

di Ferruccio Trifirò,
Massimiliano Livi



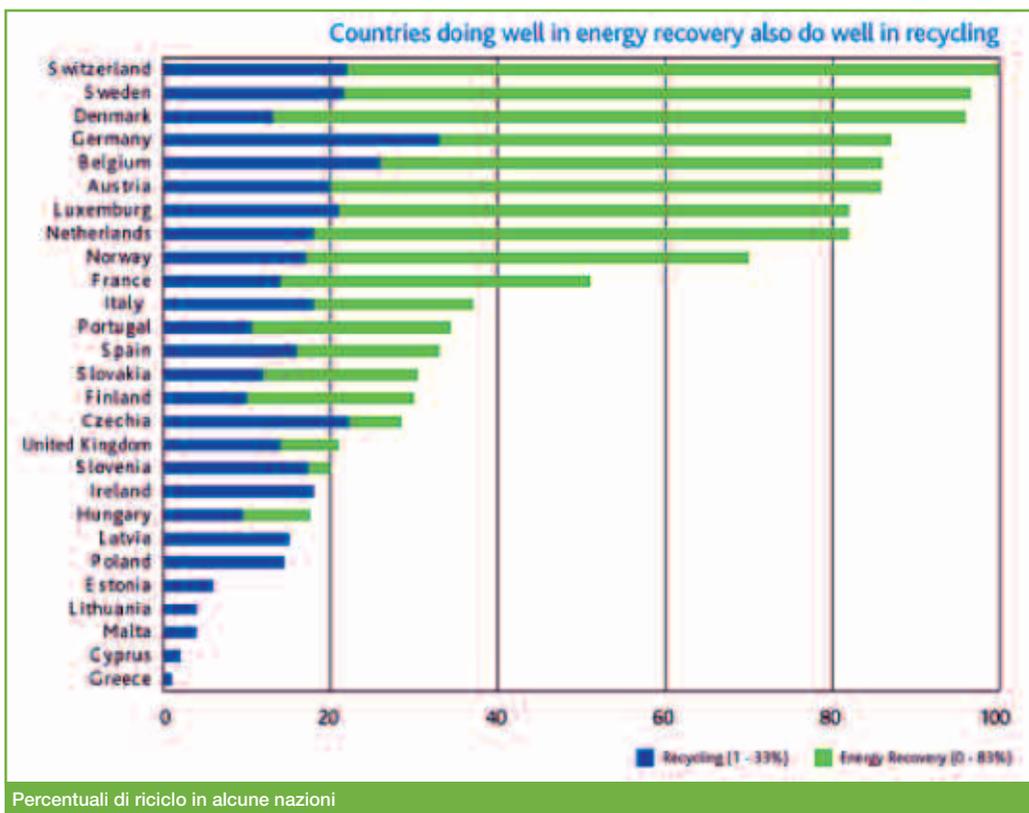
CHIMICA NELLA VITA QUOTIDIANA. IL RIUTILIZZO INDUSTRIALE DEI RIFIUTI PLASTICI IMPEGNO CONCRETO PER UNO SVILUPPO SOSTENIBILE

La produzione di monomeri o di materie prime diverse ed il recupero energetico da rifiuti plastici è un nuovo obiettivo dell'industria chimica.

Per ogni tipo di plastica e a seconda del suo grado di contaminazione con altre plastiche e altri rifiuti viene impiegata una tecnica diversa di riutilizzo. Differenti sono le tecnologie di trasformazione chimica e/o termica che sono state messe a punto in questi ultimi anni.

Quando separiamo la carta e la plastica nei nostri rifiuti casalinghi, ci chiediamo spesso quale sarà il loro destino, dopo averli così accuratamente selezionati. Si cercherà in questa nota di fare il punto sulle tecnologie disponibili per il riutilizzo dei rifiuti plastici, utilizzando i risultati di un convegno internazionale su questo argomento, che si è tenuto nell'aprile scorso a Bruxelles, organizzato da *PlasticsEurope* [1], l'associazione europea dei produttori di plasti-

ca (un'intervista al suo presidente è riportata su questo stesso numero). Il convegno [2] è stato un'occasione unica per verificare quali sono le tendenze mondiali sul riciclo delle plastiche, conoscere le nuove tecnologie messe a punto che potranno avere una forte ricaduta nel prossimo futuro e, soprattutto, prendere coscienza di una nuova realtà industriale del settore chimico, che è quella della proliferazione di aziende specializzate nel riutilizzo delle plastiche. Attualmente il destino dei rifiuti plastici è di essere collocati in di-



Secondo le direttive europee solo le prime tre strategie possono essere chiamate ricicli. In Europa [1] in media il 53% dei rifiuti plastici va in discarica, il 18% viene riciclato ed il 29% viene recuperato per produrre energia. Ci sono Paesi, come l'Italia che mandano il 62% dei rifiuti in discarica e si collocano all'11° posto fra 24 Paesi europei a partire dalla Svizzera, che non manda nulla in discarica.

