

POLITECNICO DI TORINO



FACOLTA' DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA DI SECONDO LIVELLO

Caratterizzazione della frazione plastica da RAEE R4

in relazione alle restrizioni RoHS e REACH

Relatrice:

Prof.ssa Silvia Fiore

Candidato:

Chiara Beanato

A.A. 2019/2020

Indice

Indice delle figure	4
Indice delle tabelle	6
Abstract	7
Capitolo 1: introduzione	8
Capitolo 2: caratteristiche dei rifiuti plastici	11
2.1 Le materie plastiche in commercio	11
2.2 Classificazione dei rifiuti plastici	12
2.3 La gestione dei rifiuti plastici	13
2.4 I rifiuti plastici da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche	17
Capitolo 3: quadro normativo	21
3.1 Normative riguardo alla gestione dei rifiuti plastici	21
3.1.1 Ciclo economico dei rifiuti plastici	22
3.2 Normative riguardo alla gestione dei RAEE	24
3.2.1 Direttiva 2012/19/CE	24
3.2.2 Normativa Italiana	27
3.2.3 I sistemi collettivi e il Centro di Coordinamento RAEE	29
3.3 I ritardanti di fiamma e i composti bromurati	31
3.3.1 Ritardanti di Fiamma	31
3.3.2 Sistemi FR basati su composti alogenati	32
3.4 Ruolo dell'Antimonio nelle plastiche e come CRM	35
3.4.1 Sistemi sinergici FR alogeno-metallo	35
3.4.2 Ruolo dell'Antimonio all'interno degli AEE	36
3.5 Restrizioni legislative all'uso di sostanze pericolose	37
3.5.1 Direttiva RoHS 2002/95/CE	38
3.5.2 Regolamento CE n.1907/2006 REACH	38
Capitolo 4: Attività sperimentale – fase preliminare	40
4.1 Il trattamento dei telefoni a fine vita	42
4.2 Bilancio di massa dei telefoni cellulari	43
4.3 Inventario e valutazione della fattibilità tecnico-economica dello smontaggio manuale dei telefoni a fine vita	45
4.4 Caratterizzazione della frazione plastica di telefoni a fine vita	53
4.4.1 Apparato sperimentale	53

4.4.2	Campionamento e analisi	54
4.4.3	Caratterizzazione delle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita	57
4.4.4	Caratterizzazione delle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita	64
Capitolo 5: considerazioni e possibilità future		67
5.1	Separazione dei rifiuti plastici	67
5.2	Recupero di energia e materia dai rifiuti plastici	68
Capitolo 6: conclusioni		72
Sitografia		74
Bibliografia		74

Indice delle figure

<i>Figura 1</i> Evoluzione della gestione dei rifiuti plastici in Italia dal 2006 al 2016 (https://www.plasticseurope.org/it) _____	9
<i>Figura 2</i> La gestione dei rifiuti plastici in Europa nel 2008: tassi di riciclo e di recupero energetico (https://ec.europa.eu/info/index_it) _____	15
<i>Figura 3</i> Quantificazione della plastica post consumo in diversi settori nel 2010 (https://ec.europa.eu/info/index_it) _____	16
<i>Figura 4</i> Quantità relative delle diverse classi di RAEE raccolte nel 2017 (CDC RAEE, 2018) _____	20
<i>Figura 5</i> Schema esemplificativo del ciclo economico legato ai rifiuti plastici post-consumo (Conai, 2017) _____	23
<i>Figura 6</i> Simbolo per la marcatura delle AEE _____	26
<i>Figura 7</i> Confronto riguardante i tassi di raccolta per diverse classi di RAEE nel 2017 e 2018 (CdC RAEE, 2018) _____	30
<i>Figura 8</i> Meccanismo di reazione riguardante l'effetto sinergico del triossido di Antimonio con FR alogenati _____	36
<i>Figura 9</i> Trend di vendite e di rifiuti prodotti con previsioni future riguardanti telefoni cellulari (Tesi LM L. Sotera, 2018) _____	41
<i>Figura 10</i> Composizione chimica e merceologica di un telefono cellulare (Bachér et al., 201; Chancerel e Rotter, 2009; Huisman, 2004; UNEP, 2009, 2013) _____	44
<i>Figura 11</i> Contenuto di plastica di Cellphone (A) e Smartphone (B). I dati sono espressi in mg/kg _____	49
<i>Figura 12</i> Confronto dei bilanci di massa delle componenti separate di Cellphone e Smartphone. I dati sono espresso in % massa. _____	50
<i>Figura 13</i> Evoluzione della composizione di telefoni cellulari e smartphone nel periodo 1989-2016 (dati espressi in mg/kg) (tesi L.Sotera, 2018) _____	51
<i>Figura 14</i> Confronto dei dati raccolti con quelli riscontrati in letteratura (Manivannan, 2016). I dati sono espressi in % massa. _____	51
<i>Figura 15</i> Strumento XRF Rigaku modello NEX DE _____	53
<i>Figura 16</i> Classificazione delle categorie di frazioni plastiche _____	55
<i>Figura 17</i> Posizionamento del campione _____	56

<i>Figura 18 Spettro XRF del Bromo</i>	57
<i>Figura 19 Contenuto di bromo nelle frazioni plastiche di telefoni cellulari a fine vita</i>	60
<i>Figura 20 Contenuto di antimonio nelle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita</i>	61
<i>Figura 21 Contenuto di cloro nelle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita</i>	62
<i>Figura 22 Contenuto di piombo e cromo nelle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita</i>	63
<i>Figura 23 Contenuto di bromo nelle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita</i>	64
<i>Figura 24 Contenuto di piombo e cromo nelle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita</i>	65
<i>Figura 25 Contenuto di cloro nelle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita</i>	66
<i>Figura 26 Distribuzione dei prodotti dopo pirolisi e reforming catalitico di ABS/PC (Areeprasert & Khaobang, 2018)</i>	70
<i>Figura 27 Variazione di alcune proprietà ingegneristiche a seconda della percentuale di aggregati inseriti nel cemento (Makri & Hahladakis, 2019)</i>	71

Indice delle tabelle

<i>Tabella 1 Sostanze e concentrazioni limite secondo la direttiva RoHS</i>	10
<i>Tabella 2 Quantità dei diversi RAEE raccolti nel 2018 (Kumar et al., 2017)</i>	17
<i>Tabella 3 Obiettivi posti dall'Unione Europea sulla raccolta dei RAEE</i>	26
<i>Tabella 4 Esempi di FR bromurati comuni (X. Yang, 2013)</i>	34
<i>Tabella 5 Rischi per la salute legati a articolari FR bromurati (Yang et al., 2013)</i>	34
<i>Tabella 6 Inventario Cellphone (tesi L.Sotera, 2018)</i>	46
<i>Tabella 7 Inventario Smartphone (tesi L.Sotera, 2018)</i>	47
<i>Tabella 8 Determinazione del tenore di bromo nelle frazioni plastiche di telefoni cellulari a fine vita</i>	59

Abstract

I rifiuti plastici in Europa sono gestiti secondo tre modalità: recupero energetico (42%), riciclaggio (31%) e smaltimento in discarica (27%) (PlasticsEurope, 2020). La frazione plastica proveniente dal settore del packaging si aggira intorno al 40% della totalità dei rifiuti plastici riciclati in Europa; di contro la frazione plastica da RAEE (Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) presenta tassi di riciclo molto bassi e solitamente prevede il recupero energetico o lo smaltimento in discarica (Beccagutti et al., 2016). Nella formulazione dei materiali plastici, oltre al polimero costituente la matrice, si trovano molti altri additivi tra cui i ritardanti di fiamma (FR). Tra i più comuni FR si trovano i composti bromurati (BFR), spesso utilizzati perché economici e molto reattivi. Si è dimostrato però che questi portino a effetti molto negativi a livello ambientale: hanno una biodegradabilità molto bassa, sono persistenti e tendono ad accumularsi nell'ambiente. In Europa l'uso, la gestione e lo smaltimento dei BFR sono regolati dalle normative REACH e RoHS, le quali stabiliscono la sostituzione di questi composti e la concentrazione limite affinché la frazione plastica possa essere riciclata (Jandric et al., 2019). Questo elaborato di tesi analizza e discute, nella prospettiva delle normative sopra menzionate, la caratterizzazione delle componenti plastiche di 100 telefoni cellulari a fine vita. La scelta di tale categoria di RAEE, di tipologia R4, è legata alla loro estrema diffusione ed alla elevata presenza di materiali plastici nella loro composizione merceologica. I campioni oggetto di studio sono stati prelevati presso un centro di raccolta RAEE in Provincia di Torino e la caratterizzazione è stata svolta mediante spettrometria in fluorescenza ai raggi X in dispersione elettronica (ED-XRF). Le frazioni plastiche dei singoli campioni di telefoni cellulari a fine vita sono state analizzate e i risultati ottenuti sono stati confrontati con i limiti imposti dalle normative RoHS e REACH nella specifica prospettiva del riciclaggio. In base ai risultati delle attività sperimentali non si è riscontrato che le frazioni plastiche all'interno di questa tipologia di apparecchiature contengano sostanze sottoposte a restrizione in quantità tali da non permetterne il riciclo. Le possibilità più promettenti per ciò che concerne il destino di tali frazioni plastiche di scarto sembrerebbero dedicate al recupero di energia e materia.

Capitolo 1: introduzione

Il ciclo di vita delle materie plastiche può essere brevemente descritto come segue: il materiale grezzo, vergine o riciclato, viene trasformato in prodotto attraverso diverse tecniche. Durante il processo di produzione si viene a generare il primo tipo di rifiuto solido plastico: il rifiuto post-industriale, che deriva dagli scarti di lavorazione del processo. A fine vita, il prodotto è smaltito e diventa rifiuto da post-consumo (Hahladakis & Iacovidou, 2019). Da un punto di vista ambientale, sarebbe preferibile non produrre affatto rifiuti plastici attraverso la non-produzione ed il riuso, entrambi legati alla sensibilizzazione del consumatore. Nonostante gli sforzi in questa direzione, una gran quantità di questa tipologia di rifiuto continua ad essere prodotta. Una volta prodotta questa frazione di scarto, le operazioni successive riguardano il riciclaggio, meccanico o chimico, il recupero energetico e, come ultima risorsa, lo smaltimento in discarica. Le informazioni quantitative riguardo ai rifiuti plastici post-industriali non sono purtroppo disponibili. Riguardo invece ai rifiuti post-consumo, questi vengono gestiti dai comuni e sono ben monitorati in tutta Europa. Nel 2016, in Europa, sono stati raccolti 27.1 Mt di rifiuti plastici post consumo dei quali il 31.1% è stato riciclato, il 41.6% è stato destinato al recupero energetico e il 27.3% è stato smaltito in discarica; per la prima volta la quantità di materiale destinata al riciclaggio è stata superiore a quella destinata alla discarica (PlasticsEurope, 2020). In Italia, nel 2016, sono state raccolte 3.4 Mt di rifiuti plastici post-consumo e rispetto al 2006 c'è stato un aumento del 46 % della frazione destinata al riciclaggio, un aumento del 53 % per quanto riguarda il recupero energetico e una diminuzione del 49 % dello smaltimento in discarica (Figura 1).



Figura 1 Evoluzione della gestione dei rifiuti plastici in Italia dal 2006 al 2016 (<https://www.plasticseurope.org/it>)

Questo elaborato innanzitutto opera la divisione dei rifiuti plastici tra quelli derivanti dalla raccolta differenziata e quelli derivanti da rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE). I RAEE sono in netto aumento: globalmente hanno raggiunto nel 2016 le 44.7 Mt ed è stato stimato che si arrivi a 53.9 Mt entro il 2025. Sebbene i RAEE rappresentino solo il 2% del flusso totale di rifiuti solidi, incarnano il 70% del flusso di rifiuti pericolosi che vengono dismessi in discarica. Diventa così evidente la necessità che questi rifiuti vengano smaltiti adeguatamente e valorizzati in ognuna delle proprie componenti. A tale scopo, nel 2018 sono stati raccolti presso uno stabilimento di raccolta RAEE del Comune di Torino 100 telefoni a fine vita, comprendenti smartphone e cellulari. Questi sono stati smontati manualmente e ne è stato fatto un bilancio di massa suddividendo gli apparecchi nella varie classi di materiali di cui erano composti. Si è notato come la frazione plastica fosse la più abbondante all'interno di questo tipo di dispositivi, rappresentando il media circa il 40% della massa totale dei campioni, in accordo con quanto constatato in letteratura, dove la frazione plastica è attestata al 33% (Fontana et al., 2019). Considerando il valore di mercato delle diverse componenti,

è stato dimostrato che non fosse economicamente vantaggioso separare manualmente le diverse parti per il recupero completo dei materiali; è anche vero però che la frazione plastica è stata considerata come plastica mista di grado piuttosto basso, con quindi un basso valore di mercato e/o destinata a recupero energetico. Lo scopo di questo lavoro di tesi è valutare la possibilità di suddividere la frazione plastica mista derivante da telefoni a fine vita in base ai requisiti delle normative vigenti (Direttiva RoHS e Regolamento REACH) sulla presenza di sostanze pericolose nei materiali da destinare a riciclaggio. In particolare, è stata valutata la suddivisione delle frazioni plastiche dei telefoni a fine vita in base al tenore delle sostanze ritenute pericolose secondo le normative vigenti, mediante la spettrometria in fluorescenza ai raggi X (XRF).

Tabella 1 Sostanze e concentrazioni limite secondo la direttiva RoHS

	Pb	Hg	Cd	Cr (VI)	PBB	PBDE
RoHS	0.1%	0.1%	0.01%	0.1%	0.1%	0.1%

La scelta della tecnologia analitica è legata alla sua natura non distruttiva ed al fatto che essa sia matura e già disponibile in piena scala, e pertanto prontamente applicabile in un impianto di trattamento RAEE. La possibilità di selezionare le frazioni plastiche riciclabili mediante una tecnologia non distruttiva e affidabile potrebbe infatti aumentare il valore di mercato delle plastiche miste derivanti dal trattamento dei RAEE, portando ad essere lo smantellamento manuale una procedura economicamente sostenibile.

Capitolo 2: caratteristiche dei rifiuti plastici

2.1 Le materie plastiche in commercio

I materiali polimerici sono costituiti da macromolecole formate tramite il susseguirsi di unità ripetitive, dette monomeri. Quando tutte le unità ripetitive presenti in una catena polimerica sono dello stesso tipo, il polimero risultante è chiamato omopolimero; se le catene sono invece formate da due o più unità ripetitive differenti, i polimeri vengono detti copolimeri. I polimeri vengono anche classificati secondo la struttura chimica, la struttura molecolare, in base al loro comportamento nei confronti di un gradiente di temperatura o alla cristallinità.

In commercio non sono presenti polimeri puri ma materie plastiche che contengono al loro interno un polimero principale e una certa quantità di additivi, inseriti per migliorare determinate proprietà.

Tra questi si distinguono gli:

- Additivi di prodotto che migliorano alcune caratteristiche del prodotto finale, e sono: stabilizzanti, ritardanti di fiamma, plasticizzanti, coloranti, agenti anti-appannamento e antistatici
- Additivi di processo che rendono più agevole il processo di trasformazione: lubrificanti, agenti nucleanti, agenti espandenti, additivi per il riciclo meccanico

Grazie al loro basso costo, alla facilità di trasformazione, alla versatilità, alla bassa densità e permeabilità, le plastiche sono utilizzate in un'ampia gamma di prodotti. Secondo Eurostat, nel 2016 la produzione di materie plastiche in Europa è stata di 60 M t, nel 2017 è salita a 64.4 M t, rappresentando appena il 18.5% della produzione mondiale (<https://www.plasticseurope.org/it>).

Le principali tipologie di materiali polimerici immessi sul mercato sono (PlasticsEurope, 2020):

- Polietilene PE (che include LDPE, HDPE, LLDPE): 17.5%
- Polipropilene PP: 19.3%
- Polivinilcloruro PVC: 10.2%
- Polistirene PS, EPS: 6.6%
- Polietilentereftalato PET: 7.4%

Il maggior utilizzo di materie plastiche viene fatto nel settore degli imballaggi (39.7%), seguito dal settore delle costruzioni (19.8%), dell'automotive (10.1%) e delle applicazioni elettriche e elettroniche (6.2%). La maggior quantità di imballaggi è utilizzata in ambito domestico (73%), mentre la parte restante è utilizzata come imballaggi per la distribuzione nelle industrie (PlasticsEurope, 2020).

2.2 Classificazione dei rifiuti plastici

Il termine "rifiuto" indica qualunque prodotto o materiale di cui il produttore o detentore si disfa, intende disfarsi o è obbligato a disfarsi" (D.Lgs 152/2006). Tale definizione si applica anche ai rifiuti plastici, per i quali è disponibile una disciplina End of Waste (EoW) (Direttiva 2008/98/CE e Direttiva 2018/851/UE), grazie alla quale in presenza di specifici requisiti, il materiale di scarto sottoposto a trattamento cessa la qualifica di "rifiuto" e acquisisce quella di "materia prima secondaria" (Linee Guida ISPRA per l'applicazione della disciplina end of waste, 2020). Una volta soddisfatti i criteri per l'End of Waste, è possibile sfruttare una terminologia diversa; sono così possibili diverse classificazioni (EoW, 2014):

- Tipologia di polimero: esiste un sistema identificativo basato sulla presenza di simboli posizionati sui materiali plastici riciclabili che identificano la tipologia di polimero.
- Forma fisica e fase di riciclaggio: i rifiuti in input alla fase di riciclaggio possono essere materiali in bulk o imballati che non sono stati sottoposti a nessun processo se non a smistamento. Una volta processati, si possono ottenere fiocchi, agglomerati o pellets.
- Origine: distinzione tra i rifiuti derivanti dagli scarti di lavorazione interni all'industria o derivanti da un post-consumo. Le maggiori fonti di rifiuti plastici post-consumo sono i rifiuti solidi urbani (RSU), i rifiuti da costruzioni e demolizioni (C&D), i rifiuti da veicoli a fine vita (ELV) e i rifiuti provenienti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).

Le principali famiglie di materiali polimerici presenti nei rifiuti plastici sono anche quelle di maggior consumo.

