emissioni di composti organici volatili ed inquinamento delle acque.

Gli aspetti di discussione dei benefici ambientali appartengono a concetti generali, che coinvolgono la trasformazione dei rifiuti (che variano da RSU fino agli scarti dell'agricoltura) per produrre sostanze chimiche o carburanti e l'economia circolare. I benefici derivanti dalla conversione dei rifiuti vanno oltre la semplice sostituzione dei combustibili fossili con altre fonti di carbonio e la riduzione dell'impatto ambientale.

Per il processo che riguarda la sintesi di urea, il confronto con il processo convenzionale viene fatto considerando il bilancio energetico e di emissioni paragonato al processo di conversione dei RSU in energia. Nella termovalorizzazione si producono emissioni di gas serra, ma al tempo stesso si riduce il bisogno di combustibili fossili per produrre l'equivalente quantità di energia. L'impatto netto della produzione di urea dai RSU confrontato con quello attualmente utilizzato (che sfrutta il gas naturale) dovrebbe considerare la quantità di metano necessaria per produrre urea nel processo convenzionale meno la quantità di metano per produrre la stessa quantità di energia elettrica ottenuta dalla conversione dei RSU in energia. Inoltre, bisogna tenere conto anche delle differenze che riguardano le emissioni di anidride carbonica nei due processi a confronto. In questo modo, si stima che la produzione di urea dai rifiuti potrebbe salvare circa 0.13 tonnellate di CH₄ per tonnellata di urea prodotta e circa 0.78 tonnellate di CO₂ per tonnellata di urea. Questo si riflette in un risparmio di circa il 30% a livello energetico, con conseguente diminuzione dei gas serra prodotti.

Anche considerando il processo relativo al metanolo si riscontra una riduzione dell'emissione di gas serra di circa il 30%. Per il processo di conversione dei rifiuti in metanolo, si considera il bilancio di

carbonio (come equivalenti di CO₂ per kg) che entrano come RSU e la CO₂ emessa (sempre considerando il processo di conversione dei RSU in energia). In questo caso, le emissioni di CO₂ stimate sono circa di 0.44 kg per ogni kg di metanolo, ovvero il 45-50% in meno rispetto al processo che parte dal gas naturale (0.84 kg di CO₂ per kg di metanolo). L'efficienza energetica, calcolata dal potere calorifico del metanolo rispetto al potere calorifico della frazione organica dei RSU, è vicina al 70%, nonostante diminuisca se si tiene conto dell'O₂ richiesto per il gassificatore. Comunque, questo valore è tipicamente più alto rispetto a quello dei processi convenzionali.

In generale, dunque, i differenti processi di conversione dei rifiuti in prodotti chimici mostrano benefici a livello ambientale in termini di minori emissioni dei gas serra (20% in meno mediamente) rispetto ai correnti processi che utilizzano fonti fossili. Insieme alle considerazioni economiche precedentemente fatte, è possibile dire che il processo di conversione dei rifiuti in sostanze chimiche è un'opzione valida per una gestione più sostenibile dei RSU. L'elemento cruciale del processo è la produzione di syngas con caratteristiche adatte per la successiva trasformazione nei prodotti mirati.

La soluzione che è stata indicata è rappresentata dal gassificatore ad alta temperatura (con O₂ come ossidante), ma lo sviluppo di tecniche di purificazione migliorate insieme a catalizzatori più resistenti ai veleni potrebbero consentire di operare in condizioni più blande. C'è, inoltre, la necessità di ottimizzare i processi a valle per ottenere operazioni efficienti anche su scale medio-piccole. I rifiuti solidi urbani rappresentano, quindi, una valida fonte di carbonio largamente disponibile, che può offrire un elemento di partenza per liberarsi in parte dalla dipendenza dei combustibili fossili. Sebbene siano necessari degli sviluppi e delle migliorie delle tecnologie attuali, è necessario avere una soluzione che sia applicabile in tempi brevi per catalizzare la transizione verso un'economia circolare.

2.2 Separazione dei metalli per il riciclo

Nell'ambito dell'economia circolare anche la chimica inorganica svolge un ruolo rilevante. Per esempio, uno dei contributi principali è quello di recuperare e trasformare i materiali esauriti in materia prima per il riciclo. La separazione e la purificazione delle materie prime si stima impegni circa il 15% del consumo energetico. Per questo, l'interesse è rivolto verso materiali contenenti metalli costosi o difficili da separare dai minerali estratti in natura, come oro, litio, palladio, germanio e terre rare [5]. Questi elementi sono largamente utilizzati nei dispositivi tecnologici e risultano particolarmente difficili da separare quando sono co-presenti nello stesso materiale. Questi problemi di separazione sono differenti da quelli che riguardano la purificazione dei minerali estratti in natura, poiché i materiali in gioco sono differenti, come del resto le loro composizioni e le concentrazioni dei vari elementi. Per un ulteriore passo verso l'economia circolare, nuovi tipi di metodi di separazione dei metalli rari o preziosi possono fornire un contributo importante nel recupero di questi materiali. A livello chimico, la questione è incentrata sulla ricerca di approcci di recupero selettivo per la purificazione di un metallo specifico in una miscela complessa di altri metalli.

In questa sezione, dunque, verranno esaminati alcuni studi riportati in letteratura dove concetti fondamentali della chimica inorganica ed in particolare della chimica di coordinazione, vengono applicati a miscele che contengono metalli preziosi, in particolare oro, palladio e litio, per poterli separare e riciclare. Congiuntamente, verranno sottolineati gli aspetti dei processi che fanno parte della "green chemistry", nell'ambito dell'utilizzo di reagenti meno tossici e meno dispendiosi, combinati ad una chimica più efficiente.

