*di Stefania Albonetti, Laura Forni*
*Ferruccio Trifirò*
*Dipartimento di Chimica industriale*
*e dei Materiali*
*Università di Bologna*

# GLI ORGANO ALOGENATI SOTTO ACCUSA

## Le sfide della chimica nella loro distruzione

**Tre convenzioni internazionali hanno come oggetto dodici composti alogenati, messi al bando dai Paesi industrializzati. La necessaria distruzione di questi, senza provocare danni** alla salute umana e all'ambiente, ha spinto l'industria chimica a proporre una vasta gamma di tecnologie alternative alla semplice combustione. Mai la chimica aveva proposto tante soluzioni per realizzare una reazione e rendere il processo industriale economicamente e socialmente più accettabile.

Dodici composti alogenati sono stati messi al bando dalla comunità internazionale e sono stati oggetto di tre convenzioni internazionali che impegnano fortemente i governi firmatari, tra i quali quelli della Comunità Europea. Queste sostanze - pesticidi obsoleti, liquidi isolanti per trasformatori come i PCB, bromurati utilizzati come antifiamma per plastiche e benzodiossine e benzofurani (possibili sottoprodotti di diversi trattamenti industriali o di distruzione di rifiuti) - sono state messe da alcuni anni sotto particolare controllo, e sotto accusa a livello mondiale, in quanto inquinanti organici persistenti (POPs) [1, 2]. Queste sostanze possono essere responsabili di seri problemi alla salute umana, perché cancerogeni e causa di problemi al sistema nervoso, immunitario e riproduttivo; inoltre hanno effetti negativi sull'ecosistema. Oltre ad essere tossici, i POPs sono stabili nell'ambiente, sono lipofili (si accumulano nei grassi) e nella catena alimentare si muovono a lunghe distanze, lontane dai Paesi dove si sono originati (transboundary pollutants).

In particolare, la convenzione di Rotterdam regola la vendita di questi prodotti, oramai abbandonati dai Paesi industrializzati, in quelli in via di sviluppo o con particolari esigenze ambientali, che ne richiedano l'uso. La convenzione di Basilea norma il loro trasporto ad altri Paesi anche per solo scopo di distruzione o di stoccaggio mentre quella di Stoccolma regolamenta la loro distru-

zione ed interviene nell'evitare che si possano formare, come sottoprodotti di trattamenti industriali diversi. La convenzione di Stoccolma, che ha messo al bando dodici POPs, è stata una forte spinta alla ricerca di nuove tecnologie per la loro distruzione che salvaguardino la salute umana e l'ambiente.

## Gli inceneritori sotto accusa

Nel corso degli anni, sono stati pubblicati diversi documenti da parte di agenzie ambientalistiche, come WWF [3] e Greenpeace [4], di agenzie internazionali, come UNEP [5], FAO e Unido [6], ed anche di alcuni governi, come Nuova Zelanda e Filippine, che hanno commentato le tecnologie di distruzione dei POPs e condannato l'utilizzo di inceneritori. La grande critica contro gli inceneritori è motivata dalla possibilità che si possano formare benzodiossine e benzofurani (sostanze più tossiche e persistenti dei composti di partenza) a valle del forno, a partire da loro precursori presenti nei fumi, per semplici reazioni di condensazione o di deidrogenazione o sintetizzati *de novo*, sempre a valle del forno, a bassa temperatura, per ossiclorurazione catalitica di aromatici incombusti [7]. Nonostante queste critiche gli inceneritori, ossia la tecnica di combustione, è stata quella più utilizzata nei Paesi industrializzati, anche se sono stati messi a punto, nel corso degli anni, speciali inceneritori dedicati. Questi inceneritori, per aumentare l'efficienza di distruzione, operano a T maggiori di 1.200 °C, con tempi di contatto maggiori di 2 s e con elevata turbolenza.
Inoltre, per aumentare l'efficienza di rimozione, dispongono di diversi impianti di abbattimento dei fumi, come elettrofiltri, filtri a maniche, assorbitori ad umido, catalizzatori DeNOx e catalizzatori per abbattere le diossine [8]. I diversi solidi ottenuti sono trattati come rifiuti tossici ed inviati ad opportune discariche o sottoposti successivamente ad inertizzazione.
Nonostante le garanzie che questi inceneritori offrono, l'accettazione da parte dei cittadini della loro costruzione nel proprio territorio è problematica in quasi tutte le parti del mondo.
Per questo motivo nel corso degli ultimi anni sono state sviluppate tecnologie di distruzione dei POPs diverse dalla combustione [4-10], che, oltre al ridotto investimento iniziale e alla semplicità di gestione, presentano un'elevata efficienza di distruzione e l'impossibilità di formare diossine e furani, a seguito delle basse temperature e/o per l'ambiente di reazione utilizzati.
Il dato stupefacente è l'elevato numero di queste tecnologie alternative: è difficile trovare un altro problema industriale nel quale così tante soluzioni diverse siano state proposte e realizzate a livello commerciale od ad una scala significativa e scalabile. Nella distruzione di POPs la chimica industriale ha mostrato tutte le sue capacità nel realizzare e condurre una reazione chimica.