Le normative vigenti stabiliscono le principali caratteristiche chimiche e fisiche delle materie plastiche riciclate, compresi colore, contenuto di particelle fini, durezza, resistenza all'impatto; stabiliscono inoltre i metodi per la determinazione di queste proprietà. In ogni caso, la presenza di impurità o di contaminanti non è presente in alcuni degli standard, ma determina il grado di purezza e quindi il valore di mercato del materiale riciclato.

2.3 La gestione dei rifiuti plastici

Si hanno diverse possibilità per il trattamento dei rifiuti plastici: lo smaltimento, inteso come smaltimento in discarica o incenerimento senza recupero di energia, e il recupero, riciclaggio e incenerimento con recupero di energia. Nel 2016 sono state raccolte 27.1 M t di rifiuti plastici, di cui circa 8.4 M t sono state destinate al riciclo (<https://www.plasticseurope.org/it>). Di tutta la mole di rifiuti destinati al riciclaggio, solo una parte verrà re-immessa sul mercato come materia prima

seconda, in quanto nessun impianto avrà una resa del 100%. La resa sarà comunque alta per impianti che trattano materiali plastici asciutti e omogenei, ma sarà molto bassa (fino al 50%) in impianti alimentati da imballaggi separati da fonti post consumo di poliolefine o in flussi omogenei molto contaminati come film da agricoltura. Su queste basi, la quantità annuale di plastica riciclata pronta per la conversione si può stimare tra le 3.5 e le 5 Mt. La plastica riciclata potrà essere usata per formare interamente un nuovo prodotto o potrà essere usata in combinazione con materiale vergine.

Una delle classificazioni dei materiali polimerici riguarda il loro comportamento nei confronti della variazione di temperatura; si distingue tra polimeri termoplastici, i quali, se riscaldati, rammolliscono fino a fusione secondo un meccanismo completamente reversibile, e termoindurenti, i quali, al riscaldamento, non subiscono alcun rammollimento, ma a una temperatura sufficientemente elevata i legami trasversali che li caratterizzano si spezzano, facendo sì che il polimero degradi. I polimeri termoplastici maggiormente presenti sul mercato sono quelli elencati in precedenza, cioè PE, PP, PVC, PS, PET ma anche ABS, policarbonato PC, poli-metil-metacrilato PMMA, e molti altri. Tra i principali polimeri termoindurenti si hanno i poliuretani PU, i poliesteri insaturi, le resine melamminiche, epossidiche, fenoliche e acriliche e i siliconi.

È evidente che le due classi di materiali dovranno essere trattate in modi differenti anche nei confronti dei processi di riciclaggio. Il riciclaggio dei polimeri termoindurenti, dal momento che non possono essere fusi e ri-trasformati, prevede tre strade possibili: l'incenerimento con recupero energetico, la pirolisi con la produzione di prodotti combustibili liquidi e la macinazione fine, in modo da poter essere utilizzati come filler in termoplastici fusi e in monomeri da reticolare. I polimeri termoplastici invece, sono in grado di sopportare cicli di riscaldamento e formatura, il che li rende gli unici candidati per il riciclo meccanico, oltre a poter essere sottoposti a riciclo chimico e

recupero energetico. In questo caso possono però insorgere importanti fenomeni degradativi dovuti all'effetto combinato dell'aumento di temperatura e della presenza di ossigeno a meno che non si adottino le giuste precauzioni (Eriksen & Astrup, 2019).

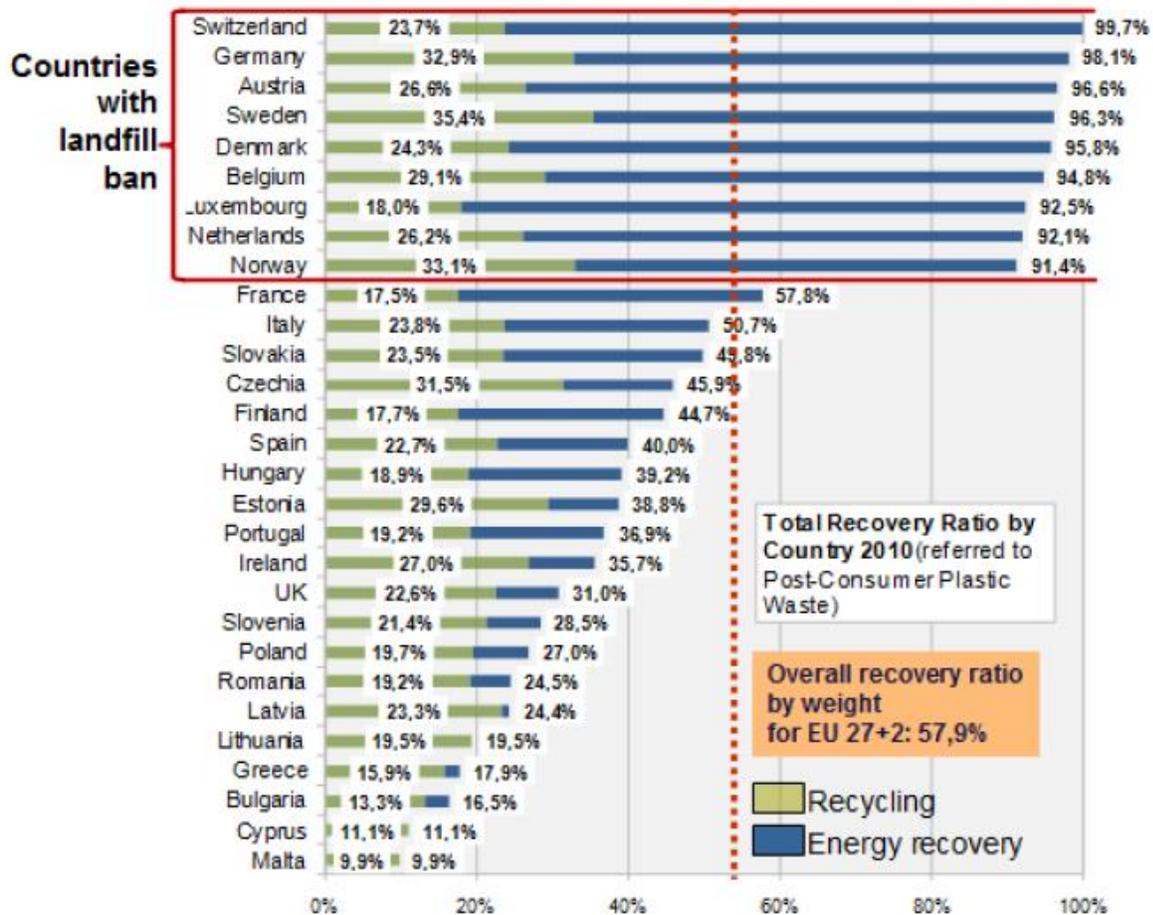


Figura 2 La gestione dei rifiuti plastici in Europa nel 2008: tassi di riciclo e di recupero energetico (https://ec.europa.eu/info/index_it)

I Paesi che presentano un maggior tasso di recupero di materiale sono anche quelli che sfruttano più intensamente il recupero energetico (EoW,2014) (Figura 2). In molti altri Paesi però,

l'incenerimento dei rifiuti plastici, anche con recupero energetico, non è sempre visto come una soluzione adatta alla loro gestione. In molti stati membri dell'UE sono state infatti presentate molte iniziative a favore della riduzione della quantità di rifiuti plastici destinati al recupero energetico e per incentivare l'aumento della frazione destinata al riciclaggio.

Il maggior contributo alla generazione totale di rifiuti plastici è dato dagli imballaggi, che però è anche la tipologia che presenta il maggior tasso di riciclaggio (Figura 3). I rifiuti plastici provenienti da fonti diverse esistono in minori quantità, ma hanno anche tassi di riciclaggio più bassi, in particolare i settori ELV e RAEE sono quelli che presentano tassi di riciclaggio più bassi.

Sector	Plastic waste generated (kt)	Plastic waste mech. recycled (kt)	Recycling vs. Generation (%)
Packaging ²²	15 379	4 951	32
C&D	1 365	273	20
ELV	1 270	133	10
Agricultural	1 275	293	23
WEEE	1 183	137	12
Other	4 241	100	2
TOTAL	24 713	5 886	24

Figura 3 Quantificazione della plastica post consumo in diversi settori nel 2010 (https://ec.europa.eu/info/index_it)

All'interno della massa degli RSU, si ha un'importante percentuale di rifiuti plastici. In questo caso però le plastiche sono miste e miscelate con altri tipi di rifiuti. Una parte consistente di plastiche da RSU è costituita da imballaggi, ma anche da oggetti di uso domestico (ad es. giocattoli, articoli sportivi, ecc.) o piccole apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) non smaltite nel modo corretto, all'interno dei centri di raccolta RAEE.

2.4 I rifiuti plastici da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche

È stato stimato che nel 2015, la totalità dei RAEE raggiungesse le 41.8 M t in tutto il mondo, per arrivare approssimativamente alle 50 M t nel 2018 (Kumar et al., 2017). La crescita stimata del 3-5% annua è circa tre volte superiore a quella di qualunque altro flusso di rifiuti. Le quantità di RAEE raccolti nel mondo sono rappresentate da diverse categorie di prodotti (Tabella 2), tra le quali le più abbondanti sono i grandi e i piccoli elettrodomestici.

Tabella 2 Quantità dei diversi RAEE raccolti nel 2018 (Kumar et al., 2017)

Categorie	Quantità (Mt)
Apparecchiature per lo scambio termico	7.0
Schermi e monitor	6.3
Lampade	1.0
Grandi elettrodomestici	11.8
Piccoli elettrodomestici	12.8
Piccole apparecchiature per telecomunicazioni	3.0

Le piccole apparecchiature per telecomunicazioni costituiscono in massa circa il 7% del totale, tuttavia risultano estremamente diffuse tra la popolazione. Con l'avanzamento della tecnologia gli smartphone sono diventati indispensabili alla vita di tutti i giorni. Si stima che nel 2020 il 37 % della popolazione mondiale possiederà uno smartphone (Zhang et al., 2019). Generalmente questi dispositivi hanno una vita utile inferiore a quella di altre apparecchiature elettroniche come computer e televisori, e quindi rientreranno prima nella categoria di RAEE. Quando non vengono riciclati, generalmente vengono dismessi in discarica. Dal momento che la frazione plastica che li costituisce rappresenta circa il 35% del peso totale sarà necessario che venga recuperata e valorizzata al meglio delle possibilità.

Si è giunti alla conclusione che i RAEE vengano principalmente prodotti nelle regioni a maggior sviluppo economico, come evidenziato in Tabella 3; questo è dovuto alla maggior disponibilità di risorse pro capite.

Tabella 3 RAEE raccolti nel 2018 suddivisi per continente (Kumar et al., 2017)

Continenti	Quantità (Mt)	Quantità (kg/abitante)
Africa	1.9	1.7
America (Nord e Sud)	11.7	12.2
Asia	16.0	3.7
Europa	11.6	15.6
Oceania (Australia)	0.6	15.2

Le classi di polimeri predominanti nell'ambito dei RAEE sono PP, PS, PC e ABS. La Tabella 3 presenta la diversa composizione polimerica per alcune tipologie di Apparecchiature Elettriche e Elettroniche (AEE). I piccoli elettrodomestici possono essere costituiti da anche sei plastiche diverse; questa complessità è giustificata dalle diverse proprietà richieste alle diverse parti degli AEE: per esempio la carcassa esterna deve resistere all'abrasione, alcune parti devono resistere alle alte temperature, altre devono essere flessibili o con caratteristiche di ritardo alla fiamma. Anche in questo settore il PE rimane il polimero più recuperato, ma anche i volumi dei rifiuti derivanti da polimeri tecnici quali ABS, PA e PU stanno aumentando rapidamente.

Tabella 4 Tipica composizione polimerica per alcune classi di AEE (ITPS,2007)

Applicazioni	Tipi di plastica
Componenti interna lavatrici e lavastoviglie; case di piccoli elettrodomestici	PP
Componenti interne di frigoriferi	PS (HIPS)
Case e cover di telefoni, forni a microonde, schermi piatti	ABS
Carcasse di TV, monitor di computer e asciugacapelli	PPO (blend HIPS/PPE)
Carcasse di apparecchiature tecnologiche e illuminazione	PC
Componenti di motori elettrici, circuiti, sensori,trasformatori; case di tostapane e ferri da stiro	PET (PBT)
Isolamento di frigoriferi e lavatrici	PU (schiuma)
Lampade, illuminazione, piccoli display	PMMA
Orologi, relays, parti di trasformatori, connettori, basi di motori	PA
Ruote dentate, pignoni	POM
Copertura cavi, sigillanti per ante di frigoriferi	PVC
Isolamento cavi	PE
Afferraggi e solette di ferri da stiro e bottoni di piani cottura	polimeri UP
Schede a circuito stampato	polimeri EP

Il flusso di RAEE viene suddiviso in Italia in cinque diversi raggruppamenti:

- R1 freddo e clima: frigoriferi, condizionatori, congelatori, ecc.
- R2 grandi bianchi: lavatrici, lavastoviglie, forni, ecc.
- R3 tv e monitor: televisori e a tubo catodico, LCD o al plasma, ecc.
- R4 piccoli elettrodomestici: computer e apparecchiature informatiche, telefoni, pannelli fotovoltaici, ecc.
- R5 sorgenti luminose: lampadine a basso consumo, a LED, al neon, fluorescenti, ecc.

Nel 2018 sono state raccolte in Italia 310,610 t di RAEE, ovvero il 4.84% in più rispetto al 2017 (Centro di coordinamento RAEE, 2018). Le quantità relative ai singoli raggruppamenti sono indicate nella figura sottostante:

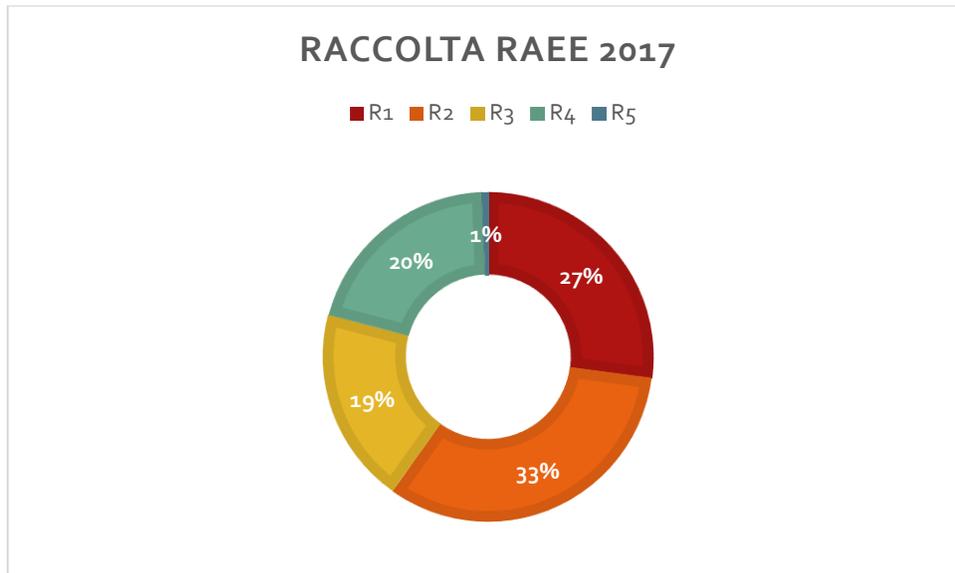


Figura 4 Quantità relative delle diverse classi di RAEE raccolte nel 2017 (CDC RAEE, 2018)

È facile in questo modo calcolare in linea di massima quale sarà la composizione attesa delle plastiche derivanti da RAEE. All'interno delle varie categorie ci si potrà aspettare una presenza predominante delle seguenti classi di materie plastiche (CDC RAEE, 2018):

- R1: PS, PU (foam), PVC, PE
- R2: PP, PVC, PE
- R3: ABS, PPO, PET, PVC, PE
- R4: PP, ABS, PPO, PET, PA, PVC, POM, PE
- R5: PC, PET, PMMA, PA, PVC, PE

Capitolo 3: quadro normativo

3.1 Normative riguardo alla gestione dei rifiuti plastici

Le norme sul riciclo a livello europeo sono date dalle Direttive Quadro, un insieme di linee guida per la gestione integrata dei rifiuti, ovvero la divisione degli oneri legati ai rifiuti tra i produttori, le amministrazioni pubbliche e i privati cittadini. Queste direttive europee sono la n. 91/156 sui rifiuti in generale, la n. 91/689 sui rifiuti pericolosi e la n. 94/62 sugli imballaggi.

In Italia la gestione dei rifiuti venne presa in considerazione per la prima volta nel Decreto Legislativo Ronchi del 5 febbraio 1997 n.22 e successivamente dal Testo Unico Ambiente del 3 aprile 2006, "Norme in materia ambientale" e dal Dlgs 152/2016 e successive integrazioni e modifiche, attualmente vigente. Le linee guida sulla gestione integrata dei rifiuti prevedono la prevenzione nella produzione di rifiuti, la priorità nei confronti del riutilizzo, riciclaggio e recupero di materia ed energia, la limitazione del flusso di rifiuti destinati allo smaltimento con una progressiva eliminazione della discarica. Il Decreto Ronchi sanciva il recepimento in Italia delle Direttive CEE sui rifiuti e definiva:

- **Competenze** dei vari organi statali, ovvero il ruolo dello Stato, delle regioni, delle province e dei comuni nella gestione dei rifiuti.
- **Oneri**: quelli relativi alle attività di smaltimento sono a carico del detentore o del produttore di rifiuti, il quale è tenuto alla compilazione di un registro di carico e scarico. A seguito del Decreto, è stato aggiornato il Catasto dei rifiuti, conservato presso l'ANPA e presso l'ARPA.
- **Classificazione** dei rifiuti: viene condotta secondo l'origine o provenienza del rifiuto (urbani o speciali) o sulla base della composizione (pericolosi o non pericolosi).
- **Terminologia** e definizioni riguardanti il concetto di rifiuto, gestione, raccolta differenziata, smaltimento, ecc.

Il Decreto Ronchi ha portato alla formazione del Conai, (*Consorzio Nazionale Imballaggi*) che viene suddiviso in sei consorzi di filiera, uno per ogni materiale con cui vengono prodotti imballaggi; il consorzio che si occupa degli imballaggi plastici è il Corepla. Gli obiettivi del Decreto Ronchi riguardavano due principi fondamentali per il riciclaggio:

- Il principio della responsabilità estesa del produttore, ovvero il principio secondo cui chi inquina paga.
- Il principio della responsabilità condivisa che vede la cooperazione tra tutti gli operatori economici interessati alla gestione dei rifiuti, pubblici e privati.