1) Recupero di oro

Per consolidare un'economia circolare relativa ai metalli, l'obiettivo primario è intervenire sui rifiuti elettronici. All'interno dei dispositivi elettronici si trovano diversi metalli preziosi. Tra questi metalli, il recupero dell'oro rappresenta un eccellente obiettivo in termini di risparmio energetico, di risorse e di salvaguardia ambientale, se si compara il suo processo di estrazione con un suo eventuale riciclo. Si stima che la concentrazione di oro all'interno degli smartphone nei rifiuti sia superiore di circa 70 volte rispetto a quella presente nelle materie prime minerarie. L'oro è, inoltre, importante anche per quanto riguarda l'impatto ambientale. L'estrazione dell'oro su piccola scala tipicamente si basa su tecniche che utilizzano sali di cianuro e amalgami di mercurio per processare i minerali. Questo metodo di estrazione accumula gli scarti in stagni di decantazione, con conseguente contaminazione delle acque, del suolo e dell'aria con i residui del mercurio [5].

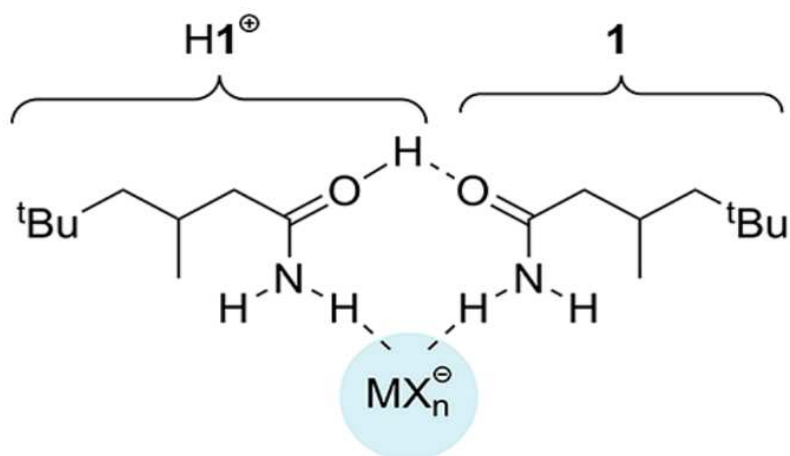
Nel 2016, il gruppo del Prof. Jason Love ha pubblicato uno studio relativo all'ammide primaria $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}_2^t\text{Bu}$ (che sarà indicata con "1", figura 7) [5]. Negli esperimenti con il singolo metallo, è stato rilevato che 1 è in grado di estrarre un contenuto di oro $> 90\%$ da una soluzione di HCl 2 M in toluene. Il confronto con altri metalli evidenzia che c'è una significativa selettività nei confronti dell'oro; infatti, sono stati effettuati esperimenti con antimonio(V) che viene estratto per il 55%, con ferro (III), palladio (II), platino (IV) e rame (II), che vengono estratti con percentuali inferiori al 5%. Questa selettività è stata testata anche in miscele reali di rifiuti derivanti da smartphone, dove la concentrazione di oro è molto più bassa rispetto a quella di altri metalli

presenti. I risultati indicano che l'oro è stato estratto per l'82%, mentre il ferro per il 6.4% e lo stagno per il 2.7% [5]. È stato anche notato che il rame non è stato estratto nella fase organica, nonostante fosse circa 2000 volte più concentrato rispetto all'oro all'interno della miscela.

Questa selettività mostra miglioramenti rispetto alle prove effettuate con reagenti commerciali e più impattanti quali metil isobutil chetone (MIBK) e dietilenglicole butil etere (DBC), che estraggono anche grandi quantità di altri metalli oltre all'oro. L'oro, inoltre, può essere facilmente retro-estratto (per l'88%) in una fase acquosa, aggiungendo acqua alla fase organica (mentre i reagenti organici commerciali richiedono l'aggiunta di additivi per rimuovere l'oro dalla fase organica).

La struttura in fase organica di **1** che complessa l'Au è stata studiata per individuare le specie estratte dalle soluzioni acquose [5]. Soluzioni dell'ammide **1** in toluene sono state messe in contatto con soluzioni di AuCl_4^- a diverse concentrazioni, in HCl 6 M. L'analisi mostra che il rapporto molare 1:Au nella fase organica è compreso tra 2.5-3:1. Questo suggerisce che la specie estratta non è la semplice coppia ionica H1AuCl_4 (con la specie H1 rappresentata in figura 7). Tramite titolazioni di Karl-Fischer della fase organica, è stato rilevato un contenuto d'acqua costante e indipendente dalla quantità di oro estratto, escludendo la formazione di specie micellari. Tramite spettrometria di massa con ionizzazione elettrospray (ESI-MS) in CH_3CN è stato rilevato che le specie contenenti oro si presentano nella forma $[(\text{H1})_{n+1}(\text{AuCl}_4)_n]^+$ ($n = 1-4$). Per verificare questa speciazione è stata utilizzata la teoria del funzionale della densità (DFT). Il dimero protonato $(\text{H1}_2)^+$ risulta essere circa 20 kcal/mol più stabile rispetto al monomero $(\text{H1})^+$ e la formazione di coppie di ioni $[(\text{H1}_2)(\text{AuCl}_4)]$ risulta energeticamente favorita rispetto a $[(\text{H1})(\text{AuCl}_4)]$ (figura 7).

Figura 7. Recettore H1_2 utilizzato per l'estrazione di AuCl_4^- [5].



I legami a idrogeno di $(\text{H1}_2)^+$ e di $(\text{H1})^+$ (attraverso i gruppi O-H e N-H) legano gli anioni AuCl_4^- ed impartiscono stabilità, facendo dei cluster osservati tramite ESI-MS le specie termodinamicamente favorite.