## Tecnologie alternative alla combustione

È possibile individuare nella letteratura specialistica almeno 27 tecnologie di distruzione di POPs, ossia di distruzione di legami C-Cl; queste tecnologie possono essere raggruppate nelle seguenti classi:
- idrogenazione,

- dealogenazione riduttiva,
- ossidazione a bassa temperatura,
- tecnologie di distruzione ad alta T,
- tecnologie al plasma,
- tecnologie soniche,
- degradazioni microbiologiche,
- fotodecomposizioni e fitodecomposizioni.

Le diverse tecnologie proposte si differenziano per la temperatura di reazione utilizzata, per l'ambiente ossidante o riducente, per l'ottenimento di HCl o di cloruri inorganici, per il tipo di composti contenenti carbonio ottenuti (idrocarburi pesanti, $CH_4$, CO o $CO_2$), per l'utilizzo o meno di reagenti chimici, per il tipo di reattività o energia utilizzata (chimica, biochimica, termica, fotochimica). Saranno qui ricordate solo quelle

commerciali o molto vicine alla commercializzazione e con efficienze vicino al 100%.

### *Riduzioni con idrogeno*

Sono state proposte due tecnologie di riduzione con idrogeno, la prima, ad alta temperatura in fase gas non catalitica, ed una seconda catalitica in fase liquida. Questi processi, che hanno il vantaggio di evitare la formazione di diossine e furani, sono però penalizzati dal costo dell'idrogeno e dai problemi di sicurezza connessi.

Il processo in fase gas - *Gas Phase Chemical Reduction (GPCR)* - trasforma, in presenza di idrogeno ed alla temperatura di 850-900 °C, i composti organici in metano, HCl e in piccole quantità in idrocarburi leggeri.

La riduzione catalitica viene, invece, realizzata con solfuri di nichel e molibdeno a 300 °C e 3 MPa. Questi catalizzatori sono stati scelti sulla base del fatto che non vengono facilmente avvelenati dalle impurezze presenti nei rifiuti, come quelli a base di Pd o Ni che sono attivi a più bassa temperatura.

I prodotti di riduzione risultano essere i composti di partenza dealogenati, solamente nel caso in cui vengano aggiunti alla miscela di reazione degli additivi che neutralizzano l'HCl formato, che potrebbe catalizzare reazioni di cracking o di isomerizzazione scheletrale. Questa tecnica è utilizzabile solo per rifiuti liquidi che contengono basse concentrazioni di composto alogenato.

### *Reazione di dealogenazione riduttiva*

Diverse sono le tecnologie di dealogenazione realizzate in ambiente riducente, senza l'utilizzo di idrogeno molecolare, dove in molti casi è presente anche una base, che porta all'ottenimento di alogenuri alcalini, unitamente ai substrati organici dealogenati.