Riguardo il riciclo di materiali polimerici è stato emanato il Decreto Ministeriale 5.02.1998 n.22 (aggiornato al Decreto 5.04.2006 n.186) il quale individua le categorie di rifiuto non pericolosi che possono essere sottoposti alle procedure di riciclaggio, regola il riciclo delle materie plastiche e stabilisce che i rifiuti plastici possono diventare “materie prime secondarie” se il processo di riciclo segue le Norme UNI 10667.

3.1.1 Ciclo economico dei rifiuti plastici

Il percorso che segue il flusso economico relativo alla gestione dei rifiuti da materie plastiche segue lo schema illustrato in Figura 5 (Conai, 2017) I produttori di imballaggi sono tenuti a versare al CONAI un corrispettivo, denominato CAC (*Contributo Ambientale Conai*) per ogni tonnellata di materia plastica che utilizzano, secondo una precisa classificazione dell’imballaggio prodotto. Il CAC viene versato direttamente al Conai, il quale lo destina ai vari consorzi di filiera. I diversi consorzi, tra i quali il Corepla, versano un corrispettivo ai Comuni affinché possano organizzare e gestire la raccolta differenziata secondo gli accordi ANCI-Conai precedentemente stipulati. I rifiuti raccolti dal Corepla sono destinati a centri di conferimento e compattazione, successivamente inviati a centri di selezione e stoccaggio e infine inviati al recupero energetico o al riciclo. Per ognuno di questi

passaggi, viene versato dal consorzio di filiera un corrispettivo prelevato dal CAC per ogni tonnellata di materiale trattato; una volta però ottenuta la materia prima seconda, questa verrà venduta alle aziende che si occuperanno di trasformarla attraverso aste telematiche.

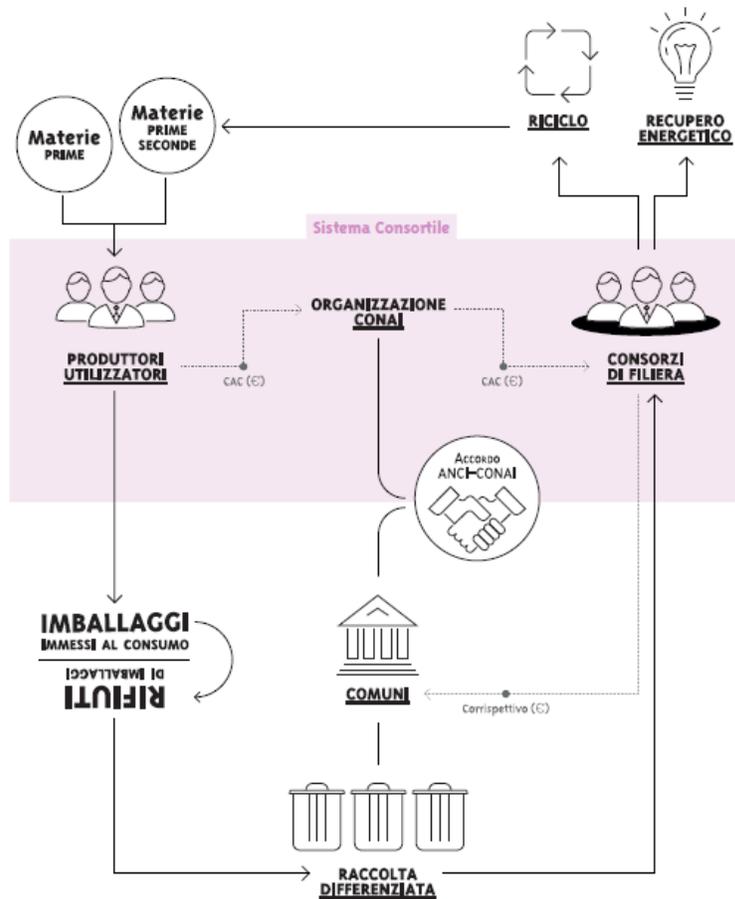


Figura 5 Schema esemplificativo del ciclo economico legato ai rifiuti plastici post-consumo (Conai, 2017)

3.2 Normative riguardo alla gestione dei RAEE

3.2.1 Direttiva 2012/19/CE

Gli obiettivi della politica ambientale dell'Unione Europea sono la salvaguardia e il miglioramento della qualità dell'ambiente, la protezione della salute umana e l'uso accorto delle risorse naturali. Questa politica è basata sul principio dell'azione preventiva, su quello della correzione del danno ambientale e sul principio «chi inquina paga». Il programma menziona i RAEE come uno dei settori da regolare in relazione ai principi di prevenzione, recupero e smaltimento sicuro dei rifiuti.

La direttiva 2012/19/CE integra la normativa dell'Unione in materia di gestione dei rifiuti, come la direttiva 2008/98/CE del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti. Essa fa riferimento alle definizioni utilizzate in detta direttiva, comprese le definizioni di rifiuto e di operazioni generali di gestione dei rifiuti. La direttiva 2009/125/CE istituisce un quadro per l'elaborazione e l'adozione di requisiti per la progettazione ecocompatibile dei prodotti connessi all'energia e che potrebbero rientrare anche nell'ambito di applicazione della presente direttiva. Ai sensi della direttiva 2002/95/CE del 27 gennaio 2003 sulla restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, le sostanze vietate necessitano di essere sostituite in tutte le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) che rientrano nel suo ambito di applicazione. Sebbene la direttiva 2002/95/CE abbia contribuito in modo efficace a ridurre la presenza di sostanze pericolose contenute nelle AEE, sostanze pericolose quali il mercurio, il cadmio, il piombo, il cromo esavalente, i difenili poli clorurati (PCB) e le sostanze che riducono lo strato di ozono saranno presenti nei RAEE ancora per molti anni. La presenza di componenti pericolose nelle AEE solleva seri problemi nella fase di gestione dei rifiuti e i RAEE non sono sufficientemente riciclati; il mancato riciclaggio causa la perdita di risorse preziose.

La direttiva 2012/19/CE è intesa a contribuire alla produzione e al consumo sostenibili tramite la prevenzione della produzione di RAEE e attraverso il loro riutilizzo, riciclaggio e altre forme di recupero, in modo da ridurre il volume dei rifiuti da smaltire e contribuire al recupero di materie prime secondarie di valore.

La raccolta differenziata è una condizione preliminare per garantire il trattamento specifico e il riciclaggio dei RAEE ed è necessaria per raggiungere il livello stabilito di protezione della salute umana e dell'ambiente. I consumatori devono contribuire attivamente al successo di questa raccolta e devono essere incoraggiati a rendere i RAEE. A tal fine è opportuno creare idonee strutture per la restituzione dei RAEE, compresi punti pubblici di raccolta, dove i nuclei domestici possano restituire gratuitamente i loro rifiuti. Al fine di raggiungere il livello stabilito di protezione e gli obiettivi ambientali armonizzati nell'Unione, gli Stati membri dovrebbero adottare misure appropriate al fine di ridurre al minimo lo smaltimento dei RAEE come rifiuti solidi urbani e raggiungere un elevato livello di raccolta differenziata dei RAEE. La definizione di ambiziosi tassi di raccolta dovrebbe basarsi sul volume di RAEE prodotto, tenendo in debita considerazione i differenti cicli di vita dei prodotti negli Stati membri, dei mercati non ancora saturi e delle AEE con lunghi cicli di utilizzazione. Pertanto, nel prossimo futuro dovrebbe essere elaborata una metodologia per calcolare i tassi di raccolta dei RAEE prodotti. Secondo le attuali stime un tasso di raccolta di RAEE prodotti dell'85 % è globalmente equivalente a un tasso di raccolta del 65 % del peso medio di AEE immesse nel mercato nei tre anni precedenti (CDC RAEE, 2018). Sulla base di questi calcoli, si impone che dal 2016 il tasso minimo di raccolta debba essere pari al 45 % calcolato sulla base del peso totale di RAEE raccolti in un dato anno dallo Stato membro interessato ed espresso come percentuale del peso medio delle AEE immesse sul mercato in detto Stato membro nei tre anni precedenti. Gli Stati membri provvedono a che il volume di RAEE raccolti aumenti gradualmente nel periodo dal 2016 al

2019, fino al raggiungimento del tasso di raccolta. Dal 2019 il tasso minimo di raccolta da conseguire ogni anno è pari al 65 % del peso medio delle AEE immesse sul mercato nello Stato membro interessato nei tre anni precedenti o, in alternativa, all'85 % del peso dei RAEE prodotti nel territorio di tale Stato membro. L'evoluzione storica degli obiettivi per la raccolta dei RAEE in UE sono schematizzati in Tabella 4.

Tabella 3 Obiettivi posti dall'Unione Europea sulla raccolta dei RAEE

Anno	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Target di riciclo	4 kg/abitante o media kg/abitante raccolti nei tre anni precedenti				(media dei tre anni precedenti)			mercato o 85% RAEE generati	

È importante notare come sia precisato che alcune componenti e sostanze nel flusso dei RAEE debbano essere rimossi preventivamente al trattamento. Esempi di questi elementi sono: condensatori contenenti PCB, componenti contenenti mercurio, pile, circuiti stampati, rifiuti di amianto, tubi catodici, componenti contenenti sostanze radioattive, schermi a cristalli liquidi e plastica contenente ritardanti di fiamma bromurati. Il simbolo che indica la raccolta differenziata delle AEE è un contenitore di spazzatura mobile barrato (Figura 6). Il simbolo è stampato in modo visibile, leggibile e indelebile.



Figura 6 Simbolo per la marcatura delle AEE

3.2.2 Normativa Italiana

Le direttive europee sono state recepite in Italia dapprima dal Decreto Legislativo 151 del 25 novembre 2005, oggi sostituito dal Decreto Legislativo n. 49 del 14 marzo 2014. Esse definiscono il principio della *Responsabilità Estesa del Produttore (EPR, extended producer responsibility)* riguardo alla gestione dei RAEE. L'EPR sancisce la riduzione degli impatti ambientali negativi derivanti dalla progettazione e dalla produzione delle AEE e dalla gestione dei rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche, RAEE con i relativi obiettivi di raccolta, riciclaggio e recupero. Il finanziamento dei costi di gestione dei RAEE domestici può avvenire attraverso l'applicazione dell'eco-contributo, ossia un sovra-prezzo applicato alla vendita di nuovi prodotti, evidenziato in fattura, che racchiude le spese sostenute per il trattamento, recupero e smaltimento di questa categoria. La normativa sopra menzionata definisce:

Produttore di AEE è la persona fisica o giuridica che fabbrica, rivenda e immetta AEE sul mercato nazionale. I produttori adempiono ai propri obblighi derivanti dalle disposizioni del decreto mediante sistemi di gestione individuali o collettivi. I cittadini hanno un ruolo importante all'interno di questa normativa, sono infatti tenuti a:

- Separare i RAEE dagli altri rifiuti
- Non togliere e/o smontare parte delle apparecchiature e non manometterle;
- Conferire questi rifiuti alla distribuzione o in alternativa, al Centro comunale di raccolta o al servizio su chiamata attivato dal Comune.

I distributori di AEE sono obbligati a ritirare gratuitamente un RAEE domestico del quale l'utente/cliente intende disfarsi, nel momento in cui viene consegnata un'apparecchiatura nuova, a condizione che questa sia di tipo equivalente e la vecchia abbia svolto le stesse funzioni della nuova

apparecchiatura fornita. I distributori hanno facoltà di provvedere ad organizzare luoghi di raggruppamento anche tramite un soggetto terzo e/o scegliere l'opzione del ritiro da parte dei Sistemi Collettivi.

Il luogo di raggruppamento diverso dal punto vendita, anche più di uno, può consistere in un magazzino, un deposito, locali di proprietà di un privato o locali di un centro logistico gestito anche da terzi e deve essere idoneo, non accessibile da parte di estranei e pavimentato. I RAEE devono essere protetti da pioggia e vento, con mezzi di copertura anche mobili; devono essere prese tutte le precauzioni necessarie per mantenerli integri, evitare il deterioramento e impedire la fuoriuscita di sostanze pericolose.

Il trasporto dei RAEE in modalità semplificata, effettuato direttamente dal distributore o da un trasportatore incaricato. Devono essere registrati i mezzi impiegati con il rispettivo limite di capacità, compilato il documento di trasporto con la descrizione del tragitto compiuto. Compete al distributore l'obbligo di informare i consumatori della gratuità del ritiro del RAEE al momento della fornitura di una AEE nuova.

L'Albo Nazionale Gestori Ambientali è stato istituito dal D.lgs. 152/2006. È costituito presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare ed è articolato in un Comitato Nazionale e in Sezioni regionali e provinciali.

Le diverse modalità di gestione dei RAEE: è possibile che il cliente consegni il RAEE direttamente al punto vendita del distributore, può avvenire un ritiro dei RAEE dal cliente al punto vendita o a un deposito o dal punto vendita a un ulteriore sito di stoccaggio o può avvenire un trasporto dal cliente/deposito preliminare ad un centro comunale di raccolta.

Vi è una gestione semplificata introdotta dal DM. 8 marzo 2010, n. 65, riguardo il cosiddetto “uno contro uno” obbligatorio dal 18 giugno 2010, ma anche al ritiro “dell’uno contro zero”, modalità semplificata introdotta dal DM 121 del 31 maggio 2016, che significa che non sarà necessario l’acquisto di un’apparecchiatura equivalente perché venga effettuato il ritiro di quella obsoleta.

3.2.3 I sistemi collettivi e il Centro di Coordinamento RAEE

I RAEE domestici sono in genere conferiti a un Centro di Raccolta comunale o a un Centro di Raccolta privato, mentre quelli professionali sono destinati agli impianti di trattamento autorizzati indicati dal produttore (o dal Sistema Collettivo di riferimento). L’art. 10 del D.lgs. 49/2014 prevede che “I produttori che non adempiono ai propri obblighi mediante un sistema individuale devono aderire ad un Sistema Collettivo”.

Il Centro di Coordinamento RAEE (CdC RAEE) è l’organismo centrale che si occupa di ottimizzare la raccolta, il ritiro e la gestione dei RAEE nel territorio italiano, coordina tutte le attività attraverso la gestione di una banca dati a cui devono iscriversi tutti gli impianti di trattamento dei suddetti rifiuti. Il CdC RAEE è gestito e governato dai Sistemi Collettivi sotto la supervisione del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e del Ministero dello Sviluppo Economico (https://www.cd craee.it/GetHome.pub_do). I Sistemi Collettivi dei produttori di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (AEE) che operano sul territorio hanno l’obbligo di iscrizione al Centro di Coordinamento RAEE, mentre i Sistemi Individuali e Collettivi di gestione dei RAEE professionali non hanno obbligo di iscrizione. Oltre a operare, in modo omogeneo, su tutto il territorio nazionale, il CdC RAEE agisce al fine di incrementare la raccolta di questa tipologia di rifiuti da parte dei Comuni italiani e di conseguire i nuovi obiettivi di raccolta europei a salvaguardia, tutela e miglioramento della qualità dell’ambiente e della salute umana.

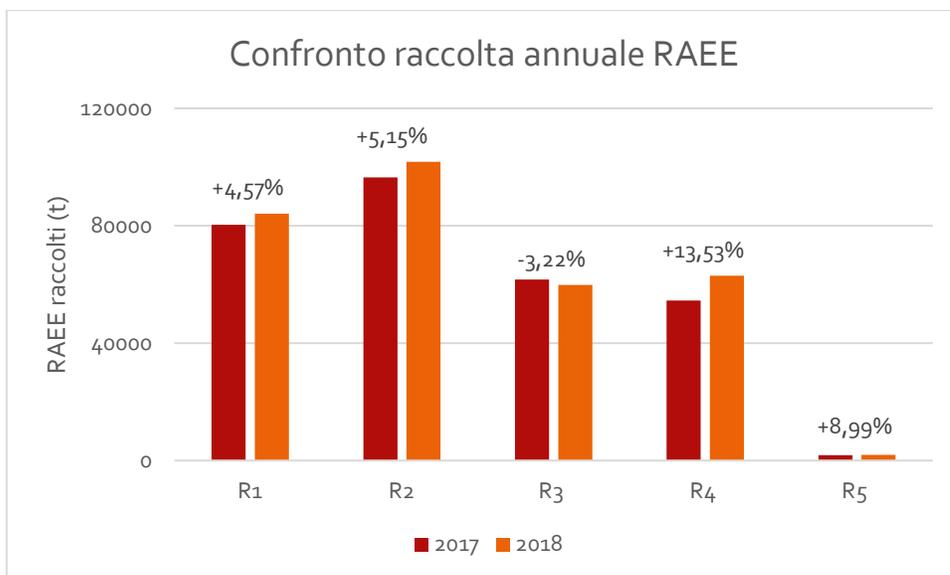


Figura 7 Confronto riguardante i tassi di raccolta per diverse classi di RAEE nel 2017 e 2018 (CdC RAEE, 2018)

Negli anni la raccolta dei RAEE è andata aumentando (Figura 7), specialmente per quanto riguarda le classi R1 e R2, ovvero gli apparecchi per il freddo e i grandi bianchi; si è avuto un aumento della raccolta anche nel settore R4, i piccoli elettrodomestici, e nel settore R5 - sorgenti luminose, mentre si nota un decremento nella raccolta per la classe R3 - TV e monitor. Il Centro di Coordinamento RAEE evidenzia inoltre come le regioni del Nord e Centro Italia presentino i tassi di raccolta maggiori, con ai primi posti Trentino-Alto-Adige e Valle D'Aosta, rispettivamente 7.37 e 10.50 kg/abitante, mentre il Sud Italia e le isole non presentano tassi di raccolta significativi, che vanno da 4.36 fino a 2.89 kg/abitane. I dati però fanno pensare che ci si stia muovendo verso tassi di raccolta sempre maggiori: la regione Liguria è quella che ha visto l'aumento maggiore nel tasso di raccolta RAEE (+11.49%) rispetto al 2017. Solo tre regioni hanno visto una diminuzione nella raccolta: Umbria (-0.61%), Piemonte (-4.97%) e Molise (-9.27%) (CDC RAEE, 2018).