Tramite calcoli di dinamica molecolare (MD) con un rapporto molare 5:2 della specie **1** rispetto a AuCl_4^- si evidenzia la formazione di cluster supramolecolari. I risultati mostrano che gli anioni AuCl_4^- vengono legati a ponte dai gruppi funzionali dell'ammide nelle molecole $(\text{H1})^+$, $(\text{H1}_2)^+$ e $(\text{H1}_3)^+$: la conseguenza di questo è che non ci sono interazioni intermolecolari Au-Cl, poiché gli anioni risultano ben separati. L'ammide **1** mostra, quindi, un'elevata efficienza e selettività per

l'estrazione bifasica dell'oro da miscele di metalli in soluzione derivanti da scarti di telefoni cellulari. I risultati delle caratterizzazioni in stato solido e computazionali dimostrano che l'ammide, tramite legami a idrogeno, forma dei cluster che poi vengono estratti in fase organica. Queste considerazioni rendono questo metodo direttamente applicabile nella pratica, in particolare nell'ambito delle estrazioni in solvente. [5]

Un altro studio effettuato nel 2018 dal gruppo di Smith [5], ha investigato le interazioni recettore-substrato tra recettori macrociclici e complessi quadrato-planari di metalli preziosi: oro, palladio, platino e sali di alogenuri. È stato riportato un sistema che presenta protoni N-H ammidici orientati

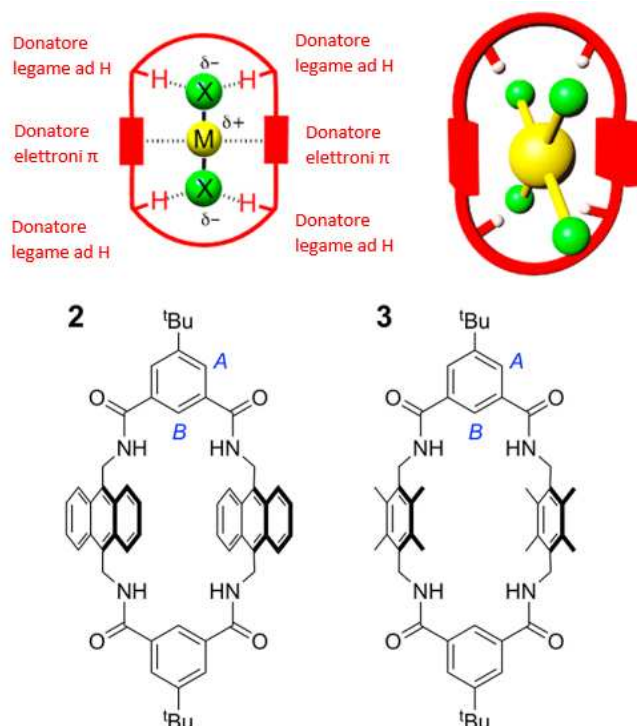


Figura 8. Macrocicli 2 e 3 utilizzati per legare i complessi metallici di Au [5].

verso l'interno di una cavità di un macrociclo, i quali sono in grado di formare legami a idrogeno con gli alogenuri e interazioni π tra gli areni e il centro metallico (figura 8). [5]

Soluzioni del recettore 2 con HAuX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) formano immediatamente un precipitato. L'analisi a raggi X del composto monocristallino indica la formazione di un complesso recettore-substrato, con il complesso di Au coordinato dalle due frazioni di antracene e gli alogenuri legati tramite deboli interazioni a idrogeno con i protoni ammidici. Apparentemente, 2 non mostra cambi di conformazione quando lega l'anione AuX_4^- . L'analisi della struttura è stata fatta con $^1\text{H-NMR}$, utilizzando tetrabuttilammonio (TBA) come catione per i complessi. Le titolazioni con TBACl , TBAAuCl_4 , o con TBAAuBr_4 in una soluzione di cloroformio deuterato (CDCl_3) del macrociclo 2 hanno portato ad uno shift verso valori di ppm maggiori per i protoni N-H ammidici, così come per il protone fenilico che punta verso l'interno della cavità (B, figura 8). Il fitting dei dati porta ad un modello di legame 1:1, consistente con la struttura in stato solido e le affinità del substrato, che presenta K_a di 923, 187 e 90 M^{-1} per AuCl_4^- , AuBr_4^- e Cl^- , rispettivamente.

Per migliorare l'affinità e la selettività del recettore macrociclico 2, le frazioni di antracene sono state sostituite con 2,3,5,6-tetrametilbenzene (durene) per ottenere il recettore 3 (figura 8). Calcoli con la teoria DFT su 2 e 3 indicano che il potenziale elettrostatico degli areni in 3 è più negativo rispetto a quello in 2, rendendo quindi più forte l'interazione di 3 con il centro metallico. La periferia degli areni di 3 è più positiva rispetto a 2 e ci si aspetta che le interazioni con gli alogenuri siano più marcate. A livello di struttura cristallina, 3- AuCl_4^- risulta essere isostrutturale con 2- AuCl_4^- . Titolazioni $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 eseguite con 3 e TBACl , TBAAuCl_4 , TBAAuBr_4 mostrano ancora che si forma un modello 1:1. I valori di K_a per AuCl_4^- e per AuBr_4^- risultano aumentati entrambi di un fattore 10 (7.8×10^4 e $2.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, rispettivamente), ma il valore relativo a Cl^- è

diminuito di un fattore 4 (24 M^{-1}), mostrando una selettività migliorata per i complessi AuX_4^- rispetto agli alogenuri liberi e come una modifica strutturale del legante possa contribuire a migliorare l'efficienza di separazione [5].