La tecnologia di decomposizione con basi - *Base Catalyzed Decomposition (BCD)* - opera in due stadi: in un primo stadio il rifiuto solido viene trattato con sodio carbonato, alla temperatura di 315-500 °C, allo scopo di facilitare il desorbimento, per evaporazione, degli organici presenti e di distruggere parzialmente i composti clorurati; in un secondo stadio, i liquidi organici estratti, vengono trattati con soda, in presenza di un catalizzatore e di un olio che serve sia da donatore di idrogeno che da solvente, a temperatura superiore al punto di fusione della NaOH (T=326 °C). In questo processo, come donatori di idrogeno, oltre al solvente, si possono utilizzare ammine o alcooli. La reazione è caratterizzata dalla formazione di specie molto attive di H atomico sulla superficie di particelle di carbone (il catalizzatore), a loro volta ottenute per decomposizione di saccarosio, introdotto nella miscela di reazione.

La tecnologia di dealogenazione in un mulino a palle - *Mechanical Dehalogenation (MCD)* - viene realizzata a bassa temperatura sfruttando l'energia meccanica di un mulino, in presenza di metalli alcalini o alcalino terrosi (Na o Mg) e di un donatore di protoni (ammine, alcooli o eteri). Le reazioni che avvengono sono

praticamente delle reazioni di Wurtz e sono riportate di seguito:

$RCl + Mg + RCl \rightarrow R\text{-}R + MgCl_2$
$RCl + Na + H \rightarrow RH + NaCl$

Questa è una tecnica applicabile solo per basse concentrazioni di POPs ed ha il vantaggio di non portare a sviluppo di gas.
La *Solvated Electrons Technology (SET)* trasforma i composti alogenati con elettroni liberi, tra i più potenti riducenti conosciuti. In questo processo un metallo basico, che cede elettroni al solvente, usualmente sodio, e viene sciolto in ammoniaca liquida anidra; la riduzione avviene a intorno ai 100 °C. I radicali organici che si formano possono facilmente polimerizzare, creando problemi all'ambiente di reazione, per questo è bene operare solo con soluzioni diluite di POPs.

La tecnologia di dealogenazione ad alta temperatura con idruri - *Self Propagating High Temperature Dehalogenation (SPHTD)* - viene realizzata ad alta temperatura con innesco di energia elettrica, miscelando il rifiuto solido con $CaH_2$. La reazione di riduzione è fortemente esotermica ed una volta innescata si propaga su tutto il solido raggiungendo temperature di oltre 3.000 °C. I prodotti di riduzione sono idrocarburi a basso peso molecolare e $CaCl_2$.
La tecnologia di riduzione con sodio - *Sodium Reduction (SR)* - viene realizzata alla temperatura di 80-180 °C a seconda dei substrati, disperdendo sodio metallico in un olio per ottenere NaCl e idrocarburi. Per raggiungere un'elevata efficienza di distruzione i POPs devono essere presenti in bassa concentrazione e deve essere eliminata l'acqua dall'ambiente di reazione.

### *Ossidazioni a bassa temperatura*

Diverse sono le tecnologie di ossidazione condotte a bassa temperatura che utilizzano ossigeno od altri ossidanti. La completa assenza, quali possibili sottoprodotti del processo, di diossine e di furani in alcune di queste tecnologie non è stata ancora pienamente dimostrata.
L'ossidazione con acqua in condizioni supercritiche - *Super-Critical Water Oxidation (SCWO)* - è stata utilizzata per la distruzione di armi chimiche e solo su scala pilota per la distruzione di POPs. Questa tecnica utilizza le proprietà di solubilità dell'acqua in condizioni supercritiche nei confronti delle sostanze da distruggere e dell'ossidante (che può essere ossigeno, acqua ossigenata, una combinazione dei due, nitrati od altri ossidanti). La reazione di ossidazione in condizioni supercritiche viene realizzata alla pressione di 200-270 atmosfere e temperatura di 370-480 °C. L'ossidazione avviene in presenza di sodio carbonato, che serve per mitigare il potere corrosivo dell'HCl. I prodotti ottenuti sono $CO_2$, acqua e cloruri inorganici. In questo processo si può trattare acqua che contenga dal 5 al 25% di sostanza organica ed si può lavorare in presenza di solidi dispersi di piccole dimensioni (inferiori a 200 μm).
L'ossidazione elettrochimica - *Mediated Electrochemical Oxidation (CerOx e AgOx)* - avviene per ossidazione di substrati organici all'anodo con sali di $Ce^{4+}$ e $Ag^{2+}$, che sono forti ossidanti (ossidano qualsiasi sostanza organica) e la successiva riossidazione al catodo, rispettivamente di $Ce^{3+}$ ed $Ag^{+}$, questa volta al catodo, con