A monte di un'operazione di riciclo o di recupero termico di plastiche, c'è sempre un'operazione di raccolta, identificazione, separazione e pulizia accurata dai contaminanti, in particolare dai metalli, dal vetro e dalla ceramica, poi, a seconda della strategia e tec-

scarica, di essere bruciati negli inceneritori urbani, di essere utilizzati come combustibili solidi o di essere riciclati [3-6].

Quando si parla di riciclo delle plastiche quattro sono le strategie utilizzate in tutto il mondo. Si può individuare un *riciclo zero* (bottle to bottle) che è il riutilizzo senza alcuna trasformazione dei manufatti plastici, per esempio in alcuni Paesi le bottiglie vengono pulite e riempite di nuovo, per diverse volte.

C'è un *riciclo primario* che è il recupero degli scarti all'interno delle aziende produttrici (modesto come quantità) o trasformatrici (significativo), prima del loro invio sul mercato, questi scarti possono essere mescolati con le plastiche originali o possono essere destinati a prodotti di seconda qualità.

C'è un *riciclo secondario* sui rifiuti dei consumatori (post consumo), chiamato riciclo meccanico, dove la singola plastica viene recuperata dai rifiuti per essere riutilizzata senza nessuna modifica del polimero, ma utilizzata per fini diversi da quelli originali.

C'è un *riciclo terziario* o riciclo avanzato, che può portare sia ai monomeri di partenza utilizzando reagenti diversi (chiamato riciclo chimico) [7] o reazioni di cracking termico e sia a materie prime o prodotti diversi da quello del monomero originale (chiamato riciclo di materie prime) [8].

C'è, infine, un *riciclo quaternario*, che è il recupero di energia termica o elettrica per combustione della plastica.

nologia utilizzata, sono necessarie altre separazioni, prima quella da tutti gli altri rifiuti organici (carta, legno, gomme e residui alimentari), poi un'eliminazione successiva solo del PVC e degli alogenati, quindi una ulteriore per classi di polimero, fino ad arrivare ad isolare la singola plastica. Perciò le diverse tecnologie di riciclo si differenziano, non solo per il tipo di prodotto ottenuto, ma anche per il tipo di rifiuto utilizzato. Le materie plastiche presenti in maggiori quantità nei rifiuti sono, in scala, polietilene (HDPE, LDPE), polipropilene (PP), polietilene tereftalato (PET), polivinilcloruro (PVC), poliuretani (PU) e polistireni (PS) ed in piccole quantità poliammide 6 (PA6) e policarbonati (PC).

Riciclo meccanico

Questa procedura è utilizzata per il PET delle bottiglie [7, 9], per le poliolefine (PO) utilizzate negli imballaggi, nei teloni in agricoltura, nei contenitori alimentari e nei sacchi contenenti prodotti agricoli, per il PVC delle costruzioni [10] e per i PU dei cuscini delle macchine, dei materassi e degli isolamenti edili [11]. Per facilitare il riciclo meccanico si sono sviluppate tecnologie avanzate che permettono una separazione automatica delle singole plastiche mediante identificazione con fluorescenza ai raggi X, spettroscopie ottiche e al vicino infrarosso, metodi di separazione elettrostatica e per densità. Nel riciclo meccanico la plastica

non viene alterata, anche se una lenta degradazione può avvenire dopo diversi ricicli ed il prodotto ottenuto non viene quasi mai utilizzato per gli stessi fini di quello originale. Per esempio nel riciclo del PET è proibito il riutilizzo per la produzione di nuove bottiglie, per il pericolo di contaminazioni, e viene utilizzato per produrre fibre o viene consentito l'uso solo per bottiglie a tre lamine di polimero, dove quella riciclata è quella interna.