3.3 I ritardanti di fiamma e i composti bromurati

È necessario capire quali siano le restrizioni vigenti riguardo l'uso degli additivi, in particolare dei ritardanti di fiamma (FR), all'interno delle materie plastiche per due aspetti:

- Quali composti o elementi sono presenti all'interno del flusso di rifiuti plastici?
- A quali vincoli qualitativi è necessario che sottostiano le materie prime seconde per poter essere re-immesse sul mercato?

3.3.1 Ritardanti di Fiamma

Tra gli additivi più frequenti all'interno dei materiali polimerici si trovano i ritardanti di fiamma, il cui compito è interrompere il ciclo autoalimentato di combustione, attraverso la riduzione della velocità dei processi chimici e/o fisici dei vari stadi, oppure attraverso la riduzione della velocità di trasferimento del calore al polimero al di sotto del valore minimo richiesto per l'autoalimentazione della combustione. I ritardanti di fiamma possono svolgere il loro ruolo solo quando il calore totale coinvolto nel ciclo di combustione è limitato, come nelle fasi iniziali di un incendio. Sono inseriti in tutti i prodotti che sono esposti a oppure contengono fonti di combustione, tra cui le apparecchiature elettriche ed elettroniche (Yang et al., 2013).

Le strutture chimiche con proprietà ritardanti di fiamma possono essere introdotte mediante modificazione chimica o copolimerizzazione, come nel caso dei termoindurenti e tessuti, o possono essere introdotte per mezzo di additivi; è questo il caso dei polimeri termoplastici. Nel secondo caso l'approccio è più flessibile; c'è però l'inconveniente della bassa compatibilità con il polimero con conseguente migrazione ed eliminazione dalla matrice. Il ritardante si attiva reagendo

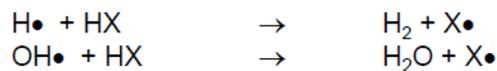
chimicamente e il polimero può subire o meno trasformazioni chimiche o fisiche. Le diverse categorie di FR sono:

- Idrossidi inorganici
- Sistemi basati su composti alogenati (sistemi sinergici alogeno-metallo)
- Composti fosforati
- Sistemi a comportamento intumescente
- Nanocompositi

Quale tipo di FR venga scelto per una data applicazione dipende da numerosi parametri, quali il tipo di polimero, la chimica di decomposizione del polimero e del FR, le condizioni di rischio e da altri parametri quali i costi, il tipo di processo, il colore, la stabilità ambientale e, con sempre maggior rilevanza, dalla riciclabilità a fine vita e dalla sostenibilità.

3.3.2 Sistemi FR basati su composti alogenati

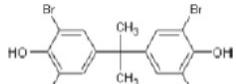
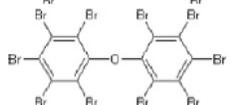
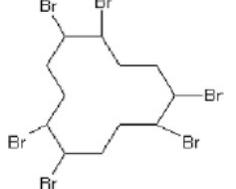
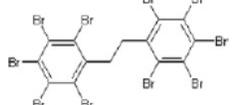
Essi sono basati su molecole alifatiche o aromatiche, contenenti Br o Cl. Si inseriscono alogeni perché hanno una reazione privilegiata in fase gas per spegnere i radicali meno stabili generati durante i processi di combustione. Il loro comportamento è basato sul principio di "avvelenamento della fiamma": i composti alogenati si decompongono, entrano in fase gas e formano un acido alogenidrico che inibisce il processo radicalico in quanto, in presenza di un radicale idrogeno, questo andrà a strappare un H da HX.



Se viene mandato in fase gas l'acido quando la fiamma non è ancora molto sviluppato, il radicale sceglie di strappare un H da HX piuttosto che da una catena polimerica. I radicali alogenilici sono più reattivi delle catene macromolecolari con cui sono a contatto; da queste strappano un H dalla catena e si ri-genera HX, che andrà a inibire un altro radicale H. L'acido deve però formarsi nel momento opportuno, ovvero a una temperatura di pericolo, e prima che il polimero si decomponga. L'acido alogenidrico ha un effetto catalitico e prevede una sua continua rigenerazione, facendo sì che si abbiano elevate efficienze anche con basse quantità di additivo.

L'uso di ritardanti di fiamma diventa quindi fondamentale nella produzione di AEE per assicurarne la sicurezza (Yang et al., 2013). Sono presenti sul mercato 175 diversi tipi di FR (Tabella 5), di cui il 27% sono composti alogenati. Le plastiche che contengono FR alogenati sono circa il 41%, ovvero 186000 t, di tutte le plastiche da AEE ritardate alla fiamma. Tra tutti questi, i composti bromurati sono quelli di più largo impiego; si pensi che il TBBPA da solo occupa il 50% del mercato. Tutti questi BFR sono persistenti e bioaccumulabili, con conseguente contaminazione della catena alimentare, incluso il latte materno, ed effetti negativi sulla salute umana.

Tabella 4 Esempi di FR bromurati comuni (X. Yang, 2013)

Brominated flame retardants	Chemical structures	Bromine percentage (%)
Tetrabromobisphenol- A (TBBPA)		58.5
Decabromodiphenyl oxide (DDO)		83
1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclodecane (HBCD)		74.71
Decabromodiphenyl ethane (DDE)		82.3

Alcuni studi (Yang et al., 2013) hanno dimostrato una netta correlazione tra l'esposizione ai PBDEs e un abbassamento dell'ormone TSH durante la gravidanza, con implicazioni sulla salute della madre e sullo sviluppo del feto; altre ricerche hanno portato a rilevare effetti negativi, sia sulla salute animale che su quella umana (Tabella 6).

Tabella 5 Rischi per la salute legati a articolari FR bromurati (Yang et al., 2013)

BFRs	Health risks
PBDEs	Cryptorchidism
PBDEs	OHCs present in the serum of pregnant women would transfer over the placenta to the infants
PBDEs	Diabetes
PBDEs	Highest exposure individual scored five less IQ points
TBBPA	Current use of TBBPA may be a matter of concern for human health
TBBPA	Affected three different proteins involved in important processes of neonatal brain development
HBCD	HBCD may disrupt TH-mediated brain development
HBCD	HBCD can potentially impact the thyroid system of fish

Questi sono i motivi per i quali dal 2004 sono stati proibiti dalla Comunità Europea numerosi BFR. In ogni caso, tali composti possono ancora essere riscontrati nel flusso dei rifiuti. Al giorno d'oggi, per evitare problemi ambientali, i convertitori / riciclatori spesso separano le materie plastiche dal flusso

di rifiuti principale. Di conseguenza, i rifiuti plastici vengono inceneriti con/senza recupero di energia o smaltiti in discarica, andando così ad aumentare gli effetti negativi prodotti sull'ambiente.

3.4 Ruolo dell'Antimonio nelle plastiche e come CRM

L'Antimonio (Sb) viene utilizzato sotto forma di ossido in sinergia con i composti bromurati per aumentarne l'efficienza come ritardanti di fiamma (Alassali, Abis, et al., 2019). Anche l'utilizzo di Sb è stato regolamentato per questioni ambientali dal momento che è sia un elemento pericoloso per la salute umana ed animale, che una materia prima critica o critical raw material (Eu Commission , 2019).

3.4.1 Sistemi sinergici FR alogeno-metallo

Per aumentare l'efficienza dei ritardanti di fiamma basati su composti alogenati, è possibile sfruttare un effetto sinergico tramite l'inserimento di un ossido metallico, solitamente di Sb o di Bs. Se viene inserito triossido di Sb, una volta che si sia formato HX, questo può reagire dando un tri-alogenuro di metallo, il quale è in grado di agire come HX catturando in fase gas i radicali H con più possibilità di azione (Figura 8).

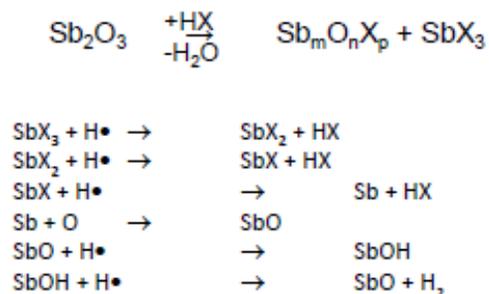


Figura 8 Meccanismo di reazione riguardante l'effetto sinergico del triossido di Antimonio con FR alogenati

Al termine del processo si forma SbO che blocca i radicali H e si rigenera. Per inserire il triossido di metallo all'interno della matrice polimerica, è necessario inserire un precursore stabile durante i processi di lavorazione ma che sarà in grado di decomporre al momento opportuno. Attraverso l'inserimento di ossidi metallici è possibile aumentare in modo considerevole l'efficienza dei composti alogenati.

3.4.2 Ruolo dell'Antimonio all'interno degli AEE

L'Antimonio è utilizzato all'interno delle plastiche, nei rivestimenti, nel settore tessile ed elettronico come ritardante di fiamma in combinazione con composti alogenati. È però utilizzato in altri settori come nella produzione di batterie, per aumentarne la resistenza chimica, di vetri, come agente decolorante, nel ciclo di produzione del PET come catalizzatore, nelle vernici come stabilizzante e infine come lubrificante nei freni nel settore automotive (Alassali, Picuno, et al., 2019). Circa il 50% della produzione totale di Sb è riservato alla produzione di ritardanti di fiamma e di stabilizzatori termici. L'Antimonio e i suoi composti sono stati classificati dalla Direttiva 67/548/EC come sostanze pericolose a cui sono state assegnate le seguenti caratteristiche di rischio e sicurezza: nocivo (Xn), pericoloso per l'ambiente (N), polvere nociva e velenosa e velenoso per contatto con la pelle (R51-53). Da alcuni studi (Alassali, Picuno, et al., 2019) (Alassali, Abis, et al., 2019) è emerso che l'Sb è una

sostanza cancerogena per gli animali, con effetti negativi anche sull'uomo. L'esposizione può avvenire per ingestione, inalazione o per contatto diretto; l'ingestione attraverso l'acqua è stata identificata come la via più comune. In accordo con ciò, i rifiuti contenenti Sb sono stati classificati come pericolosi ai sensi della convenzione di Basilea del 1989. Considerando i criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica (DM 24/6/2015), che prevedono l'esecuzione di un test di cessione secondo la norma UNI 10802, se i livelli di Sb nel percolato superano 0.7 mg/kg è obbligatorio lo smaltimento in una discarica per rifiuti pericolosi, mentre 5 mg/kg è il limite massimo di concentrazione di Sb per i rifiuti pericolosi. Sotto l'aspetto ambientale, Sb è un contaminante pericoloso, sia che il rifiuto venga smaltito in discarica, sia che venga incenerito o riciclato.

Inoltre, l'antimonio è considerato dalla Comunità Europea come un "Critical Raw Material", ovvero una materia prima che rischia di esaurirsi, per il cui approvvigionamento l'Europa è fortemente dipendente da Paesi extra UE. Ad oggi, il maggior produttore di Sb è la Cina, che nel 2015 si è stimato detenesse il 77% della produzione globale. La riserva globale estraibile di Sb è stata stimata nel 2008 da un'indagine geologica degli Stati Uniti (USGS, 2008) a circa 2.1 milioni di tonnellate, mentre nel 2016 è diminuita a circa 1.5 milioni di tonnellate: questo significa una diminuzione di circa il 30% in nemmeno una decade (Alassali, Picuno, et al., 2019). Questi dati sono fondamentali per capire quanto l'Sb sia una risorsa velocemente esauribile e quanto sia necessario operare un consumo più efficiente e identificare quali siano le condizioni perché sia riciclabile.

3.5 Restrizioni legislative all'uso di sostanze pericolose

Note le pericolosità legate all'utilizzo dei ritardanti di fiamma alogenati e degli ossidi ad essi sinergici, è utile approfondire l'analisi sulle normative vigenti riguardo alle restrizioni sull'uso di queste sostanze pericolose.

3.5.1 Direttiva RoHS 2002/95/CE

La direttiva sulla restrizione dell'uso di sostanze pericolose (Restriction on Hazardous Substances, RoHS) ha lo scopo di migliorare qualitativamente il flusso di RAEE attraverso il divieto di utilizzo di alcune sostanze considerate pericolose per l'ambiente e per l'essere umano. La Direttiva RoHS prevede che dal 1° luglio 2006 le nuove AEE immesse sul mercato non contengano:

- Piombo
- Mercurio
- Cadmio
- Cromo esavalente
- Bi-fenili poli-bromurati (PBBs)
- Di-fenili eteri poli-bromurati (PBDEs)

Nei casi in cui tali elementi o composti non possano essere sostituiti, sono stabiliti dei valori al di sotto dei quali devono mantenersi le loro concentrazioni. La direttiva RoHS è stata recentemente riformulata (2011/65/UE) a conferma della limitazione dell'uso delle sostanze sopra menzionate nelle AEE. La limitazione viene formulata non come un divieto ma come una soglia di concentrazione, che per il contenuto di metalli pesanti è di 1000 ppm per piombo, mercurio e cromo IV e 100 ppm per cadmio. Per i bi-fenili bromurati e i di-fenili eteri è 1000 ppm (0,1%).

3.5.2 Regolamento CE n.1907/2006 REACH

Il Regolamento (CE) n.1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio approvato il 18 dicembre 2006, denominato regolamento "REACH" (*Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals*), prevede la registrazione di tutte le sostanze prodotte o importate nell'Unione Europea in quantità superiori a una tonnellata per anno. Il regolamento REACH si prefigge diversi obiettivi,

tra i quali il miglioramento della conoscenza dei pericoli derivanti dai prodotti chimici per assicurare la protezione della salute umana e dell'ambiente e il mantenimento e il rafforzamento delle capacità innovative dell'industria chimica dell'UE.

Il regolamento prevede innanzitutto l'istituzione dell'ECHA, Agenzia europea per le sostanze chimiche, che ha portato alla realizzazione di una banca dati per raccogliere e gestire i dati forniti dall'industria. Esso stabilisce le procedure di registrazione di una nuova sostanza, basate su test sperimentali eseguiti dai produttori stessi per caratterizzare le proprietà chimico-fisiche, tossicologiche e ambientali; sarà compito dell'ECHA e degli Stati Membri valutare e verificare che i rischi per la salute umana e per l'ambiente siano adeguatamente controllati. Infine prevede la restrizione di portata generale a tutte le imprese che producono o immettono sul mercato e utilizzano sostanze che presentano pericoli specifici; si prevedono attività volte a garantire la sostituzione di queste sostanze con altre meno pericolose.

Il 20 gennaio del 2009 è entrato in vigore il Regolamento (CE) n. 1272/2008 (regolamento CLP dall'acronimo di *Classification, Labelling and Packaging*) relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele. Insieme al regolamento REACH, il regolamento CLP porta a compimento la revisione del sistema legislativo europeo sulle sostanze chimiche.

Capitolo 4: Attività sperimentale – fase preliminare

Dal momento che è di fondamentale importanza recuperare quante più materie prime secondarie possibile e valorizzarle al meglio, sarà necessario condurre una stima accurata delle generazioni di RAEE. Una delle situazioni più problematiche riguarda la raccolta dei telefoni cellulari in quanto, nonostante il flusso sia piuttosto consistente, si presentano con dimensioni piuttosto ridotte, il che rende possibile il loro smaltimento all'interno del flusso dei rifiuti solidi urbani (RSU). Si è stimato che le apparecchiature più leggere di 1 kg abbiano i minori tassi di raccolta tra i RAEE (Martinho et al., 2017).

È utile quindi capire quali siano i flussi in input e output per determinare il numero di dispositivi ancora presenti in circolazione potenzialmente recuperabili e trattabili. Considerare solo il numero di telefoni smaltiti porterebbe a commettere errori di valutazione in quanto una grande quantità di apparecchi, benché inutilizzati, vengono dismessi e conservati nella speranza di un secondo riutilizzo e/o di una rivendita. È necessario perciò fare previsioni più accurate utilizzando dei modelli che si fondano sulle proiezioni del flusso di massa dei prodotti, sulla durata della vita utile del prodotto e sulla composizione dei materiali da cui sono costituiti. Questo è ciò che è stato fatto dall'Ing. Sotera nella prima parte di questo progetto attraverso il modello Input-Output, il più promettente tra i modelli proposti in letteratura (Tan et al., 2017). Attraverso un'estensione del modello "Market Supply Method" è stata fatta una stima dei rifiuti di telefoni cellulari (Tan et al., 2017). In Figura 9 sono presentati i risultati dell'analisi condotta, mostrando i trend di unità vendute e di rifiuti prodotti.