Sono state testate anche le interazioni che 3 forma con i complessi di palladio e platino. Il complesso formato da 3-PtCl_4^{2-} risulta essere isostrutturale a 3-AuCl_4^- , eccetto per i due controcationi. Comunque, la costante K_a vale circa 20 M^{-1} per PtCl_4^{2-} , corrispondente a 3 ordini di grandezza in meno rispetto ad AuCl_4^- . Queste osservazioni sono dovute al fatto che il complesso del platino risulta meno elettrofilo rispetto al complesso dell'oro e forma, quindi, interazioni più deboli con le frazioni π -donatrici del durene. La cristallizzazione di PdCl_4^{2-} nel complesso con 3 ha portato ad avere la formazione della specie $3\text{-Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$. L'interazione addizionale dei leganti Cl^- nel dimero di palladio con le regioni a potenziale elettrostatico positivo degli anelli del durene forniscono stabilità alla struttura supramolecolare, con il risultato che per la K_a per PdCl_4^{2-} risulta essere relativamente elevata. Il suo valore risulta di $3.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, nonostante la relativamente debole interazione $\pi\text{-M}$ rispetto all'addotto AuCl_4^- . [5]

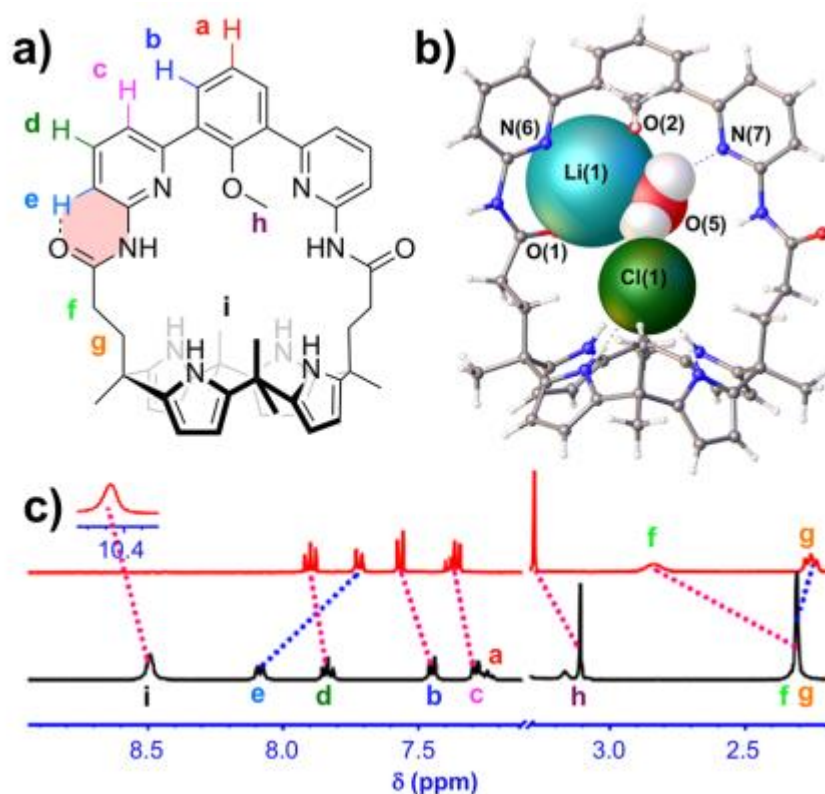
In conclusione, questi risultati evidenziano l'importanza delle interazioni tra centro metallico e i leganti alogenuri per stabilizzare i complessi con i recettori e quindi la rilevanza della conoscenza della reattività e della progettazione di tali leganti e complessi. Regolando le proprietà elettroniche della frazione π donatrice è stato possibile migliorare l'affinità del recettore per AuX_4^- di circa 10 volte, diminuendo al contempo l'affinità per Cl^- di circa 4 volte. Il potenziale elettrostatico alla periferia del recettore, inoltre, influenza significativamente le interazioni con i leganti alogenuri. Risulta possibile, quindi, legare preferenzialmente l'oro rispetto a palladio e platino, per isolarlo tramite precipitazione o trasferendolo in un solvente organico tramite un'estrazione liquido-liquido e migliorare in questo modo la selettività nei confronti di un metallo rispetto ad altri metalli. Il design del sistema appare modificabile e permette lo sviluppo di recettori macrociclici per specifici metalli.

2) Recupero di litio

Il litio è un elemento critico a livello commerciale per via della sua importanza nelle batterie moderne e si stima che la domanda aumenti nel corso dei prossimi anni (JRC 2023, Critical Raw Materials [15]). Si trova solitamente in salamoie e in minerali di pegmatite o spodumene, dunque, richiede un processo di purificazione per poter essere utilizzato. Per esempio, nel processo di purificazione dei minerali, questi subiscono prima una clorazione in un processo di lisciviazione, in seguito vengono formati carbonati di litio che vengono separati sotto forma di sali. Lo scarto di queste lavorazioni viene accumulato in bacini di decantazione. Questo scarto potrebbe essere ridotto estraendo in modo selettivo il litio, senza il bisogno di pretrattamenti delle materie prime [5]. Sono state condotte delle ricerche in questo ambito, analizzando il meccanismo di estrazione e gli aspetti sinergici con agenti di estrazione multipli. Comunque, aumentare la selettività per la separazione di Li^+ rispetto ad altri metalli alcalini e alcalino terrosi, rimane una sfida importante.

Uno studio effettuato in questo contesto è quello del gruppo Sessler [5], che utilizza recettori a coppia di ioni per migliorare la selettività nella purificazione del litio. Nel 2016, riportarono una molecola con leganti pirrolici a calice (brevemente chiamata "4") che contiene una tasca legante per il litio, oltre a donatori di legami a idrogeno per interagire con gli anioni (figura 9a).

Figura 9. a) Molecola 4. b) Complesso 4-LiCl. c) Parziale spettro $^1\text{H-NMR}$ di 4 (in nero) e di 4-LiCl (in rosso) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (9:1, v/v) [5].