Il riciclo del monomero

Il riottenimento del monomero dal rifiuto plastico è realizzato quando la singola plastica può essere isolata dalle altre ed è un'alternativa al riciclo meccanico, nel caso si voglia ritornare al suo uso originale, quindi si può dire che questo riciclo ha gli stessi obiettivi del riciclo zero. Per riottenere il monomero non è solo necessario isolare dai rifiuti la singola plastica, ma anche purificarla dalle eventuali impurezze presenti, cosa non facile: questo è il motivo per cui la strategia, per adesso, è poco utilizzata ed è conveniente solo per i rifiuti derivanti dagli scarti industriali, meno contaminati. Il riciclo del monomero comunque, è conveniente quando questo ha un prezzo elevato ed il processo di suo ottenimento non sia complesso.

Ci sono due metodologie coinvolte nel riciclo del monomero, la depolimerizzazione chimica (chiamata anche riciclo chimico) [12] e quella termica [13]. La prima opera con plastiche ottenute per policondensazione (poliesteri e poliammidi) o per poliaddizione (poliuretani), la seconda con plastiche ottenute da monomeri reattivi (polimetilmetacrilati-PMMA, PA6, PS e politetrafluoroetilene-PTFE). La depolimerizzazione chimica è realizzata sfruttando diverse reazioni, come la glicolisi con dietilene glicole, l'ammonolisi con ammine, l'idrolisi acida o basica e la metanolisi ed è stata realizzata industrialmente per il PET, per i poliuretani e per le poliammidi 6 [14]. Recentemente la Mitsubishi Heavy Industries [15] ha messo a



punto, per adesso solo a livello pilota, una depolimerizzazione con metanolo del PET, in condizioni supercritiche, per ottenere acido tereftalico e glicole etilenico. Il vantaggio di questo processo, rispetto a quelli di glicolisi o di altri di metanolisi è che non occorre utilizzare un catalizzatore e che la depolimerizzazione è molto veloce e realizzata in condizioni più blande. È solo necessario eliminare bene le impurezze e la presenza di altre plastiche e per avere economia occorre realizzare un impianto da 20.000-40.000 t/a, vicino alla zona dove vengono recuperati i rifiuti. La Corepla [16], azienda italiana specializzata nel riciclo dei rifiuti insieme ad Equipolymers, azienda produttrice di PET, ha messo a punto una tecnologia di riciclo chimico del PET, per la produzione di glicole ed acido tereftalico.

Per i poliuretani [17] sono utilizzate sia reazioni di glicolisi che di idrolisi mentre per le poliammidi si utilizzano reazioni di ammonolisi. Ci sono difficoltà ad utilizzare il riciclo chimico per i poliuretani post-consumo, perché sono presenti diverse schiume poliuretatiche che si differenziano fra di loro dal fatto che sono costituite da isocianati, da polioli e da additivi diversi.

La seconda metodologia, quella della depolimerizzazione termica [14], è stata applicata industrialmente per il polimetilmetacrilato (PMMA) da quasi trent'anni, ed in particolare con l'utilizzo di reattori a letto fluido, mescolando la plastica con sabbia od allumina per facilitare la fluidizzazione. Sono state ottenute rese in monomero a 400 °C del 97%. Per polistirene, politetrafluoroetilene e poliammide 6 le rese sono minori e le condizioni sperimentali più severe.

Il riciclo di materie prime

Il riciclo di materie prime ha il vantaggio rispetto al riciclo meccanico o del monomero di potere trattare rifiuti contenenti plastiche diverse, alle volte anche in miscela con altri rifiuti organici, ma devono, comunque, essere sempre eliminati i metalli ed altri rifiuti inorganici ed anche, per la quasi totalità delle tecnologie utilizzate, anche i composti alogenati o deve esserci un stadio di pretrattamento dealogenante [18]. Diverse sono le trasformazioni termico-chimiche utilizzate: il cracking termico (pirolisi), il cracking catalitico, la gassificazione e l'idrogenazione e, a valle di queste prime trasformazioni, ce ne sono altre per ottimizzare e migliorare il tipo di prodotto. Le materie prime ottenute possono essere frazioni diverse del petrolio, come nafta, gasolio, oli combustibili e gas combustibili o gas di sintesi. Oltre a queste trasformazioni c'è un utilizzo diretto del rifiuto plastico come riducente per la produzione di acciaio e per il trattamento di metalli non ferrosi recuperati dall'industria elettrica ed elettronica (WEEE).