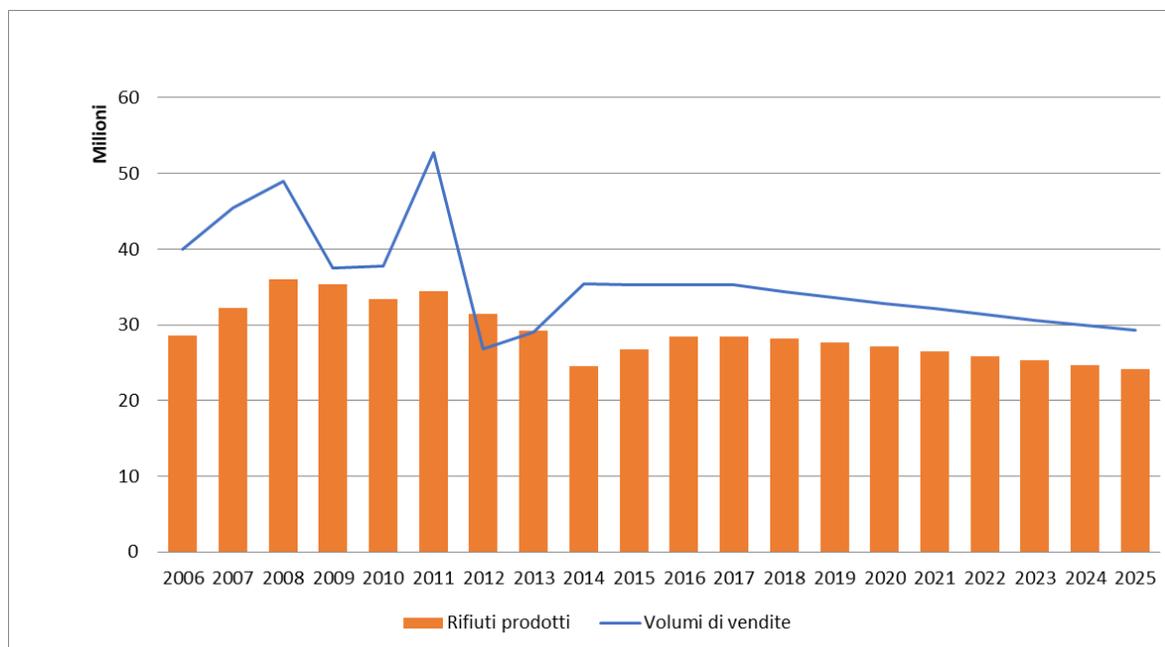


Figura 9 Trend di vendite e di rifiuti prodotti con previsioni future riguardanti telefoni cellulari (Tesi LM L. Sotera, 2018)

La durata tecnica dei telefoni cellulari è pari a circa 10 anni (secondo quanto dichiarato dai produttori) ma la maggior parte degli utenti sostituisce il vecchio dispositivo per usufruire di tutti i vantaggi proposti ed offerti dai nuovi modelli, che hanno visto in questi anni non solo un cambiamento dal punto di vista strutturale ed estetico ma anche un incremento in quantità dovuto alle continue modifiche multimediali, ai prezzi in calo sul mercato e alle strategie di marketing di produttori e operatori di rete. La vita utile dei telefoni cellulari dunque è stimata a 1-2 anni nei paesi più sviluppati e 3 anni nei paesi in via di sviluppo (Huang et al., 2008), di conseguenza essi vengono considerati prodotti elettronici a ciclo breve. In questo lavoro di tesi i dispositivi analizzati sono stati suddivisi in due macro-categorie:

- smartphone (con touchscreen e sistemi operativi)
- cellphone (senza touchscreen e/o sistema operativo)

Attualmente, i dispositivi più vecchi sono abbandonati più frequentemente rispetto ai nuovi modelli ed agli smartphone. L'intercettazione dei RAEE in generale e dei telefoni cellulari a fine vita in particolare è una fase molto delicata che deve essere eseguita in modo da garantire l'integrità del bene dismesso durante la raccolta ed il trasporto di essi.

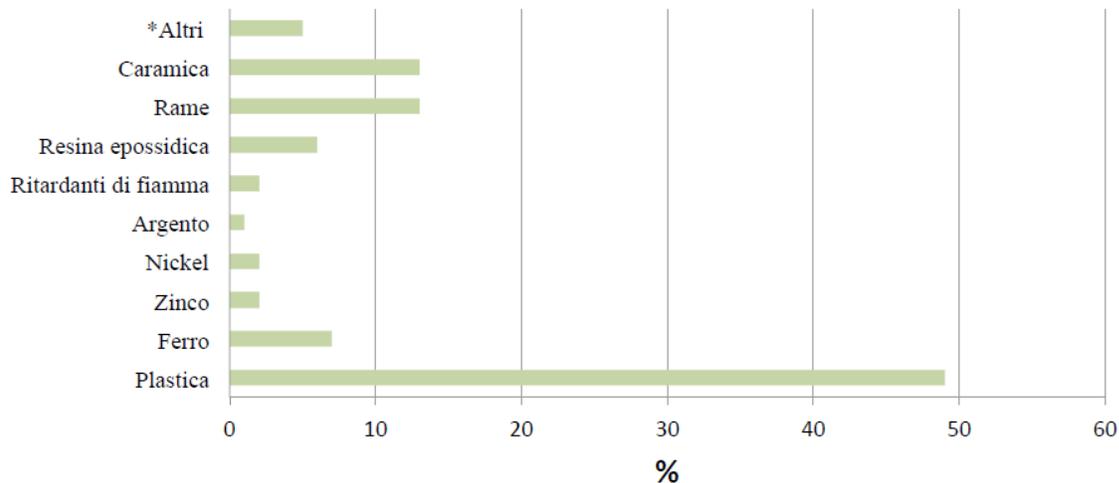
4.1 Il trattamento dei telefoni a fine vita

Una volta conferiti presso i centri di raccolta, i telefoni cellulari e gli smartphone vengono in genere smontati manualmente insieme ad categorie di RAEE, quali computer e schermi e monitor. Lo smontaggio manuale è preferibile alla comminazione automatizzata per aumentare il recupero di frazioni utili. La prima fase dello smontaggio riguarda il pretrattamento e la messa in sicurezza: i rifiuti, come stabilito dalla legge, sono sottoposti a controllo radiometrico per verificare la presenza di sostanze radioattive. Ogni unità subisce uno smontaggio manuale da parte di operatori qualificati al fine di asportare le parti mobili e i materiali pericolosi. In questa fase è opportuno asportare tutte le componenti che contengono sostanze dannose per l'ambiente e difficilmente recuperabili attraverso i trattamenti successivi: batterie e carica batterie. Le PCBs (printed circuit board) sono separate manualmente in quanto contengono metalli aventi valore di mercato rilevante (Cu e metalli preziosi quali Au, Ag e Pt). Successivamente, in alcuni impianti i telefoni vengono inviati in una stazione automatizzata di frantumazione e separazione dei materiali: si riducono le dimensioni delle particelle in modo da poter effettuare una separazione meccanica basata sulla composizione, sulla densità e sulla forma delle particelle. Questa fase di processo prevede perdite significative di materiale da recuperare: le polveri generate sono ancora ricche di materiale prezioso difficile da separare, di metalli pericolosi come Pb e Sn e di elementi alogeni (Wang & Xu, 2014). È da notare però che la composizione delle polveri è poco omogenea e pura, quindi bisogna tenerne conto in termini di sicurezza ed impatti ambientali e della salute umana (Yang et al., 2013). Inoltre, le

tecnologie di separazione meccanica a livello industriale mostrano un'efficienza di separazione relativamente bassa per il trattamento dei telefoni cellulari a fine vita, con alti dispendi energetici. Molti autori (Geyer and Blass, 2010; Sebo and Fedorc̣áková, 2013; Navazo et al., 2014; Chancerel et al., 2009; Chancerel and Rotter, 2009; Hagelūken, 2006; Morley and Eatherley, 2008) mettono a confronto i due trattamenti, automatico e manuale, e giungono alla conclusione che il metodo manuale è piū efficiente, in quanto una separazione effettuata con l'impiego di strumenti comuni ma adatti allo smontaggio (mini cacciavite, pinze e martelli) permetta una nitida distinzione delle parti che compongono i telefoni cellulari, vista la loro complessa struttura. È perō un procedimento lungo che richiede manodopera qualificata. Nel caso di dispositivi particolarmente complessi da smontare è possibile utilizzare metodi semi-automatici come, ad esempio, una frantumazione grossolana che permetta di rompere gli involucri facilitando il prelievo manuale di PCBs in modo da avere tassi di raccolta di materiali preziosi maggiori e minor costi di trattamento rispetto ai metodi manuali (Hagelūken and Meskers, 2013). La possibilitā che un'apparecchiatura venga riciclata dipende essenzialmente dalle difficoltā che si hanno nella sua separazione in componenti perciō è essenziale rivedere le caratteristiche strutturali dei cellulari e migliorarne il design limitando l'uso di sostanze pericolose in modo da semplificare il trattamento e lo smaltimento.

4.2 Bilancio di massa dei telefoni cellulari

In Figura 10 sono identificate le tipologie di materiali e sostanze che costituiscono un telefono cellulare secondo la letteratura; esso, in funzione dell'anno di produzione, è costituito all'incirca tra il 20% ed il 35% in peso da metalli (compresi quelli preziosi), tra il 40% ed il 60% in peso da plastiche e da circa un 10% in peso di ceramica (Bachér et al., 201; Chancerel e Rotter, 2009; Huisman, 2004; UNEP, 2009, 2013).



(*) Altri: stagno, piombo tantalio cobalto tungsteno oro palladio antimonio manganese litio berillio fosforo molibdeno ossido di cromo cristallo liquido ossido di rutenio e ossido di indio-stagno.

Figura 10 Composizione chimica e merceologica di un telefono cellulare (Bachér et al., 201; Chancerel e Rotter, 2009; Huisman, 2004; UNEP, 2009, 2013)

Secondo Yamane et al. (2011), la composizione di PCB derivante da telefoni cellulari (PCB-MP) è 63% metalli, 24% ceramica e 13% polimeri rispetto al peso della singola unità. Attraverso l'analisi XRF sono stati rilevati più di 20 metalli in una PCB (Yamane et al., 2011; Hall and Williams, 2007). Il rame (Cu) è il metallo con il più alto contenuto: circa 0.66 e 1.77 g in ogni PCB. Altri metalli come: Ca, Ba, Ag, Al e Ni, hanno contenuti relativamente elevati (0.2 grammi per ogni telefono). Dal punto di vista del recupero economico, i metalli di grande interesse da recuperare dai telefoni cellulari a fine vita sono ovviamente i metalli nobili, tra cui Ag, Au, Hg, Pd e Pt. Il recupero di metalli preziosi come oro, argento e palladio, contenuti nelle componenti elettroniche dei telefoni cellulari, avviene attraverso metodi di separazione chimica e fisica, lisciviazione con acqua regia, con soluzione di trifosfato e altri processi idro-metallurgici.

4.3 Inventario e valutazione della fattibilità tecnico-economica dello smontaggio manuale dei telefoni a fine vita

Il lavoro svolto dall'ing. Sotera durante il suo progetto di tesi ha previsto un test su scala industriale, condotto su 100 unità di telefoni a fine vita, finalizzato un'analisi tecnica ed economica delle prospettive di trattamento di telefoni cellulari e smartphone nel contesto italiano, organizzato secondo le seguenti fasi:

1. **Campionamento** presso un impianto di raccolta RAEE di 105 dispositivi mobili a fine vita (73 cellulari, 27 smartphone e 5 cordless): le abbondanze relative delle tre tipologie sono state definite coerentemente con le caratteristiche qualitative dei flussi in ingresso all'impianto;
2. Identificazione per ogni dispositivo di modello, marca, anno di produzione, peso nello stato in cui è avvenuto lo smaltimento: la fase di **Inventario** ha permesso di valutare il tempo di vita utile e le caratteristiche quantitative e qualitative dei dispositivi;
3. Smontaggio manuale e **bilancio di massa** rispetto a componenti meccaniche, elettromeccaniche ed elettroniche;
4. **Caratterizzazione** chimica di schede a circuiti stampati (PCB) estratte da cellulari e smartphone (sono stati tralasciati i cordless, in quanto categoria poco significativa dal punto di vista quantitativo) mediante spettrometria in fluorescenza ai raggi X (XRF) e confronto con i dati di letteratura;
5. **Analisi economica** di due scenari alternativi di gestione, basati su ipotesi di vendita dei dispositivi tal quali o smontaggio manuale più o meno spinto.

Nella Tabella 6 e Tabella 7 è riportato l'inventario dei campioni di cellphone e smartphone.

Tabella 6 Inventario Cellphone (tesi L.Sotera, 2018)

Cellphone							
Modello	Cod.	Anno	Peso (g)	Modello	Cod.	Anno	Peso (g)
Onda n4020	C1	2006	110	Ericsson a1018	C38	1999	163
Samsung Gt e1200	C2	2012	65,1	Nokia N70	C39	2005	126
Samsung sgh e700	C3	2003	86	Nokia 3310	C40	2000	133
Samsung sghe530	C4	2005	85	Nokia 3210	C41	1999	151
Bosh Dual Com738	C5	1997	192	Nokia 6021	C42	2005	88
Siemens A50	C6	2002	95	Nokia 1209	C43	2008	79
LG L3431	C7	2006	86	Nokia 3220	C44	2004	86
Siemens s25	C8	1999	125	Nokia 2100	C45	2003	84,5
LG u8110	C9	2004	126	Nokia 3310	C46	2000	133
Blackberry 98310	C10	2007	111,4	Nokia N73	C47	2006	116
Samsung sghx510	C11	2006	76	Nokia 1110i	C48	2006	80
Ericsson s868	C12	1998	172	Nokia 1110i	C49	2006	80
Sagem sg 850	C13	1998	137	Nokia 2630	C50	2007	66
Ericsson s868	C14	1998	172	Nokia 2630	C51	2007	66
Samsung sgh250	C15	1997	189	Nokia c202	C52	2011	115
Siemens A35	C16	2000	122	Nokia 3220	C53	2004	86
Sagem MyX3-2	C17	2003	89		C54	2005	126
Sony CMD Z5	C18	2000	82	Nokia 8210	C55	1999	79
Nokia 301	C19	2013	100,5	Nokia 2330	C56	2009	78
Philips Genie 2000	C20	1999	99	Ericsson 5868	C57	1998	172
Siemens c62	C21	2003	85	Panasonic GD87	C58	2002	103
Nokia C1-02	C22	2010	77,5	Motorola Startack 8600	C59	1997	200
Nokia N73	C23	2006	116	Panasonic G450	C60	1998	175
Nokia 1110	C24	2004	86	Motorola cd930	C61	1998	145
Nokia 3510	C25	2002	105	Motorola c350	C62	2003	84,5
Siemens CFX65	C26	2004	88	Motorola D520	C63	1998	170
Sony ericsson z1010	C27	2004	144	Alcatel One touch 556	C64	2004	92
Nokia 1200	C28	2007	76,9	Motorola Talkabout	C65	2001	99
Nokia 2650	C29	2004	96,5	Sony ericsson c200	C66	2002	85
Nokia N70	C30	2005	126	Nokia C503	C67	2010	93
Nokia 2600	C31	2004	94,5	Nokia N97	C68	2009	2009,5
Nokia 6600	C32	2003	120	Nokia N70	C69	2005	126
Nokia N70	C33	2005	126	Motorola Star Tack	C70	1989	350
Nokia 2760	C34	2007	80,4	Motorola Micro Tack	C71	1991	300
BlackBerry 9360	C35	2011	99	Motorola	C72	1991	150
Philips Fisio 120	C36	2002	95	Motorola Star Tack	C73	1992	200
BrionVega 7010	C37	2007	91				

Tabella 7 Inventario Smartphone (tesi L.Sotera, 2018)

Smartphone			
Model	Cod.	Anno	Peso (g)
Nokia E61i	S1	2006	144
Nokia E61i	S2	2006	144
Nokia E61i	S3	2006	144
Nokia E61i	S4	2007	150
Mnokia 5230	S5	2009	112
Nokia 5230	S6	2009	112
Nokia 52530	S7	2009	107
Samsung GTI3200	S8	2014	111,5
Samsung GTi9195	S9	2013	107
Samsung Gti 9300	S10	2014	132
Samsung SM 850	S11	2014	115
Samsung J120 F Gal	S12	2016	131
Samsung_Galaxy	S13	2014	132,5
Samsung GT53650	S14	2009	93
Samsung GTC3500	S15	2011	99,8
Samsung GT55230	S16	2009	92
ZTE Blade C2 plus	S17	2014	135,4
Brondi Gladietor 3	S18	2014	134
Wuawei Ascend G63	S19	2014	165
NGM Dinamic	S20	2015	140
Wiko_Barry	S21	2014	155
Apple iphone 4	S22	2010	137
Sony Ericsson E15i	S23	2010	104
Sony D2005	S24	2014	120
CrossCall	S25	2014	255
Htc desire 316	S26	2014	160
Wuawei Gplay CHC	S27	2015	162

La vita utile di ogni dispositivo è stata calcolata attraverso la differenza tra l'anno in cui è stato prelevato il campione dall'impianto di raccolta (2018), e l'anno d'immissione sul mercato ricavato sulla scheda tecnica di ogni singolo dispositivo. Dallo studio è emerso che i cellphone hanno una vita utile media pari a 15 anni e gli smartphones a 6.4 anni. Da questo risultato si è constatato che i primi modelli di cellphone, nonostante ancora in condizioni integre, vengono smaltiti soprattutto per la

loro inadeguatezza ed arretratezza alle funzioni tecnologiche e multimediali; i nuovi modelli di smartphones invece vengono abbandonati più per il loro malfunzionamento, dovuto spesso alla rottura di una o più parti meccaniche non trovate nel campione analizzato. Ogni dispositivo dovrebbe essere privo delle batterie ma in alcuni telefoni ne è stata riscontrata la presenza, oltre ad accessori vari come SIM, schede SD, adattatori, classificate tutte come “altro” nel bilancio di massa. Tra i dispositivi privi di molte componenti e quelli invece contenenti più di quello che dovrebbe essere trattato, si deduce che c'è una netta discrepanza tra il peso iniziale di ogni telefono (quando è stato immesso sul mercato) ed il peso dello stesso dispositivo che arriva in impianto.

Il peso totale del campione proveniente dall'impianto di raccolta è di 8.84 Kg, con 2.53 Kg di Smartphone, 5.84 Kg di cellphone. Mediando tutti i pesi ottenuti per le due categorie principali di dispositivi otteniamo un peso medio per i cellphone pari a 80 grammi e per gli Smartphone pari a 94 grammi, valori discordanti rispetto alla letteratura (Tan et al., 2017), che attribuisce un peso medio del dispositivo (senza alcuna distinzione tra i vari modelli) pari a 120 grammi, considerando esso integro (completo di batteria e altre componenti) e non danneggiato, e trascurando così il reale peso di materiale in input all'impianto. Dividere le varie componenti e separarle ha permesso di comprendere come siano stati assemblati i dispositivi. Analizzando i cellphone, si è considerato che contengono molte più parti meccaniche ed è evidente l'impiego di più viti e coperture interne a protezione delle componenti elettroniche al loro interno, per cui risulta semplice la loro separazione ed identificazione; negli smartphone si ha un assemblaggio più sofisticato, come se le componenti fossero assemblate ad incastro, soprattutto quelle esterne, mentre vengono impiegate poche viti (di dimensioni ridotte) e protezioni interne delle parti elettroniche primi modelli. Si è riscontrata anche una seria difficoltà ad estrapolare più le componenti elettromeccaniche delle altre, data la loro piccola dimensione e l'incastonatura con altre componenti. Negli smartphone sono assenti

alcune componenti come tastiere in gomma e antenne, ma sono presenti parti nuove come schermi in vetro e protezioni degli schermi in vetro temperato.