La cristallizzazione della molecola 4 in presenza di LiCl ha portato alla formazione del complesso di coordinazione previsto (figura 9b). Il catione Li^+ è coordinato dagli atomi di azoto della piridina e dall'ossigeno metossidico (h), oltre che dalle molecole di solvente. L'anione Cl^- è legato tramite interazioni a idrogeno con i protoni N-H della porzione pirrolica a calice. Le evidenze per questi legami di LiCl con 4 in soluzione sono state verificate con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ (figura 9c) [5].

Nelle stesse condizioni, combinazioni di altri sali di altri metalli alcalini (NaCl, KCl, RbCl) con 4 non hanno portato a variazioni nello spettro $^1\text{H-NMR}$, suggerendo che né il metallo, né il cloruro vengono legati. L'aggiunta di LiClO_4 a 4 ha portato ad uno spettro NMR coerente con il legame del Li^+ con il complesso 4, per via degli shift nella risonanza associati alle due zone del metilene (f e g, figura 9), al protone C-H della piridina (e) e ai protoni del metossido (h). Mancano nello spettro i cambiamenti che indicano che l'anione viene legato. Risulta fondamentale, quindi, l'importanza della natura del catione per il legame con il complesso.

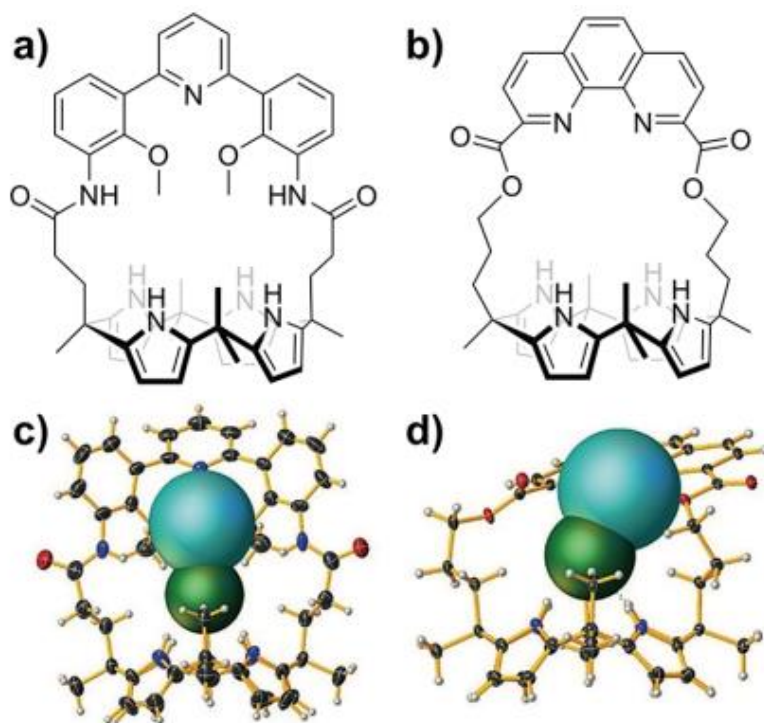
La selettività di 4 per LiCl è stata valutata tramite DFT. Le energie di legame presunte dei complessi idrati e anidri calcolati per LiCl, NaCl e KCl, indicano che la formazione del complesso con LiCl è favorita di oltre 22 kcal/mol rispetto agli altri complessi con MCl. Quando invece si prova a sostituire l'anione mantenendo il catione Li^+ , le differenze di energia di legame sono trascurabili. Il gruppo di Sessler ha testato la potenzialità di questo approccio come sistema di estrazione selettiva del litio. L'aggiunta di LiNO_2 monocristallino ad una soluzione del complesso 4 in CD_2Cl_2 produce uno spettro $^1\text{H-NMR}$ consistente al legame della coppia di ioni, mentre l'esposizione della stessa soluzione a NaNO_2 e KNO_2 non cambia lo spettro del legante 4. Lo stesso risultato si ottiene quando questi sali vengono miscelati: lo spettro NMR ottenuto è quello relativo

al solo legame di 4 con LiNO_2 , mostrando la selettività del legante per il solo sale di litio e la funzionalità come estrattore solido-liquido.

Esperimenti simili sono stati condotti con i sali dei metalli alcalini disciolti in D_2O e con il legante 4 disciolto in CDCl_3 . Lo spettro NMR della porzione organica risulta consistente con il legame del solo LiNO_2 e, dunque, il legante 4 mostra selettività per il sale di litio nell'estrazione liquido-liquido da fase acquosa a fase organica. [5]

Il recettore 4, però, fallisce nell'estrazione di LiCl da fase acquosa. Le cause sono legate alla coordinazione dell'acqua allo ione Li^+ . L'idratazione del catione di litio non permette il trasferimento alla fase organica. Per questa ragione, il gruppo Sessler [5] ha svolto ricerche anche sui recettori 5 e 6 (figura 10), che sono progettati per avere una tasca legante più piccola del recettore 4. Il risultato è che si formano i complessi 5- LiCl e 6- LiCl , dove le distanze $\text{Li}-\text{Cl}$ nel complesso sono minori rispetto al complesso con 4 e dove gli ioni Li^+ sono liberi dalla coordinazione dell'acqua. La diminuzione delle dimensioni della tasca legante aumenta la selettività del legante per il catione Li^+ , con la conseguenza che cationi più grandi non riescono ad entrare all'interno della molecola di recettore. In questo caso, quindi, viene legato selettivamente LiCl rispetto agli altri sali dei metalli alcalini.