Un caso particolare di riciclo chimico è quello chimico-biotecholo-

gico messo a punto congiuntamente fra l'Università di Dublino e di Amburgo [19] per trasformare rifiuti polistirenici in polidrossialcanoato (PHA), polimero biodegradabile che ha un valore maggiore della plastica ottenuta per semplice riciclo meccanico. Questo nuovo polimero viene ottenuto per depolimerizzazione termica del rifiuto a stirene e sua polimerizzazione per fermentazione. Un'altro utilizzo dei rifiuti plastici, in particolare delle poliolefine, è quello di miscelare il rifiuto plastico insieme al catrame per le coperture stradali; al convegno di Bruxelles è stato riportato un esempio realizzato in India.

La Gossler Envitec [20] ha realizzato un cracking catalitico di poliolefine a petrolio sintetico in un impianto batch da 140.000 t/a in Germania, un secondo pilota continuo in Corea da 3000 t/a e recentemente un impianto mobile continuo in Germania da 3.000 t/a. In questo processo vengono utilizzati, come cariche agli impianti, rifiuti plastici costituiti da PE (HPE e LDPE), PP con piccole quantità di PS, eliminando le altre plastiche, accettando solo tracce di PVC e di PET.

La CWT (Changing World Technology) [21] ha realizzato negli Stati

Uniti un cracking termico ad olio diesel operando con rifiuti diversi contenenti sia plastiche che altri rifiuti organici e anche composti clorurati.

AIST (Advanced Science & Technology) [22] ha sviluppato in Giappone un cracking termico o catalitico di poliolefine, per adesso solo realizzato a livello di impianto pilota, per trasformarle a gas combustibili utilizzando un reattore a letto mobile che permette di realizzare sia un cracking termico (pirolisi) o un cracking catalitico. I prodotti ottenuti sono idrocarburi C1-C3 o C3-C5 a seconda del catalizzatore, un olio che viene utilizzato come combustibile nello stesso reattore e piccole quantità di prodotti solidi. Per ottenere rese elevate in gas occorre eliminare i polistireni (che producono stirene come prodotto) mentre i PVC devono essere decomposti in una zona di pretrattamento delle plastiche, prima di essere introdotti nel reattore. La Alphakat ha messo a punto la tecnologia DKV500 [23] che consiste in un cracking catalitico a diesel di miscele di materie plastiche, anche con PVC, insieme ad altri rifiuti organici, con preliminare eliminazione di quelli metallici ed inorganici. Il processo utilizza zeoliti come catalizzatori e viene condotto intorno ai 400 °C, un impianto

dimostrativo è stato costruito in Canada che produce diesel.

Impianti di gassificazione sono stati costruiti in Giappone [24] da 20.000 a 60.000 t/a ed uno in Olanda da 40.000 t/a [25]. Questi impianti lavorano con rifiuti plastici insieme a rifiuti urbani ed operano fra 900 e 1.000 °C in presenza di difetto di ossigeno rispetto alla combustione totale. L'obiettivo del processo è ottenere gas di sintesi che può essere utilizzato per ulteriori trasformazioni.

Un impianto di idrogenazione di rifiuti plastici contenenti anche PVC e frazioni pesanti di petrolio e lignite da 40.000 t/a era stato realizzato in Germania a Bortropp dalla Veba Oel, [25] ma attualmente è chiuso. Il processo consisteva in uno stadio di depolimerizzazione termica e di una successiva idrogenazione sotto pressione per ottenere idrocarburi paraffinici.



Impianto AIST dimostrativo di un processo a letto fluido per la produzione di olio combustibile

Rifiuti come riducenti nell'industria dell'acciaio

Le plastiche possono essere utilizzate come riducenti nell'industria dell'acciaio per ridurre Fe_2O_3 . Ci sono due tecnologie utilizzate: la "blast fornace" che consiste nell'introduzione dei rifiuti plastici direttamente nel forno di riduzione, e la coke ovens [26], che è quella di produrre dai rifiuti plastici prima del coke per reazioni pirolisi, che viene utilizzato successivamente come riducente per la produzione di acciaio. In entrambi le tecnologie è necessario un pretrattamento dei rifiuti per minimizzare il contenuto dei metalli presenti e ridurre fortemente il contenuto di PVC. La tecnologia del blast furnace è utilizzata in Austria dalla Voest alpine [27], oltre che in Giappone.