$HNO_3$ che si riduce ad ossidi di azoto. Queste reazioni di ossidazione avvengono intorno ai 95 °C e possono essere utilizzate solo con substrati solubili in acqua. I prodotti di reazione sono $Cl_2$, $CO_2$ ed organici volatili. La bassa temperatura di reazione utilizzata evita la formazione di diossine.
L'*ossidazione catalitica* con aria in presenza di catalizzatori a base di $TiO_2$-$V_2O_5$-$WO_3$ o di $MnO_2$-$TiO_2$-$Al_2O_3$ è stata realizzata a temperature maggiori di 250 °C con una concentrazione di POPs in fase gas intorno a 1.500 ppm. I prodotti di ossidazione sono $CO_2$ e HCl, ma a temperatura inferiore ai 250 °C c'è la possibilità di formazione di diossine come sottoprodotti.
La *degradazione di composti alogenati* è inoltre stata realizzata utilizzando $Fe^{3+}$, in presenza di $H_2O_2$ e radiazioni UV in soluzione acquosa con formazione di $CO_2$ e tracce di intermedi di ossidazione come formiati e ossalati. Questa tecnica è applicabile solo alla frazione di alogenato solubile in acqua.

### *Distruzione ad alta temperatura in plasma*

In questa tecnologia, la distruzione delle sostanze organiche avviene all'interno di un plasma, realizzato in un arco elettrico, dove si generano temperature che possono andare da 3.000 °C a 15.000 °C. Il plasma permette la dissociazione dei rifiuti introdotti negli elementi costituenti. Il vantaggio di questa tecnica è l'assenza di altri reagenti e la possibilità di operare bene anche su substrati concentrati, ma è penalizzata dall'alto costo dell'energia elettrica.
La *tecnologia PLASCON* opera con un plasma a 12.000 °C seguito da un reattore dove il rifiuto rimane per circa 20 ms a 3.000 °C in presenza di ossigeno. Successivamente viene realizzato un quenching alcalino che porta la temperatura da 1.500 °C a 100 °C in solo 2 ms in modo da evitare la formazione di diossine. Questa tecnologia non puo trattare solidi, ma solo liquidi, gas, o sospensioni di solidi in liquidi.
Nella tecnologia *Plasma Waste Converter (PWC)* il rifiuto entra in plasma mantenuto ad una temperatura fra 3.000 e 5.000 °C in difetto di ossigeno ed il gas che si ottiene è costituito da CO, $H_2$, HCl, $H_2O$ e idrocarburi a basso peso molecolare che possono essere utilizzati per successive trasformazioni chimiche. In questa tecnologia, che può essere considerata una pirolisi in cui il calore necessario viene fornito dal plasma, si possono utilizzare tutti i tipi di rifiuto.
Nella tecnologia *Plasma Arc Centrifugal Treatement (PACT)* si opera con un reattore a centrifuga dove si può raggiungere la temperatura di 6.000 °C. Il prodotto ottenuto è un gas che contiene $CO_2$ e CO in quantità paragonabili. All'uscita del primo reattore è collocata una seconda camera di combustione che opera fra 980 e 1.350 °C che trasforma i gas in $CO_2$ e $H_2O$.

### *Tecnologie condotte ad alta temperatura*

Sono tecnologie che sfruttano l'alta temperatura per distruggere i POPs senza utilizzare reazioni di combustione (senza fiamma).
Nella tecnologia chiamata *CEP (Catalytic Extraction Technology)* dei metalli fusi, in genere si utilizza il ferro, agiscono sia come solvente che come catalizzatore, operando ad una temperatura compresa fra 1.500 e 3.000 °C. Sfruttando le proprietà catalitiche dei metalli, i diversi rifiuti sono trasformati negli elementi che li costituiscono, formando successivamente diversi prodotti. I prodotti della reazione sono CO e $H_2$ e piccole quantità di idrocarburi leggeri e pro-

dotti inorganici contenenti leghe metalliche e ceramici. Il processo lavora in un ambiente riducente e questo dovrebbe evitare la formazione di diossine.