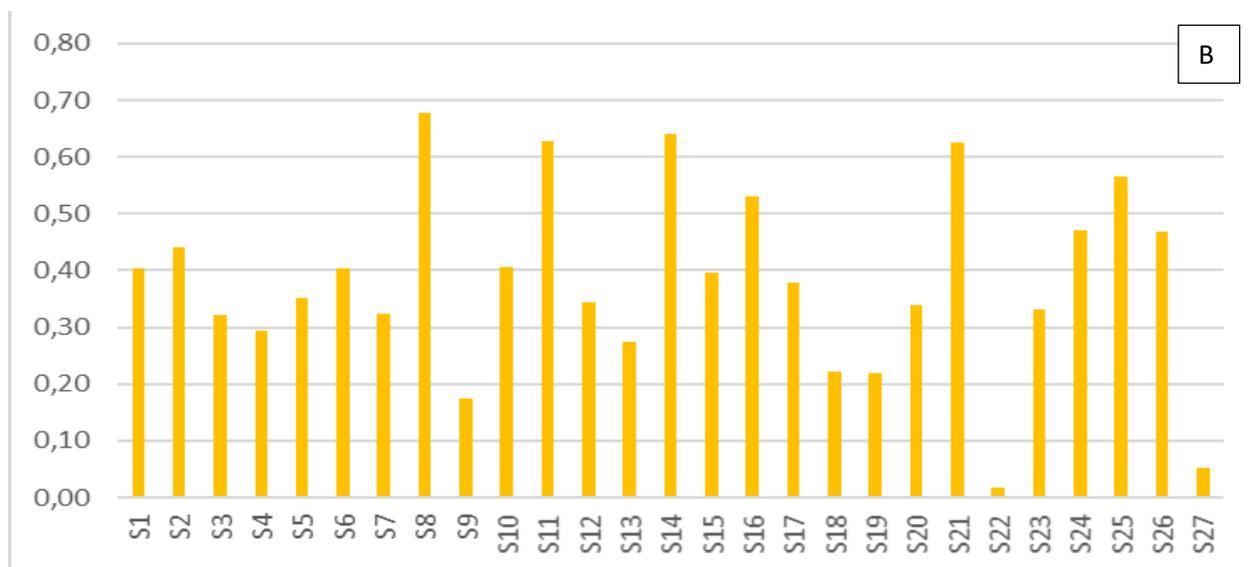
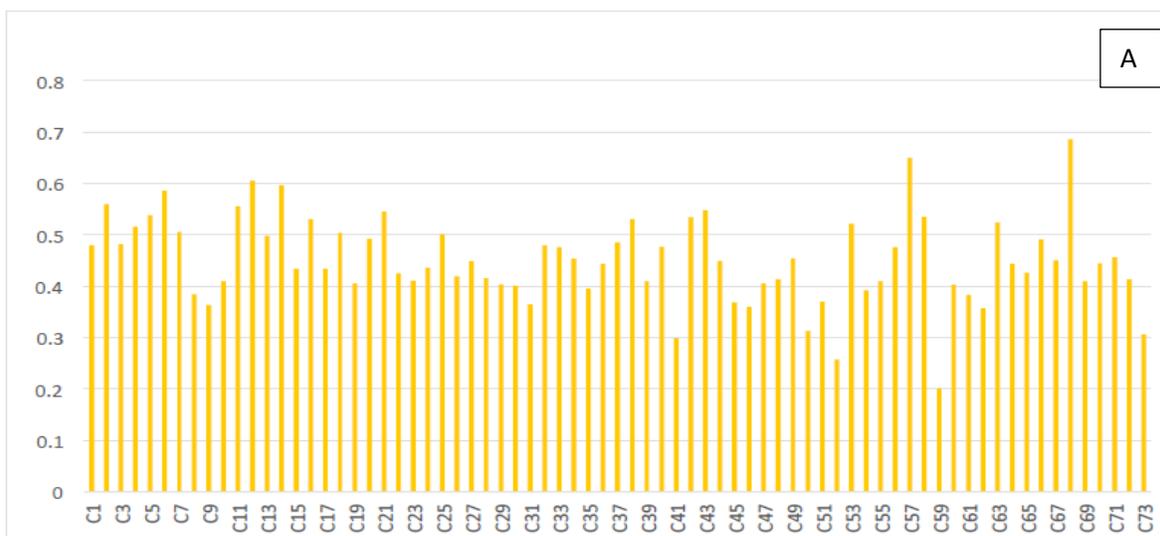


Figura 11 Contenuto di plastica di Cellphone (A) e Smartphone (B). I dati sono espressi in mg/kg

Considerando il contenuto in plastica di cellphone e smartphone (Figura 11), si osserva che i valori non sono omogenei e in generale non si superano valori di 0.70 mg/kg. Si può dedurre quindi che l'andamento della quantità della frazione plastica nella produzione dei telefoni cellulari rimanga inalterato sia in relazione alle due categorie che in relazione agli anni di produzione (Figura 12), mentre le altre componenti, soprattutto i metalli, risultano differenti.

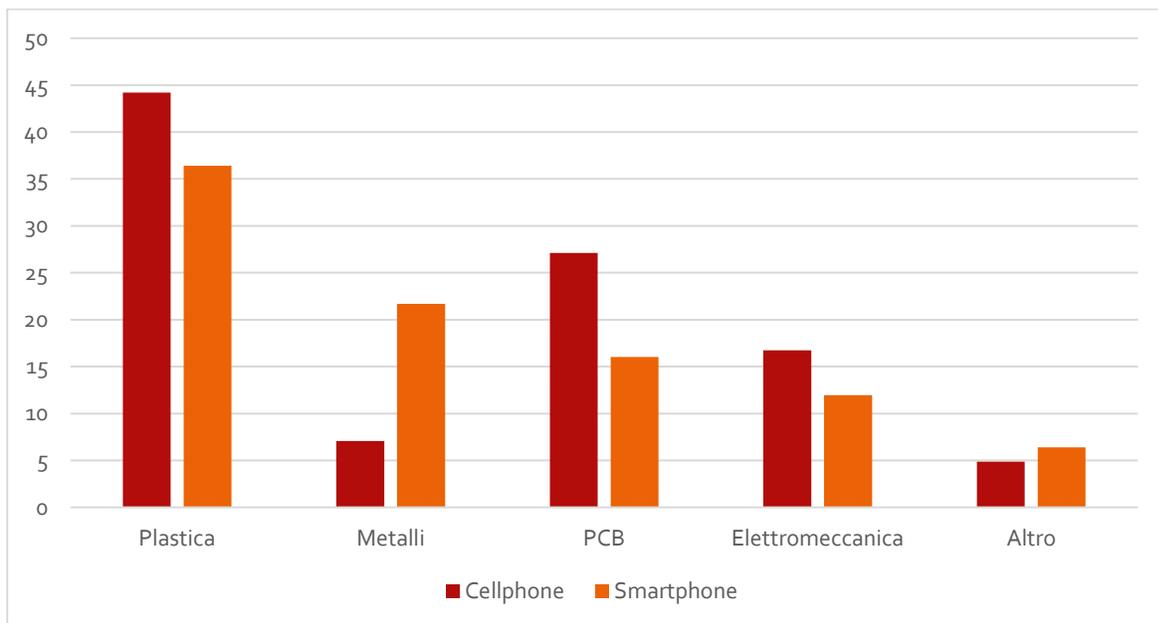


Figura 12 Confronto dei bilanci di massa delle componenti separate di Cellphone e Smartphone. I dati sono espressi in % massa.

È stata poi effettuata un'analisi per valutare come, nel periodo 1989-2016, la produzione di apparecchiature mobili abbia coinvolto le diverse classi di materiali (Figura 13); si osserva come negli anni il peso relativo della PCB diminuisca ed aumenti il peso relativo della frazione plastica e metallica.

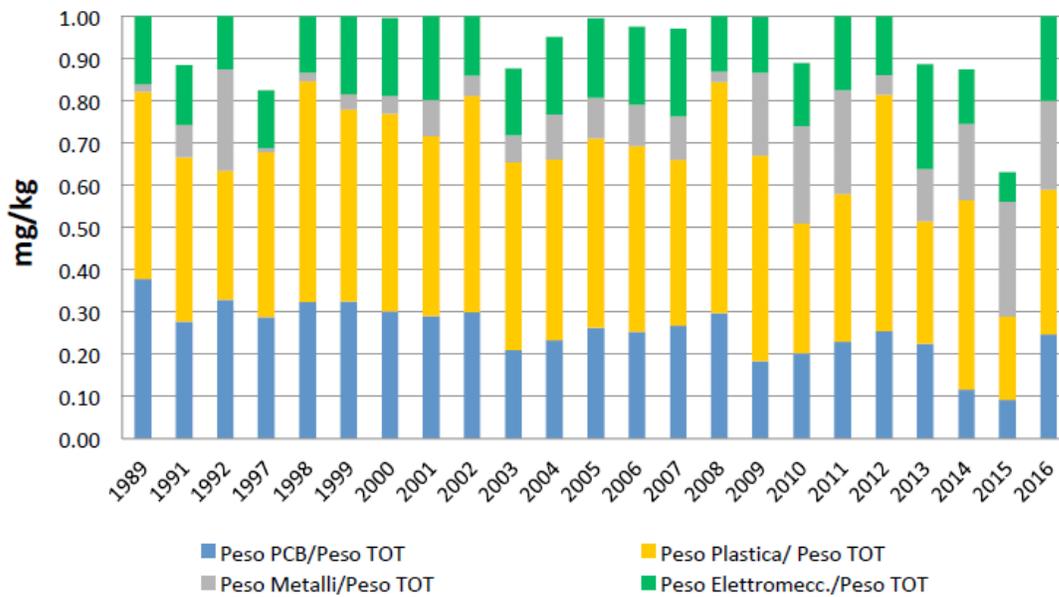


Figura 13 Evoluzione della composizione di telefoni cellulari e smartphone nel periodo 1989-2016 (dati espressi in mg/kg) (tesi L.Sotera, 2018)

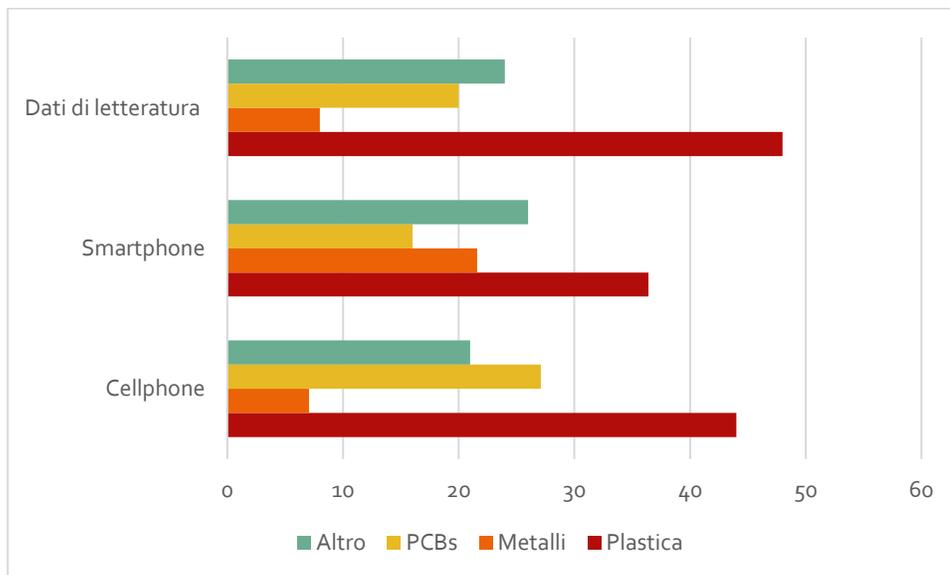


Figura 14 Confronto dei dati raccolti con quelli riscontrati in letteratura (Manivannan, 2016). I dati sono espressi in % massa.

Il confronto dei dati relativi al bilancio di massa dei dispositivi considerati nel test industriale dall'ing L. Sotera, con i dati di letteratura (Manivannan, 2016) (Figura 14) evidenzia che solo le percentuali

della frazione dei metalli negli Smartphone presentano delle anomalie rispetto ai dati di letteratura. Ciò può essere dovuto all'assenza di accurate analisi su questi nuovi modelli di dispositivi, per cui è probabile che si è avuto un aumento in peso di alcune frazioni. La plastica invece presenta una buona correlazione tra i dati di letteratura ed i Cellphone, mentre si distacca di 12 punti percentuali con gli Smartphone (data l'assenza di molte parti meccaniche di questi ultimi).

Successivamente è stata condotta un'analisi economica al fine di individuare quale strategia di recupero sia economicamente vantaggiosa per un impianto industriale. Le strategie prese in considerazione sono quelle secondo cui il campione venga venduto tal quale secondo i valori di mercato o secondo cui il campione venga smontato e le materie prime secondarie separate, calcolando i costi necessari all'operazione. Nel secondo scenario i costi necessari per la manodopera dedicata allo smontaggio dei pezzi porta ad avere perdite di circa 1 € per ogni pezzo trattato; nel primo scenario si presentano invece minimi margini di guadagno.

4.4 Caratterizzazione della frazione plastica di telefoni a fine vita

Partendo dalle conclusioni della fase precedente del lavoro, si è ipotizzato di poter valorizzare la frazione plastica, altrimenti venduta come plastica mista, operando una suddivisione tra la frazione contenente sostanze alogenate e/o pericolose e la frazione che ne è priva. Questo viene fatto nella prospettiva di poter far acquisire maggior valore alla frazione plastica, che di per sé verrebbe venduta a prezzi molto bassi. In questa ottica è stata svolta la caratterizzazione delle frazioni plastiche dei campioni oggetto del test industriale precedentemente descritto.

4.4.1 Apparato sperimentale

La caratterizzazione delle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita è stata svolta mediante uno spettrometro a fluorescenza di raggi X (XRF) Rigaku modello NEX DE (Figura 15) nel laboratorio di Bioraffineria ed Economia Circolare presso il Dipartimento di Ingegneria dell'ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture (DIATI) del Politecnico di Torino.

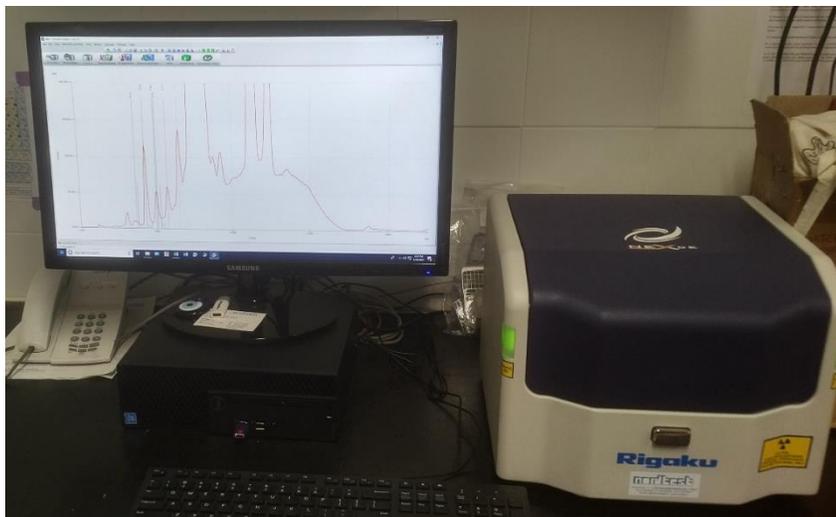


Figura 15 Strumento XRF Rigaku modello NEX DE

I campioni sono stati preparati manualmente con l'ausilio di pinze e forbici. Nell'ottica di una possibile applicazione industriale, non è stato ritenuto necessario macinare i campioni in quanto applicando la tecnologia XRF in impianto l'analisi delle frazioni plastiche sarebbe eseguita su componenti smontate e alimentate a un nastro trasportatore. Di conseguenza si è asportata una parte della componente plastica di ogni dispositivo, poi pesata mediante una bilancia tecnica KERN ALJ/ALS/PLJPLS.

4.4.2 Campionamento e analisi

Le frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita sono state classificate in tre categorie (Figura 16):

- Case: componente in materiale polimerico posto all'interno del dispositivo in diretto contatto con le componenti elettroniche e/o con la batteria
- Cover: porzione esterna della componente plastica
- Schermo: qualora non fosse di vetro ma in materiale polimerico



Figura 16 Classificazione delle categorie di frazioni plastiche

Non in tutti gli apparecchi è stato possibile campionare queste tre parti a causa di diversi problemi. Gli smartphone, per garantire una certa sottigliezza nella forma, presentano assemblaggi compatti, alle volte impossibili da separare; inoltre, la frazione plastica è sensibilmente minore rispetto ai modelli più antiquati di dispositivi di telefonia mobile. I cellphone invece sono stati rinvenuti spesso con parti mancanti, soprattutto le parti mobili quali le cover esterne e gli schermi; a causa di ciò non è stato possibile in questi casi raccogliere i tre campioni necessari alle analisi.

Una volta ultimata la fase di campionamento, ho proceduto all'analisi dei campioni mediante XRF (Figura 17). Allo strumento è stato rimosso il porta-campioni, necessario all'analisi di campioni in polvere, e le parti da analizzare sono state poste direttamente in prossimità della finestra analitica.



Figura 17 Posizionamento del campione

Lo strumento è stato impostato per l'analisi di una matrice plastica: oltre al Br e all'ossido di Antimonio, determinanti per la ricerca di ritardanti di fiamma bromurati, si è andati alla ricerca di cloro, degli elementi sottoposti alle restrizioni del RoHS quali Cr, Pb, Hg, e degli ossidi inseriti più frequentemente come cariche all'interno dei materiali polimerici. Lo strumento XRF, in base ad alcuni parametri impostati è in grado di modificare la corrente e la tensione in modo ottimale per la rilevazione degli elementi richiesti. Il risultato fornito è uno spettro in cui sono evidenziate le energie caratteristiche delle bande a cui corrispondono determinati elementi e un file di testo in cui sono riportati i risultati dell'analisi quantitativa condotta (Figura 18). È stata appunto sull'analisi quantitativa che si è basata l'analisi dati riportata nel paragrafo seguente.