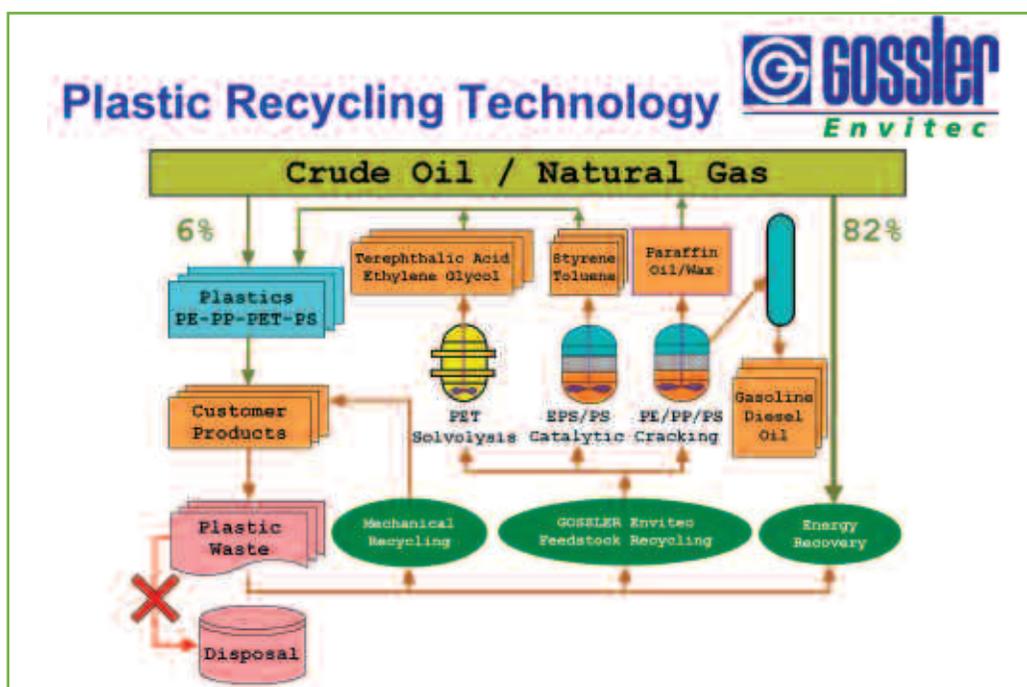
Recupero energetico

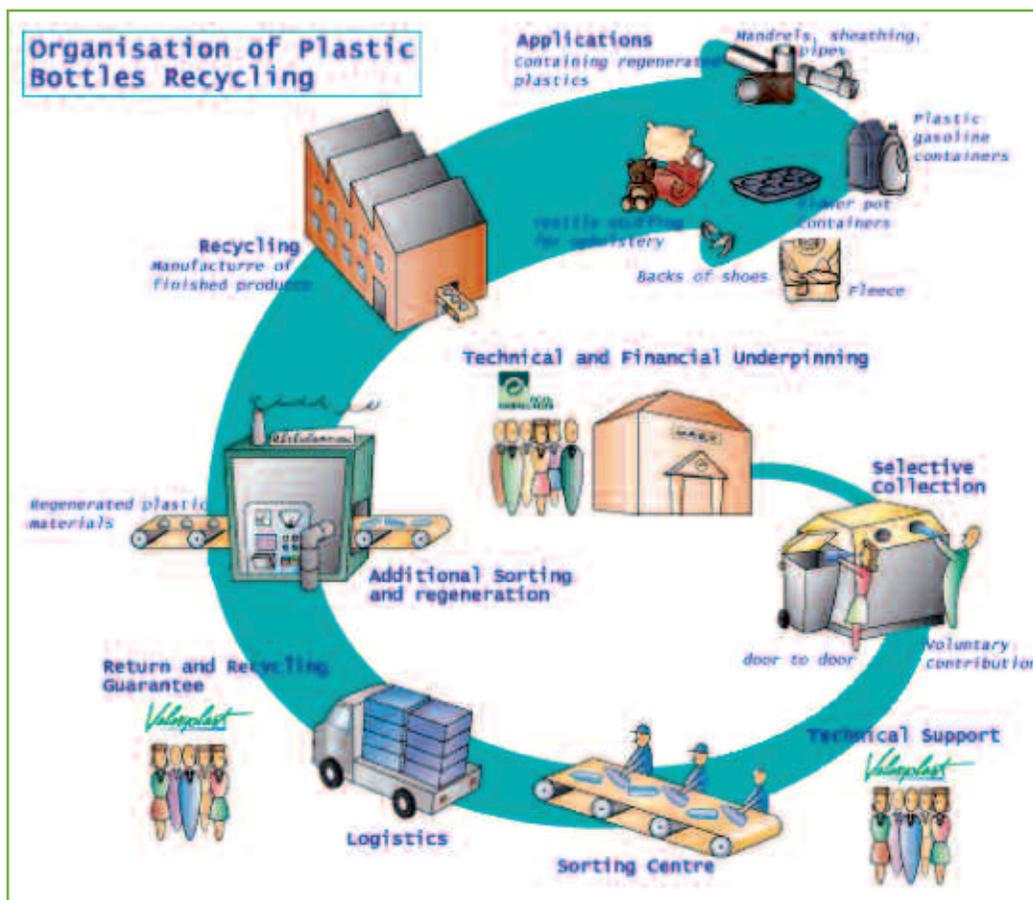
Il classico recupero energetico è quello della combustione dei rifiuti all'interno degli inceneritori (termovalorizzatori), quando il calore di combustione è utilizzato per riscaldamento domestico nelle città dove sono collocati e per produrre anche energia elettrica. Un altro tipo di recupero energetico è l'utilizzo del rifiuto come combustibile solido in centrali termoelettriche o per fornire calore all'interno dei forni rotatori in industrie del cemento o per produrre vapore nell'industria della carta e delle fibre od altre industrie. Attualmente in Europa in media il 28% del riciclo è realizzato come recupero energetico, con Paesi come la Svezia, la Svizzera e la Danimarca che hanno un recupero del 75% e l'Italia del 20%. Anche per questo utilizzo è necessario eliminare dai rifiuti le componenti inorganiche, mentre non è necessario eliminare le plastiche clorate, ma in questo caso gli impianti devono avere a valle abbattitori di HCl. Il recupero termico è quello più utilizzato in tutto il mondo. In Austria ed in Germania [28] le plastiche vengono utilizzate nell'industria del cemento e per le alte temperature (1.450 °C) in gioco e per gli alti tempi di contatto (8 sec) viene garantita la distruzione degli inquinanti organici ed inoltre per i bassi tempi di contatto esistenti a bassa temperatura a valle del forno è evitata la "de novo" sintesi di diossine. I gas acidi emessi sono adsorbiti a valle in soluzione basica, men-