Nella tecnologia di ossidazione con sali fusi - *Molten Salt Oxidation (MSO)* - le sostanze organiche sono ossidate in presenza di aria e di carbonato fuso (usualmente sodio carbonato) alla temperatura di 700-950 °C e trasformate in $CO_2$, $N_2$, acqua e HCl. Questa è una reazione di ossidazione che avviene in assenza di fiamma ed il sale fuso garantisce un mezzo di scambio di calore più uniforme. Per questo motivo si producono meno gas che nell'incenerimento.

La tecnologia chiamata *GeoMelt* è invece caratterizzata dall'introduzione di una coppia di elettrodi nel terreno dove sono presenti le sostanze organiche alogenate da trattare. La corrente elettrica porta ad un aumento della temperatura fino ad arrivare alla fusione del solido e la distruzione dell'organico per l'alta temperatura.

### *Tecnologia sonica*

In questa tecnologia il suolo contaminato è mescolato con un solvente e trattato con energia sonica a bassa frequenza. Gli ultrasuoni permettono il desorbimento dei composti alogenati dal terreno. In seguito, al solvente contenente i composti alogenati estratti, viene aggiunto sodio e la reazione di declorurazione viene attivata con le onde sonore mentre i gas ottenuti sono trattati con carboni attivi per adsorbire eventuali inquinanti. Di questa tecnologia è stato realizzato solo l'impianto pilota.

## L'accettabilità sociale della chimica

Le tecnologie sommariamente descritte in questo articolo si differenziano per il tipo di rifiuto da trattare (liquido, solido), per la concentrazione ottimale di sostanze organiche clorurate presenti, per la presenza o meno di acqua e per la possibilità di applicarle ex situ o in situ (importante se l'alogenato è disperso in un terreno). La loro applicabilità dipende, quindi, fortemente dalle caratteristiche del rifiuto da trattare. Ad esempio, per elevate concentrazioni di POPs saranno utilizzabili le tecnologie di riduzione chimica in fase gas (GPCR), le tecnologie al plasma, quali la Plascon, e la decomposizione catalizzata da basi.

Le tecnologie già presenti a livello commerciale o in fase molto avanzate di scale up sono la riduzione con idrogeno in fase gas, la dealogenazione con basi, l'ossidazione con acqua in condizioni supercritiche, la riduzione con sodio, le distruzioni in plasma ed alcune tecnologie microbiologiche.

Le tecnologie vicino alla commercializzazione sono l'ossidazione con sali fusi e la riduzione con elettroni solvatati, mentre le tecnologie considerate promettenti sono la dealogenazione con mulino a palle, l'ossidazione elettrochimica con $Ce^{4+}$ o $Ag^{2+}$, l'idrogenazione catalitica e la GeoMelt.

Le tecnologie catalitiche, la dealogenazione ad alta temperatura autopropagante (SPHTD), le biodegradazioni e le fotodegradazioni devono ancora dimostrare la loro affidabilità in impianti di dimensioni elevate, poiché ne è stata verificata l'efficienza solamente in impianti di dimensioni limitate.

La chimica, messa sotto accusa per una "sporca dozzina di alogenati", è ancora punto di riferimento di associazioni ambientalistiche e internazionali per avere messo a punto soluzioni accettabili, sia per l'ambiente che per la salute umana, per la distruzione di POPs originati, non solo da attività chimiche, ma anche da altre attività umane e industriali.

## Bibliografia


[1] http://www.pops.int/
[2] F. Trifirò *Chimica e Industria,* 2005, **87**(8), 24.
[3] http://www.wwf.org.uk/filelibrary/pdf/wwf_position_on_incineration.pdf .
[4] http://www.greenpeace.org.nz/toxics-map/nonincineration.htm
[5] http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/surveypcb/PCBdesteng.pdf
[6] http://www.unido.org/userfiles/galvane/UNIDO-PUBLICATION-ICS.doc
[7] http://www.basel.int/techmatters/review_pop_feb04.pdf
[8] R. Weber, in Organohalogen Compounds, 2004, **66,** 1273.
[9] S. Blasioli, L. Pistone, S. Albonetti, *Chimica e Industria,* 2002, **84**(5), 46.
[10] http://www.clu-in.org/POPs