Figura 10. a) Recettore 5. b) Recettore 6. c) Struttura cristallina di 5- LiCl . d) struttura cristallina di 6- LiCl . [5]



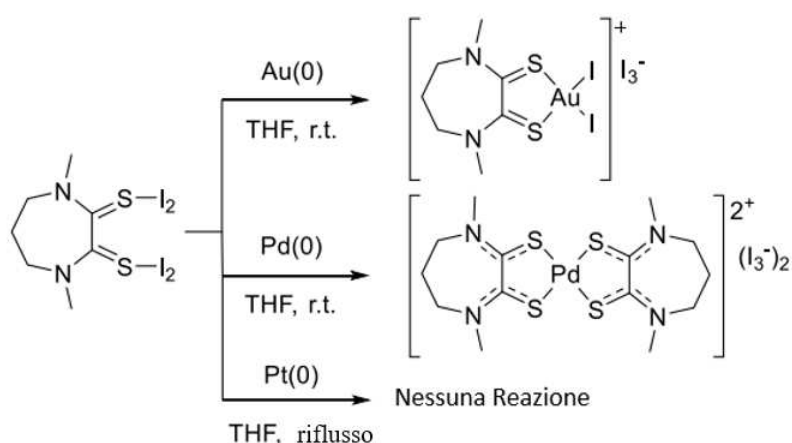
Per verificare queste caratteristiche, il recettore 6 disciolto in CDCl_3 è stato esposto per 24 ore al LiCl solido, producendo uno spettro NMR consistente con il legame di catione e anione con il legante. Gli stessi esperimenti con NaCl e KCl non hanno portato a cambiamenti negli spettri NMR, indicando che non vengono legati dai recettori. Esperimenti simili sono stati condotti con il recettore 6 in CDCl_3 esposto a sali di metalli alcalini in D_2O . Lo spettro NMR è consistente al solo legame 6- LiCl , mentre non ci sono evidenze dei legami del recettore con NaCl e KCl . Questo

significa che 6 può essere utilizzato come estrattore liquido-liquido selettivo per LiCl rispetto agli altri sali dei metalli alcalini. [5]

La produzione industriale di litio richiede sostanziali pretrattamenti delle materie prime per isolare il metallo. Da questi esempi si evince come l'utilizzo di questi recettori permette di trattare direttamente i minerali attraverso estrazioni solido-liquido (per i minerali di pegmatite o spondumene) o liquido-liquido (nel caso delle salamoie), senza necessità di pretrattamenti. Il legante utilizzato può essere poi facilmente riciclato, attraverso l'estrazione del sale di litio in fase acquosa. La sintesi dei recettori, tuttavia, non è semplice e procede con basse rese. Inoltre, durante il processo si utilizzano solventi tossici, come il cloroformio, con la sua elevata pressione di vapore. Per questa ragione, risulta necessaria la ricerca di solventi meno pericolosi e l'ottimizzazione di leganti per una separazione più selettiva ed efficace.

3) Recupero di palladio

Un altro metallo importante all'interno dei dispositivi elettronici è il palladio. È un metallo prezioso che gioca un ruolo fondamentale all'interno dei catalizzatori a tre vie nelle automobili, ma viene utilizzato in numerosi settori, rientrando nella lista degli elementi critici (JRC 2023, Critical Raw Materials [16]). Si utilizza il palladio nei sistemi di telecomunicazioni, nelle candele per i motori aeronautici, nelle leghe odontoiatriche, in alcuni strumenti chirurgici, televisori, calcolatori e telefoni cellulari, nell'industria del petrolio, nell'industria chimica (PTA e PET), nell'industria farmaceutica. La purificazione a livello industriale di questo metallo comprende la dissoluzione dei minerali, seguita dalla separazione dei metalli non preziosi e di altri metalli preziosi (oro e argento), con infine la separazione di singoli metalli appartenenti al gruppo del platino (PGM) [5]. Oltre al laborioso processo, il palladio risulta presente in abbondanza limitata in natura ed è concentrato in poche zone nel mondo. Il recupero di questo metallo è importante, quindi, per evitare l'esaurimento delle risorse naturali e per diminuire i rifiuti derivanti dall'attività nelle miniere.



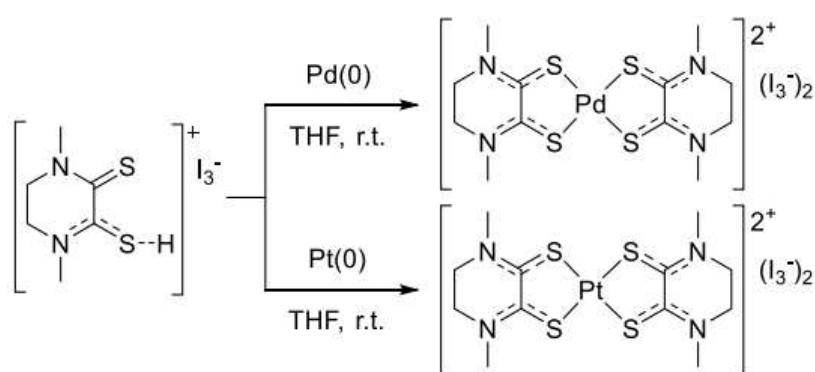
Il gruppo di Deplano [5] è stato uno dei primi ad approcciare alla questione relativa alla lisciviazione selettiva del palladio, nel 1998, utilizzando Me₂dazdt₂·2I₂, un addotto bis(diiodio) di una ditioossiamide ciclica (molecola 7) stabile all'acqua e all'ossigeno (figura 11). [5]. Questo composto è in grado di legare Au⁰ in condizioni blande (temperatura ambiente, abbreviato r.t.) per formare un complesso stabile anche all'aria [Au(Me₂dazdt₂)-

Figura 11. Reattività di Me₂dazdt₂·2I₂ con Au⁰, Pd⁰ e Pt⁰. [5]