tre le tracce dei metalli pesanti rimangono adsorbite nel cemento, questo in alcuni Paesi potrebbe essere un problema.

Nuove tecniche di separazione ed identificazione dei rifiuti

Al convegno di Bruxelles una sessione era dedicata alle problematiche di separazione e identificazione delle singole plastiche e dei loro contaminanti. La separazione fisica delle plastiche dagli altri rifiuti ha raggiunto attualmente un buon livello di accuratezza, rimangono da mettere a punto ancora delle tecniche per la separazione delle singole plastiche e l'identificazione e la separazione dei diversi contaminanti che possono essere additivi diversi o prodotti di degradazione (per fotolisi, termolisi, ossidazione e idrolisi microbiologica) [29, 30]. Sono state presentate diverse nuove tecniche, in particolare una nuova tecnica di identificazione delle singole plastiche mediante radiofrequenze, una di separazione di miscele di PP e PE con rese in PP del 80% mediante "Inverse magnetic density separation", che si basa su un liquido magnetico che cambia la sua densità in funzione del campo magnetico (invece di utilizzare solventi con diversa densità) e tecniche IR, NIR e Raman per l'identificazione della degradazione di polistireni [31, 32] ed infine sono state presentate tecnologie per l'individuazione e separazione da rifiuti plastici di additivi a base di bromurati [33]. I rifiuti plastici che provengono dalle industrie elettriche ed elettronica contengono, quantità significative di additivi bromurati che devono essere eliminati prima di una qual-





diminuire in Europa e nel nostro Paese le quantità che saranno inviate in discarica. Ci sono attualmente in Europa Paesi molto virtuosi che hanno una percentuale di plastiche inviate in discarica inferiore al 10%, come la Svizzera, la Danimarca, la Germania e l'Olanda, ma anche questi Paesi non hanno un'elevata percentuale di riciclo, solo la Germania ha il 38% e gli altri sono intorno al 20%, la maggior parte delle plastiche in questi paesi viene recuperata termicamente. Non ci sono tecnologie ottimali generalizzate per il riutilizzo delle plastiche, per ogni tipo o miscela c'è una strategia peculiare da perseguire: per il PVC il riciclo meccanico, per il PET quello chimico, per il PU quello chimico, ma solo per gli scarti di lavorazione, per il PMMA, PS, PA6 e PTFE la depolimerizzazione termica a