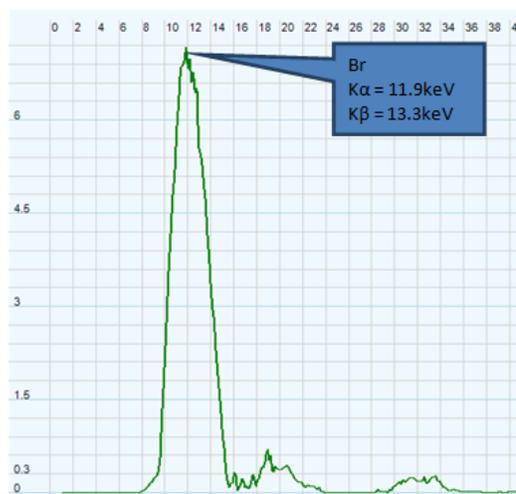


Figura 18 Spettro XRF del Bromo

4.4.3 Caratterizzazione delle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita

Nel caso dei telefoni cellulari (73 unità), sono state considerate le tre componenti plastiche cover, case e schermo, per un totale di 219 campioni teoricamente da analizzare. In 99 casi la specifica componente non è risultata disponibile (ND) per i motivi precisati nel paragrafo 4.4.2, pertanto la caratterizzazione delle componenti plastiche dei telefoni cellulari ha effettivamente riguardato 120 campioni. Per quanto riguarda i risultati della caratterizzazione, e in particolare della determinazione del tenore di Bromo, nel caso dei telefoni cellulari non è stato possibile individuare un trend composizionale (Tabella 8), in quanto il tenore di Bromo è stato determinato pari a zero in 67 campioni rispetto ai 120 analizzati in totale; per quanto riguarda i campioni che hanno mostrato la presenza di Bromo, i valori più elevati sono stati misurati nelle cover (valori compresi tra 0.48 e 2020 mg/kg), quindi nei case (valori compresi tra 0.14 e 370 mg/kg), e infine negli schermi (valori

compresi tra 0.76 e 1.96 mg/kg). In nessun caso sono state rilevate concentrazioni di Bromo che eccedessero le quantità massime imposte dalle direttive RoHS e REACH (1000 ppm per i polibromodifenil eteri, PBDE), con l'unica eccezione del campione C70, in cui è stata riscontrata una concentrazione di Bromo pari a 2020 ppm. Negli organo bromuri, la percentuale di Br varia tra 58.5% e 83%; quindi riferendosi alle normative che considerano il composto organico, il limite inferiore per la concentrazione di Bromo è di 580 ppm, mentre quello superiore è di 830 ppm.

Tabella 8 Determinazione del tenore di bromo nelle frazioni plastiche di telefoni cellulari a fine vita

	COVER (mg/kg)	CASE (mg/kg)	SCHERMO (mg/kg)		COVER (mg/kg)	CASE (mg/kg)	SCHERMO (mg/kg)
C1	ND	0	ND	C37	2.86	4.04	0
C2	0	ND	ND	C38	0.494	0	0
C3	0	0	ND	C39	0	0.384	ND
C4	ND	0	ND	C40	ND	ND	ND
C5	0,481	0	ND	C41	ND	ND	0
C6	1,1	ND	ND	C42	1.89	0	ND
C7	1,61	3,11	ND	C43	0.462	0	ND
C8	ND	0	ND	C44	0	ND	ND
C9	ND	0	ND	C46	ND	ND	0
C10	0	1,26	ND	C47	1.6	ND	0
C11	ND	0	0	C48	5.26	0	ND
C12	0	ND	1,96	C49	2.48	0	ND
C13	0	ND	ND	C50	3.69	0	0
C14	16,7	0,141	1,78	C51	5.29	0	ND
C15	0	0	ND	C52	0.565	0	0
C16	ND	ND	0	C53	0	0.539	ND
C17	0,71	370	ND	C54	0	0.824	ND
C18	ND	0	ND	C55	ND	ND	ND
C19	0	ND	ND	C56	2.83	ND	ND
C20	0,195	0	ND	C57	1.57	ND	1.85
C21	ND	0	ND	C58	0.951	0	ND
C22	0	0,554	ND	C59	ND	0	0
C23	0	0	ND	C60	ND	0	ND
C24	293	ND	ND	C61	0	25.5	ND
C25	ND	ND	ND	C62	229	ND	0
C26	0	27	ND	C63	ND	0	ND
C27	ND	ND	ND	C64	ND	0	ND
C28	ND	0	ND	C65	0	6.69	ND
C29	ND	8.43	0	C66	17.2	ND	ND
C30	ND	5.01	ND	C67	ND	ND	ND
C31	ND	2.56	0	C68	ND	0	0
C32	2.59	0	ND	C69	0	3.17	ND
C33	0.662	31	ND	C70	2020	0	0
C34	0	ND	ND	C71	121	0	0.759
C35	0	7	ND	C72	1.03	ND	0
C36	3.82	0	ND	C73	ND	0	ND

La presenza di Bromo è stata riscontrata nel 54% dei campioni analizzati (Figura 19), valore che si discosta sensibilmente dal dato trovato in letteratura, pari al 35% (Jandric et al., 2019). Nel suddetto studio si consideravano però 369 apparecchi elettronici prodotti dai primi anni '90 fino al 2015, mentre i 73 telefoni cellulari analizzati in questo lavoro di tesi sono stati prodotti prevalentemente

(il 95% del totale) nel periodo 1998-2013 (Tabella 5); è ragionevole pensare che l'uso di sostanze considerate nocive si sia andato riducendo nel corso degli anni.

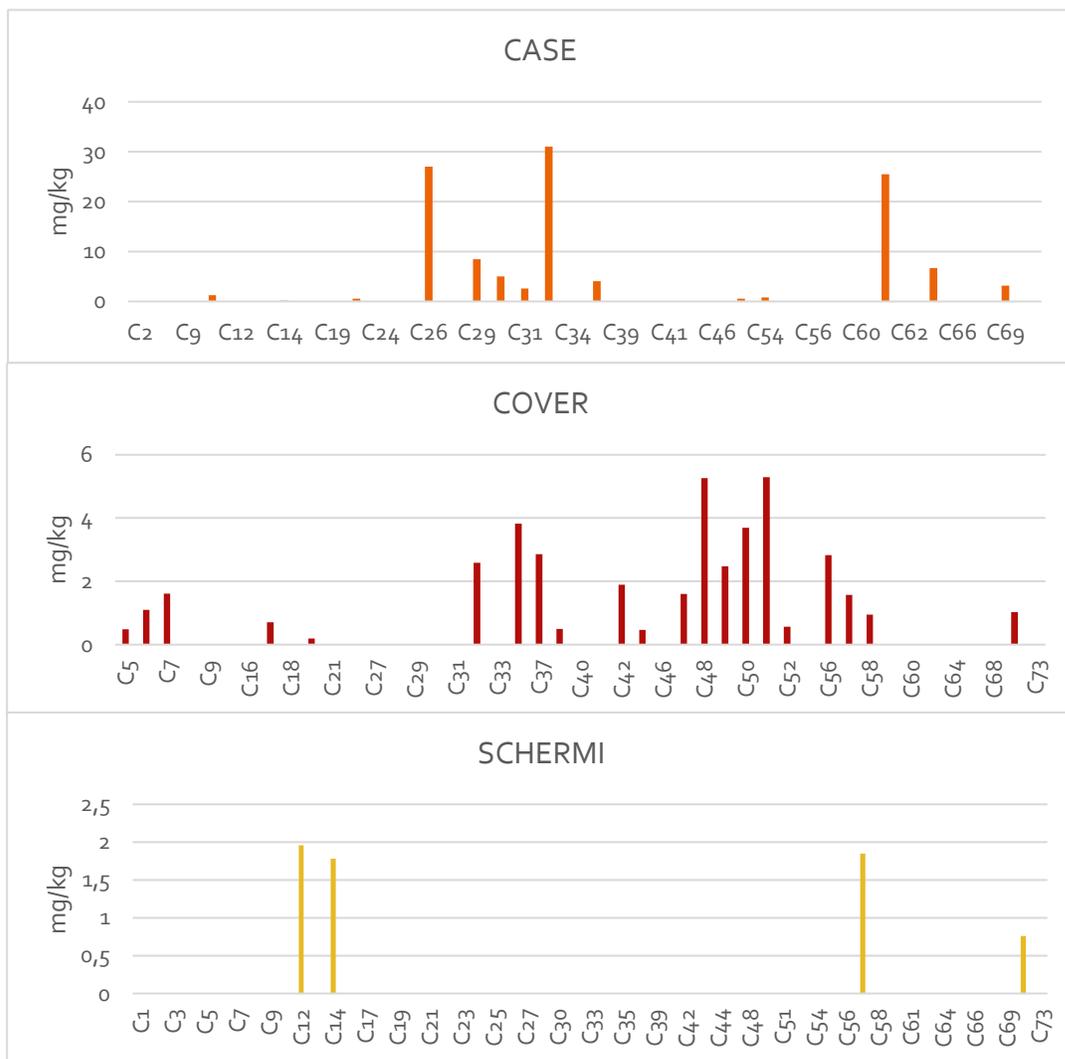


Figura 19 Contenuto di bromo nelle frazioni plastiche di telefoni cellulari a fine vita

Nel caso dell'Antimonio (Figura 20), ne è stata riscontrata una presenza rilevante, in particolare nei case (valori fino a circa 4500 mg/kg), ma anche in cover e schermi, anche in questo caso con concentrazioni molto variabili (valori compresi tra 162 mg/kg e 2410 mg/kg). Sebbene il suo utilizzo non sia sottoposto ad alcuna restrizione legislativa, la sua presenza potrebbe indicare la

compresenza di Bromo, in quanto come già detto spesso viene utilizzato in sinergia con ritardanti di fiamma bromurati. Non è stato possibile trovare in letteratura l'esistenza di una correlazione tra la quantità di Antimonio e la concentrazione di composti bromurati.

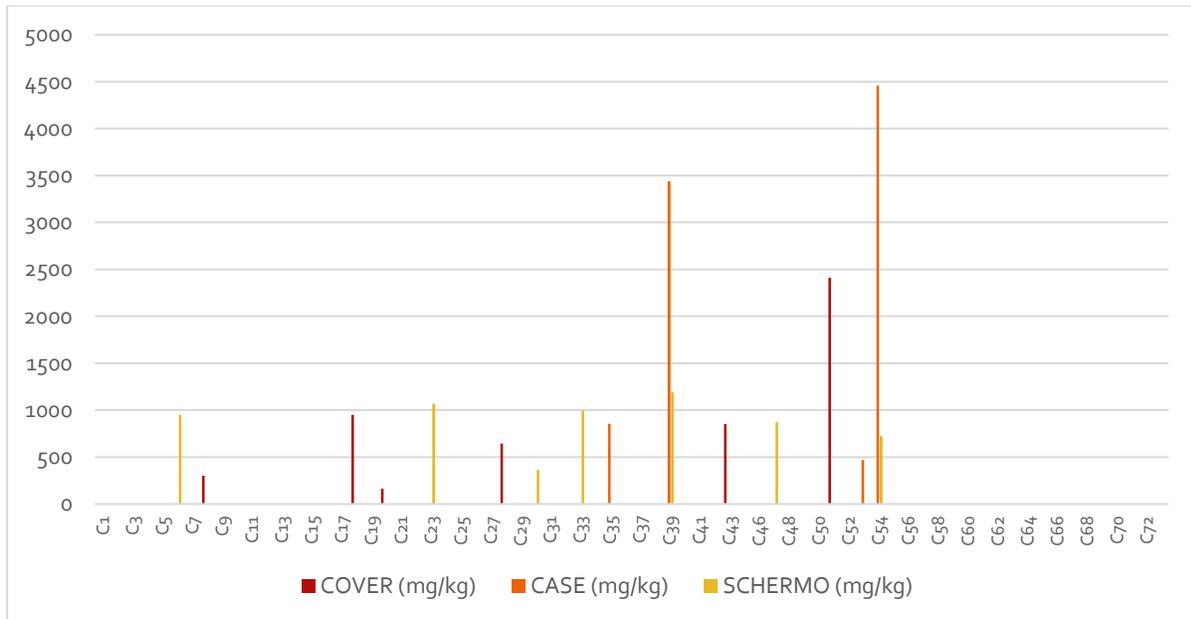


Figura 20 Contenuto di antimonio nelle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita

È possibile che in luogo di FR bromurati, all'interno della frazione plastica che costituisce i telefoni cellulari siano stati inseriti composti organo-clorurati. Infatti, la presenza di Cloro all'interno dei campioni è evidente nelle tre tipologie di componenti plastiche analizzate (Figura 21), con tenori maggiori nelle cover (206-17600 mg/kg) rispetto a case (124-6070 mg/kg) e schermi (112-32600mg/kg).

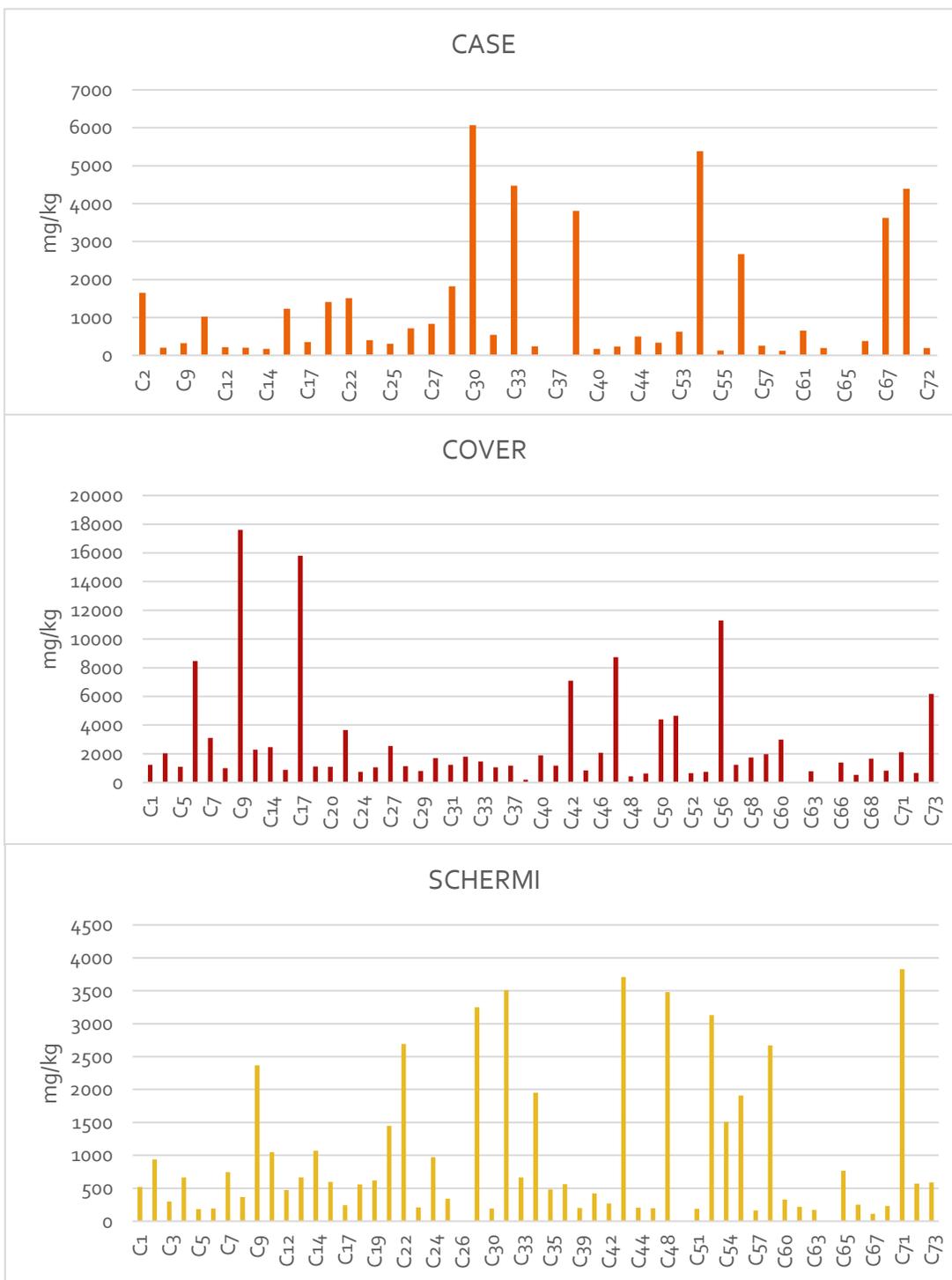


Figura 21 Contenuto di cloro nelle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita

Sono stati successivamente presi in considerazione gli altri elementi il cui utilizzo è sottoposto a restrizione da parte delle normative RoHS e REACH, ovvero piombo, cromo e mercurio. Non è stata riscontrata la presenza di mercurio in alcuno dei campioni analizzati, mentre sono stati rilevati

piombo e cromo (Figura 22), ma solo in case e cover e non negli schermi. In case e cover dei telefoni cellulari a fine vita analizzati, qualora presente, la concentrazione di Cromo si è rivelata predominante rispetto a quella del Piombo, seppur mantenendosi al di sotto dei limiti consentiti (0.1 % in massa).