2(I₂)(I₃) (figura 8). Questa metodologia è stata anche applicata per la dissoluzione di Pd⁰ per formare il complesso [Pd(Me₂dazdt₂)₂](I₃)₂ (figura 8). La molecola 7, comunque, non ha mostrato reattività con platino e rodio, anche in condizioni di riflusso. Questo metodo di separazione è in

grado di separare il palladio in una percentuale maggiore del 90% da miscele contenenti solamente lo 0.5-3% in peso di questo metallo all'interno dei sistemi dei catalizzatori a tre vie (TWC). Questo sistema supera nelle prestazioni sia il trattamento con $I-I_2^-$ per il recupero dei TWC, che è in grado di recuperare solamente l'11% del palladio, sia il metodo industriale di clorurazione pirometallurgica (che recupera solo il 12% del metallo) [5]. $Me_2dazdt_2 \cdot 2I_2$ è anche in grado di legare PdO , che spesso si trova all'interno dei TWC esauriti. Tramite trattamento termico per il recupero di complessi quadrato-planari è possibile isolare Pd^0 ed utilizzarlo come materia prima per nuovi TWC.

Mentre la molecola $Me_2dazdt_2 \cdot 2I_2$ non è in grado di dissolvere Pt^0 , passando da un anello a sette membri a uno a sei si ottiene un sale protonato di triioduro ($[Me_2pipdtH]I_3$) in grado di legare Pd^0 e Pt^0 (figura 12).



La differente struttura di questo composto dalla molecola 7, in particolare per la parte metilenica, risulta in differenti proprietà elettroniche. Infatti, la natura del legame S- I_n altera il legame di I_2 . Mentre nella molecola 7 gli atomi di zolfo donavano densità elettronica agli orbitali σ^* di I_2 , con l'effetto di allungare il legame I-

Figura 12. Reattività di $[Me_2pipdtH]I_3$ con Pd^0 e Pt^0 . [5]

I (senza romperlo), nella molecola di Me_2pipdt gli atomi di S donano maggiore densità elettronica e si forma la specie I_3^- . Il risultato è che questa specie è in grado di operare una dissoluzione ossidativa di Pt^0 , oltre a quella di Pd^0 . [5]

Nel 2017, il gruppo di Wilton-Ely [5] proseguì in questo lavoro, andando ad analizzare una cicloesilditioossiammide sostituita (Cy_2DTO , figura 13), che risulta più economica e facile da sintetizzare e funzionalizzare rispetto ai composti citati prima.

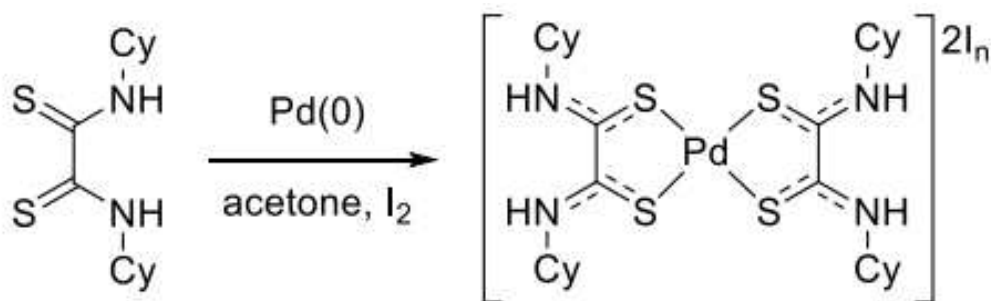


Figura 13. Reattività di Cy_2DTO con I_2 e Pd^0 . [5]

Il complesso con il palladio (figura 10) è stato preparato facendo reagire Pd^0 con il legante in presenza di iodio, senza precedente formazione di addotti. Questo sistema permette di dissolvere selettivamente Pd^0 , mentre non mostra reattività con Pt^0 . Questo complesso, inoltre, si mostra in

grado di catalizzare la funzionalizzazione ossidativa C-H regioselettiva di benzo[h]chinoloni e di 8-metilchinolina (reazione studiata per l'analisi comparativa delle prestazioni catalitiche del Pd) in un breve periodo di tempo (> 5 ore), con rese moderate o elevate e con una quantità di catalizzatore di circa 1-2 mol%. Questi risultati mostrano come attraverso un'ottimizzazione della struttura e della composizione dei leganti si possa valorizzare in modo diretto il palladio di scarto derivante dalle TWC, convertendolo in un catalizzatore funzionale per trasformazioni organiche.

In conclusione, la progettazione dei sistemi presentati dai gruppi Deplano e Wilton-Ely [5] include materiali economici e disponibili in commercio, per generare i leganti in condizioni blande. Questi, ancora in condizioni blande, subiscono la metallazione. Questo processo permette il recupero del palladio (e anche del platino) da risorse solide secondarie, per poterlo riutilizzare come materia prima per l'utilizzo in nuovi TWC o direttamente come catalizzatore in laboratorio.

Ognuno dei sistemi considerati deriva da concetti fondamentali di chimica inorganica ed in particolare di chimica di coordinazione, relativi al metallo di interesse. Le proprietà dei complessi sono state sfruttate per effettuare separazioni chimiche selettive, che tipicamente si rivelano meno energivore e più economiche rispetto alle correnti separazioni industriali. I risultati derivanti da ognuno di questi studi possono potenzialmente contribuire alla progettazione razionale di nuove molecole, che vengono adattate per il riciclo di materiali preziosi o critici derivanti da rifiuti tecnologici. Ci sono molte opportunità per l'applicazione della chimica inorganica a dispositivi reali, come la separazione tramite l'estrazione dei metalli preziosi contenuti nei telefoni (come oro, litio e terre rare) o in altri dispositivi elettronici in cui tali metalli sono presenti in concentrazioni relative elevate. La lista dei materiali critici da recuperare è in aumento con l'avanzare della tecnologia, quindi, nuovi sistemi di separazione saranno necessari per favorire un'economia sostenibile e per approcciarsi ad un'economia circolare.