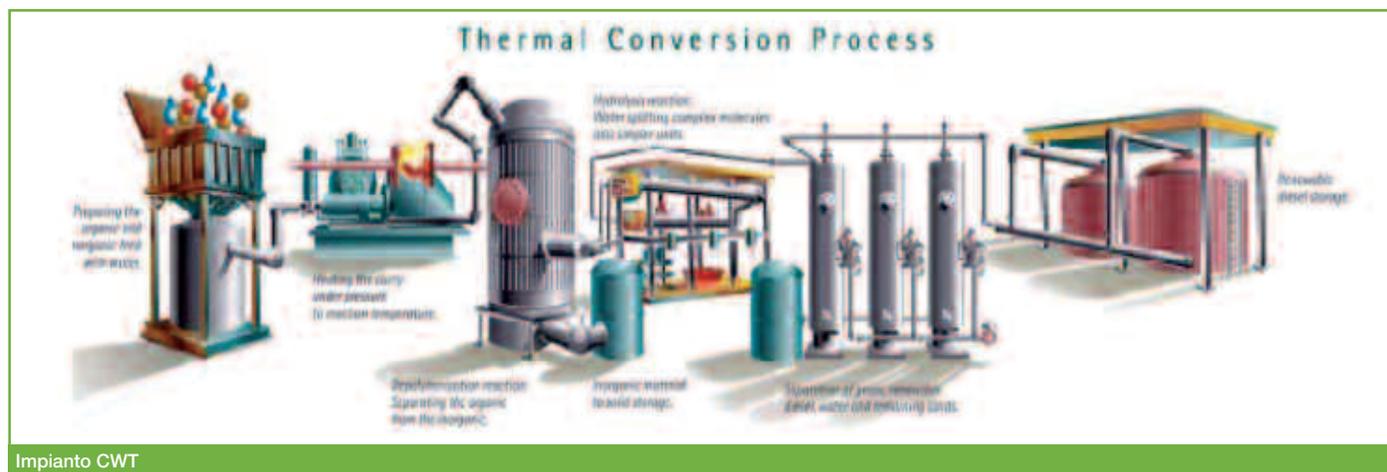
siasi collocazione o trasformazione del rifiuto a causa dell'elevata tossicità di questi composti, la loro persistenza nell'ambiente e la possibilità di formazione di diossine in eventuali combustioni successive. L'eliminazione dei bromurati avviene in due stadi, prima l'isolamento delle plastiche che contengono questi composti e poi la loro eliminazione dai polimeri [33]. Diverse sono le tecniche che sono state proposte, come l'estrazione con solventi o liquidi ionici, la debromurazione con KOH, l'estrazione con acqua sotto pressione o con CO₂ supercritica. La tecnologia sviluppata dalla Axion Recycling si basa su una prima separazione dei polimeri che contengono bromo, una loro solubilizzazione in solvente la precipitazione degli additivi, il recupero del polimero dal solvente e la formazione di granuli. Con questo processo il contenuto di bromo può essere ridotto dall'11% a 500 ppm con rese del polimero del 75%.

Quale futuro per il riciclo delle plastiche?

I rifiuti plastici sono quelli che hanno una minore percentuale di riciclo rispetto ad altri rifiuti e quindi sono quelli che richiederanno in futuro un maggior sforzo legislativo, organizzativo e tecnologico per

monomero, per le PO il cracking catalitico a combustibili gassosi o liquidi, per miscele di plastiche senza clorurati l'utilizzo come combustibile solido o riducente nella produzione di metalli e per miscele di plastiche contenenti con clorurati ed rifiuti organici, ma senza inorganici e metalli, come combustibili nella produzione di cemento o trasformate a gas di sintesi in impianti di gassificazione.

Le motivazioni, che rendono poco praticato il riciclo, sono molteplici: la contaminazione con altri rifiuti, la presenza di plastiche diverse, la presenza di additivi e catalizzatori e la degradazione stessa delle plastiche durante il loro ciclo di vita. L'ottenimento di un polimero di elevata qualità, quindi remunerativo non è facile, inoltre, è necessario garantire una quantità costante di rifiuto ed anche con quantità significative per realizzare processi redditizi e con impianti non distanti dai luoghi di raccolta. Nonostante questi diversi aspetti che frenano il riciclo, le motivazioni che spingeranno in futuro ad un maggiore riciclo delle plastiche sono diverse: regolamentazioni ambientali più stringenti (emissioni di sostanze tossiche dagli inceneritori e dalle discariche), imposizioni al riciclo dettate anche da direttive europee, un ulteriore aumento delle materie prime fossili e dell'energia ed infine la presenza di sussidi o



incentivi per attività di riciclo. Inoltre, il riciclo entra in una strategia di sviluppo sostenibile, perché evita di sprecare materie prime ed energia, e contribuisce a ridurre le emissioni di gas serra. Occorre ricordare che l'alternativa a cercare nuove strategie di riciclo e a non aumentare la quantità riciclata è lo sviluppo di plastiche biodegradabili ottenute da materie prime rinnovabili o non.

In conclusione se il riciclo delle plastiche è basso, quello avanzato, dove è coinvolta la chimica con trasformazioni termiche e chimiche, è ancora molto modesto e non è un problema di disponibilità di tecno-

logie, ma è soprattutto un problema di redditività dei processi, occorre solo aspettare un ulteriore aumento del prezzo del petrolio e la diminuzione delle sue riserve ed altre politiche di separazione delle plastiche più differenziate dagli altri rifiuti che devono essere proposte dalle autorità comunali o realizzate dalle diverse industrie, per rendere più redditizio il riciclo. Quindi se ci chiediamo qual è il destino delle plastiche che separiamo accuratamente ogni giorno da altri rifiuti la risposta più probabile è che per adesso vanno in gran parte alla combustione o in discarica, siamo ancora molto lontani dal riciclo avanzato.

Bibliografia

- [1] www.plasticseurope.org/Content/Default.asp?PageID=1173
- [2] Gli atti del convegno Identiplast si possono richiedere a pagamento: hanane.taidi@plasticseurope.org
- [3] www.Epro-plasticsrecycling.org/c_81_1.html
- [4] www.sorepla.com/english/outils.htm
- [5] www.wasteonline.org.uk/searchresults.aspx?info=a
- [6] www.plasticsresource.com/s_plasticsresource/index.asp
- [7] G.P. Karayannidis, D.S. Achilias, *Macromolecules Materials Engineering*, 2007, **292**(2), 128.
- [8] Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, J. Schiers, W. Kaminsky (Eds.), Wiley, 2006.
- [9] C. Lorenzetti *et al.*, *Journal of Polymers and Environment*, 2006, **14**, 89.
- [10] www.recovinyl.com/docs/english/RecovinylUK.pdf
- [11] www.isopa.org/htdocs/isopa_site/environment.htm
- [12] K.M. Zia *et al.*, *Reactive and functional polymers*, 2007, **67**, 675.
- [13] W. Kaminsky in [8], 627.
- [14] Y. Yoshioka, G. Grause in [8], 642.
- [15] www.petrecycling.cz/MHI_metanalyza.htm
- [16] www.polimerica.it/modules.php?name=MateriePrime&pa=showpage&pid=1
- [17] www.es.anl.gov/Energy_systems/CRADA_Team_Link/recycle_bibliography/Recycle%20Reference%2012-14-06%20web%20version.pdf
- [18] www.vksimvku.de/vks/europa/060600_ISWA_InternationalWasteNEWS.pdf
- [19] P.G. Ward *et al.*, *Environ.Sci.Technol.*, 2006, **40**, 2433.
- [20] gossler-envitec.de/html/_technologie.html
- [21] www.changingworldtech.com/what/index.asp
- [22] Y. Kodera *et al.*, *Energy & Fuels*, 2006, **20**, 155.
- [23] www.Alphakat.de
- [24] Y. Takaku, *Journ. of Mat. Cycles and Waste Manag.*, 2004, **6**, 6.
- [25] A. Buckens in [8], 3.
- [26] www.nsc.co.jp/shinnihon_english/kenkyusho/contenthtml/n94/n9413.pdf
- [27] www.voestalpine.com
- [28] www.vdz-online.de/home1.html?lang=en
- [29] www.pwmi.or.jp/ei/ei_pk.htm
- [30] www.innovxsys.com
- [31] Y.H. Lin, M-H. Yang, *Polymer degradation and stability*, 2007, **92**, 813.
- [32] F. Vilaplana *et al.*, *Polymer degradation and stability*, 2006, **91**, 2163.
- [33] www.36zerowaste.ca/Articles/Danon_Schaffer_e_plastics%20Feb2007.pdf