3. Conclusioni

L'economia circolare è, in questo momento, di estrema importanza per il pianeta. I suoi principi permettono di sviluppare un sistema ciclico, dove idealmente non ci sono sprechi e dove il rifiuto generato diventa la materia prima per un processo diverso. I principi della CE hanno portato diversi settori a modificare le loro attività affinché questi concetti venissero rispettati, con l'obiettivo di ridurre il consumo delle risorse, gli sprechi e le emissioni nell'ambiente. Anche il mondo della chimica, quindi, ha elaborato dei principi che aderiscono all'economia circolare (tabella 1) delineando il suo ruolo all'interno della transizione da economia lineare ad economia circolare.

Gli esempi riportati -trattamento dei rifiuti solidi urbani (RSU) e recupero di metalli da rifiuti elettronici- mostrano come, attraverso l'applicazione di conoscenze già note nell'ambito della chimica ma ottimizzate in un'ottica di circolarità, si possa arrivare a introdurre nuovi approcci di produzione e recupero o a migliorare quelli già esistenti. Nel primo caso, l'utilizzo dei RSU per produrre sostanze chimiche rappresenta un sistema realizzabile sia dal punto di vista tecnologico che economico, che permette di valorizzare i rifiuti e di ridurre al minimo lo smaltimento in discarica. Nel secondo esempio, il recupero dei metalli dagli scarti dell'elettronica consente di ridurre l'attività di estrazione mineraria, che nella maggior parte dei casi, utilizza sostanze inquinanti e pericolose per la salute dell'uomo e dell'ambiente. In tutti e due i casi, l'approccio è improntato alla transizione da economia lineare ad economia circolare, per via di diverse ragioni: non vengono utilizzate materie prime estratte dall'ambiente; le emissioni di gas serra e i consumi sono significativamente minori rispetto ai processi che partono dalle materie prime naturali; vengono recuperati materiali e risorse tramite la valorizzazione di rifiuti che nella maggior parte dei casi finiscono per essere smaltiti in discariche o vengono semplicemente inceneriti per ricavarne energia.

L'obiettivo di questi processi è, quindi, quello di promuovere l'economia circolare. Nonostante il percorso sia ancora lungo, la chimica ha dimostrato che è possibile applicare tecnologie conosciute per aprire la strada verso questo nuovo tipo di modello economico di produzione, andando incontro ai principi che vogliono far fronte all'emergenza ambientale che il mondo sta vivendo. Saranno necessari studi e ricerche per migliorare i processi odierni, al fine di avvicinarsi sempre più al concetto ideale di un sistema circolare al 100%, dove ogni tipo di rifiuto diventa la materia prima per un processo differente e che abbia un impatto netto positivo sull'economia, sulla salute dell'uomo e dell'ambiente.

Bibliografia

- [1]. Mats Linder, Ripe for disruption: reimagining the role of green chemistry in a circular economy, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10:4, 428-435 (2017). DOI: 10.1080/17518253.2017.1392618
- [2]. James H. Clark, Thomas J. Farmer, Lorenzo Herrero-Davila and James Sherwood, Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences, *Green Chem.*, 18, 3914 (2016). DOI: 10.1039/c6gc00501b
- [3]. Keijer, T., Bakker, V. & Slootweg, J.C. Circular chemistry to enable a circular economy. *Nature Chem* 11, 190–195 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0226-9>
- [4]. Gaetano Iaquaniello, Annarita Salladini, Emma Palo and Siglinda Perathoner, Waste to Chemicals for a Circular Economy, *Chem. Eur. J.*, 24, 11831 – 11839 (2018). DOI: 10.1002/chem.201802903
- [5]. Joshua J. M. Nelson and Eric J. Schelter, Sustainable Inorganic Chemistry: Metal Separations for Recycling, *Inorg. Chem.*, 58, 979–990 (2019). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01871
- [6]. Klaus Kümmerer, Sustainable chemistry: A Future Guiding Principle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 16420 – 16421 (2017). DOI: 10.1002/anie.201709949
- [7]. Klaus Kümmerer, James H. Clark and Vânia G. Zuin, Rethinking chemistry for a circular economy, *Science* 367 (6476), 369-370 (2020). DOI: 10.1126/science.aba4979
- [8]. Patricia G. Ferreira, Fernando de C. da Silva, Vitor F. Ferreira, The importance of chemistry for the circular economy, *Rev. Virtual Quim.*, 9 (1), 452-473 (2017). DOI: 10.21577/1984-6835.20170025
- [9]. Guido van Capelleveen, Dennis Vegter, Matthias Olthaar, Jos van Hillegersberg, The anatomy of a passport for the circular economy: a conceptual definition, vision and structured literature review, *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 17,200131 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2023.200131>
- [10]. <https://www.sisifo.eu/glossario/economia-lineare/>
- [11]. <https://blog.haikiplus.it/responsabilita-estesa-del-produttore-la-normativa-spiegata>
- [12]. <https://sciencealpha.com/it/shale-gas-characteristics-properties-production-advantages-and-challenges/#:~:text=La%20base%20dello%20shale%20gas%20%C3%A8%20tipicamente%20%27idrogeno,10-20%25%3B%20-%20diossido%20di%20carbonio%20%28CO2%29%20%E2%80%93%2010-20%25%3B>
- [13]. <https://www.isprambiente.gov.it/files/sostanze-pericolose/d.-lgs-152-2006.pdf>
- [14]. F.J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero, Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol, *Fuel*, Volume 105, Pages 739-751, ISSN 0016-2361, (2013), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.073>.

[15]. <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/rmp/Lithium>

[16]. <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/rmp/Palladium>