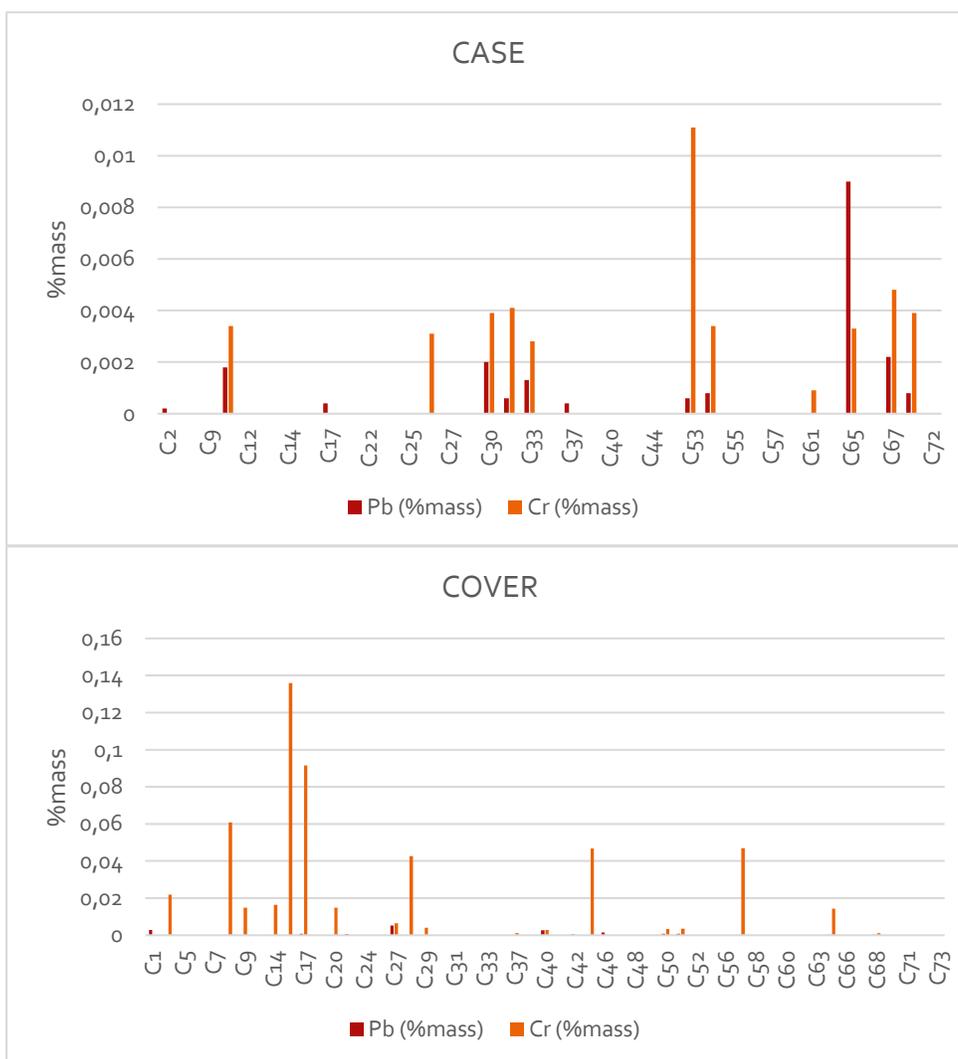


Figura 22 Contenuto di piombo e cromo nelle frazioni plastiche dei telefoni cellulari a fine vita

4.4.4 Caratterizzazione delle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita

Considerato l'esiguo numero di campioni di smartphone a fine vita (27 unità, prodotte nel periodo 2006-2016), non è stato possibile individuare un trend annuale riguardante l'utilizzo di ritardanti di fiamma bromurati. Analizzando il contenuto di Br determinato nelle tre tipologie di frazioni plastiche degli smartphone (Figura 23), si osserva che solo nel 44% dei campioni è stata riscontrata la presenza di Br, a fronte del 35% riscontrato in letteratura (Jandric et al., 2019) e già menzionato.

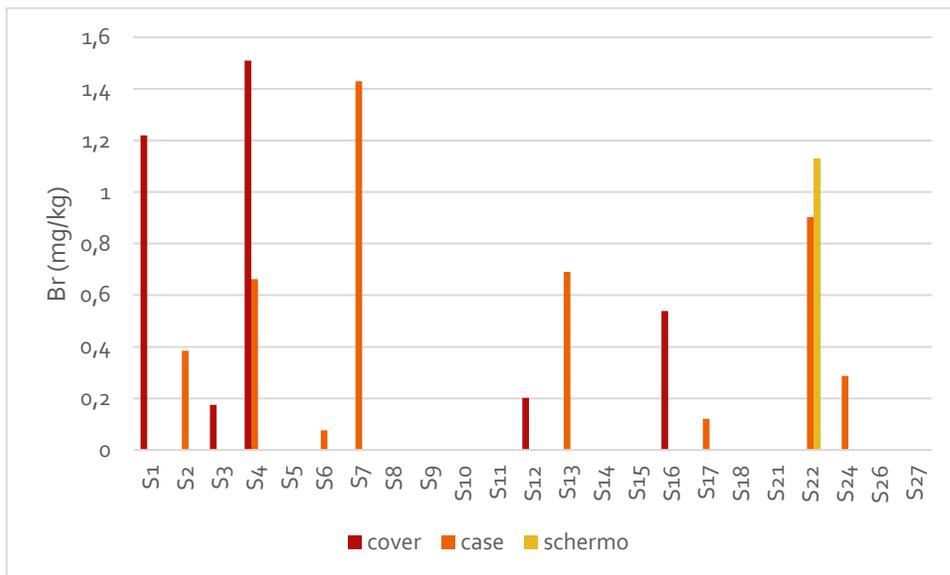


Figura 23 Contenuto di bromo nelle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita

Si può notare inoltre che è presente Br principalmente nelle cover e nei case, mentre solo in un caso sono state misurate quantità significative in uno schermo. La normativa RoHS prevede che, per poter essere immesso sul mercato, il materiale plastico contenga Br in concentrazioni inferiori a 1000 mg/kg. Nessun campione ha presentato valori di concentrazione superiori a tale limite e in

nessun campione derivante da smartphone a fine vita è stata inoltre riscontrata la presenza di Antimonio.

È stata successivamente valutata la concentrazione degli altri elementi sottoposti a restrizione, ovvero cromo, piombo e mercurio (Figura 24). Mentre il mercurio non è stato individuato in alcun campione, cromo e piombo sono stati rilevati soltanto all'interno dei case degli apparecchi.

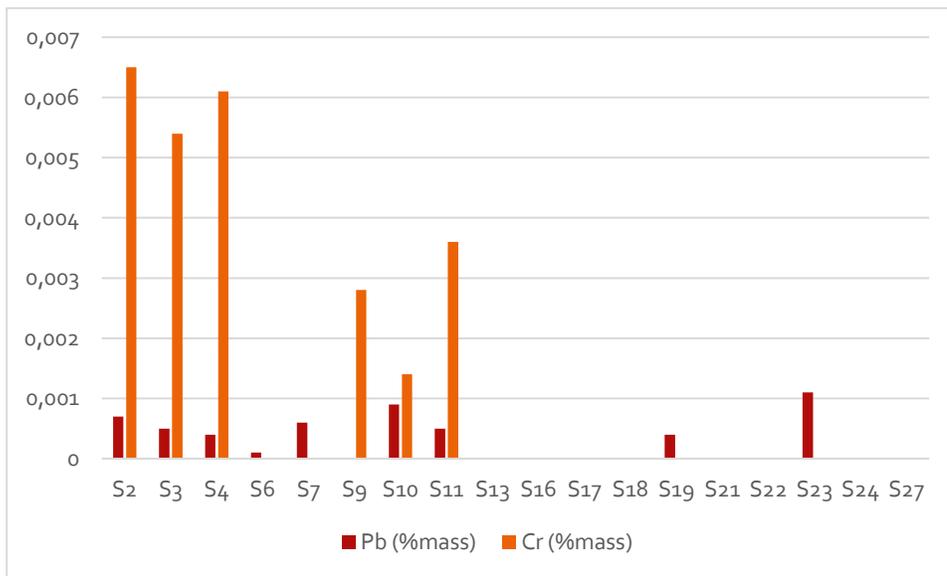


Figura 24 Contenuto di piombo e cromo nelle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita

Generalmente il cromo è presente in quantità sempre maggiori rispetto al piombo. La normativa impone una quantità massima di questi elementi di 1000 ppm, ovvero lo 0,1% in massa. I test sperimentali permettono di affermare che, nei campioni analizzati, questo limite non viene mai superato.

Il tenore di cloro è stato analizzato anche nel caso delle componenti plastiche degli smartphone a fine vita (Figura 25); i valori sono maggiori nelle cover (620-40700 mg/kg) rispetto a schermi (225-

10800 mg/kg) e case (321-5600mg/kg), a testimonianza del probabile uso di ritardanti di fiamma clorurati.



Figura 25 Contenuto di cloro nelle frazioni plastiche degli smartphone a fine vita

Capitolo 5: considerazioni e possibilità future

Per le categorie analizzate di componenti plastici derivanti da telefoni a fine vita non è stata riscontrata la presenza di sostanze pericolose vietate dalla normativa vigente. Ciò fa ben sperare che un domani possa essere presa in considerazione la possibilità di valorizzare all'interno della filiera di riciclo dei RAEE anche la frazione plastica contenuta in dispositivi per la telefonia mobile.

In base ai dati presenti in letteratura si può affermare che la componente plastica all'interno dei telefoni cellulari si costituisce principalmente da ABS e PC. Nei paragrafi seguenti verranno espone perciò le possibilità inerenti al riciclo di queste due classi di materiali plastici.

5.1 Separazione dei rifiuti plastici

L'incenerimento di materie plastiche ritardate alla fiamma mediante composti bromurati porta alla formazione e al rilascio in atmosfera di benzodiossine polibromurate e di benzofurani. Il presente lavoro ha dimostrato il limitato tenore di composti bromurati nelle frazioni plastica da R4, garantendone quindi un'elevata qualità per quanto riguarda il recupero energetico. Dati di letteratura dimostrano che la componente plastica all'interno dei dispositivi mobili contiene il 36.75% di ABS e il 4.99% di PC, e che essi risultano adatti al riciclaggio (Duy et al., 2019); anche il blend ABS/PC possiede una certa importanza grazie alle possibili applicazioni. Solitamente questi due polimeri si trovano insieme a HIPS, PMMA e PA; sono state studiate diverse tecniche per la separazione di ABS/PC dalle restanti componenti polimeriche quali l'utilizzo dell'idrociclone, la sedimentazione e la separazione elettrostatica. La flottazione, tra le varie soluzioni tecniche disponibili, è quella che garantisce il maggior numero di vantaggi: è economica e mostra la più alta resa di separazione per polimeri con densità simile.

Questa tecnica si basa sul principio per il quale piccole bolle di aria immesse al fondo di una vasca attacchino selettivamente le superfici idrofile, portandole così in superficie e permettendo la separazione. Purtroppo, però, le superfici polimeriche presentano bassa energia superficiale, sono perciò idrofobe e dovranno essere trattate superficialmente per migliorarne l'idrofilicità. Sono possibili diversi trattamenti, quali leggeri trattamenti termici, rivestimenti con ZnO e con carboni attivi, ossidazione superficiale. Queste soluzioni non sono però mai state sperimentate per blend ABS/PC.

È possibile inoltre utilizzare tecniche di ossidazione avanzata che si basano sull'attivazione di alcune specie chimiche in grado di generare agenti ossidanti altamente reattivi con composti organici. La tecnica più utilizzata è quella che prevede l'uso di perossido di idrogeno, in virtù del suo basso costo, ecosostenibilità e facilità di utilizzo. È spesso associato ad un trattamento con ultrasuoni: la loro combinazione permette la dissociazione di inquinanti organici, portando il perossido ad agire come uno scavenger radicalico. È stato dimostrato che mediante queste tecniche sia possibile raggiungere efficienze di separazione dal 98% fino al 99.5% a seconda del tempo di contatto e dalla concentrazione della soluzione (Duy et al., 2019).

Una volta constatato che sia possibile separare il blend ABS/PC, è importante studiare quale sia la strada più vantaggiosa per il recupero e il riciclo di materiale.

5.2 Recupero di energia e materia dai rifiuti plastici

È fondamentale garantire la migliore strategia per il recupero e il riciclaggio di materia dai RAEE. Il riciclo meccanico di RAEE prevede diversi stadi di comminazione e di separazione; questo porta ad

avere costi elevati in termini di investimento in macchinari, consumi energetici e manutenzione (Makri & Hahladakis, 2019). Si possono operare trattamenti idrometallurgici, come estrazione con solventi, precipitazione, filtrazione, o processi termochimici quali, ad esempio, gassificazione, pirolisi, incenerimento. Nel caso dei processi termochimici, i maggiori benefici si hanno per quanto riguarda il recupero energetico. I BFR possono portare però problemi durante la fase di riciclo, in quanto possono portare alla formazione di composti dannosi per l'ambiente.

Nel caso dei telefoni cellulari, la maggior parte della frazione plastica è composta da ABS e PC. Nel paragrafo precedente è stata presentata una delle possibili soluzioni per quanto riguarda la separazione del mix ABS/PC dal resto della frazione plastica presente in questi dispositivi; è inoltre importante trovare una tecnologia in grado di valorizzare adeguatamente questo materiale. La pirolisi viene vista da molti come la strada più favorevole (Areeprasert & Khaobang, 2018). Durante la pirolisi, le grandi molecole dei composti organici vengono decomposte ottenendo tre prodotti: prodotti gassosi non condensabili, prodotti gassosi condensabili e prodotti solidi, detti char. La presenza di catalizzatori è fondamentale perché non si formino composti nocivi come conseguenza della presenza di Bromo all'interno della frazione plastica (Blazso et al., 2007). E' stato dimostrato che la pirolisi di ABS/PC porti ad avere una maggior resa in termini di oli di pirolisi rispetto a quella delle PCB (Figura 26).

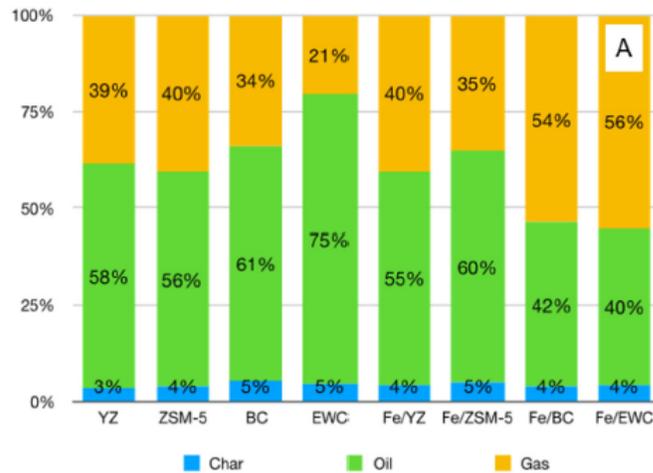


Figura 26 Distribuzione dei prodotti dopo pirolisi e reforming catalitico di ABS/PC (Areeprasert & Khaobang, 2018)

Inoltre, se si utilizza un catalizzatore contenente Fe, il processo di debromizzazione viene largamente favorito (Areeprasert & Khaobang, 2018). I prodotti di pirolisi verranno utilizzati per generare nuovo combustibile e chemicals, garantendo così la conversione di materiali plastici di scarto in prodotti a elevato valore aggiunto.

E' stata inoltre studiata la valorizzazione dei rifiuti plastici nel settore delle costruzioni in forma di aggregati riciclati, grazie all'elevata stabilità che i materiali termoplastici presentano in condizioni alcaline, quali quelle presenti nel calcestruzzo (Manjunath, 2016). Questi aggregati all'interno dei materiali da costruzione non garantiscono sempre un miglioramento nelle proprietà meccaniche, ma potrebbero prolungare la vita utile di questi materiali e migliorarne le proprietà di isolamento termico (Ruiz-Herrero et al., 2016). Solitamente questi aggregati vengono ottenuti da PET riciclato ma recenti studi hanno dimostrato come l'ABS ne migliori sensibilmente le proprietà isolanti (Makri & Hahladakis, 2019).

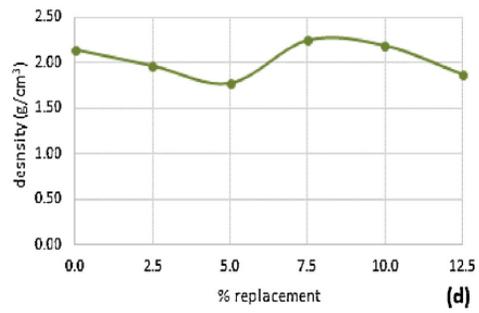
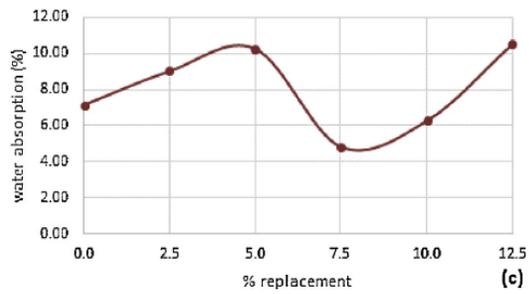
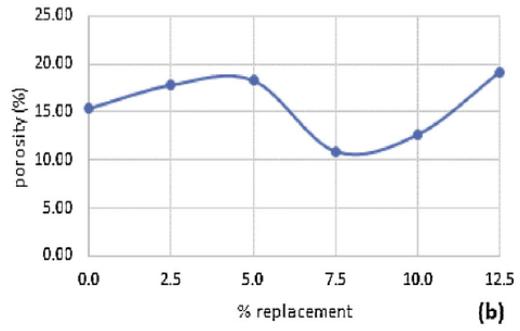
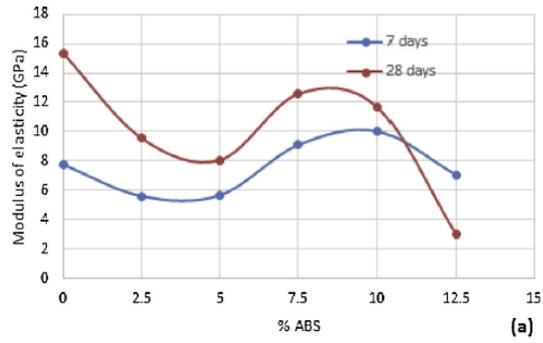


Figura 27 Variazione di alcune proprietà ingegneristiche a seconda della percentuale di aggregati inseriti nel cemento (Makri & Hahladakis, 2019)

Capitolo 6: conclusioni

Di tutto l'insieme dei RAEE (Rifiuti di apparecchiature elettriche e elettroniche), la categoria degli R4 è quella che presenta i minori tassi di intercettazione rispetto al flusso dei rifiuti prodotti e di conseguenza di trattamento finalizzato alla valorizzazione. Nello specifico, i telefoni cellulari e gli smartphone a fine vita, appartenenti alla categoria dei RAEE R4, sono spesso smaltiti in modo non appropriato nel flusso dei rifiuti solidi urbani. Anche qualora venissero raccolti, le politiche di trattamento attuali sono volte al recupero soltanto delle componenti che presentano maggiori valori di mercato, quali le schede a circuiti stampati (PCB) e le frazioni metalliche, nonostante il contenuto di materiali polimerici possa arrivare a costituire il 40% in peso di un singolo dispositivo. Considerando il valore di mercato delle diverse componenti, è stato dimostrato sperimentalmente che non è economicamente vantaggioso separare manualmente le diverse componenti dei telefoni a fine vita per consentire il recupero completo dei materiali; è anche vero però che la frazione plastica è in genere considerata come plastica mista di grado piuttosto basso, con quindi un basso valore di mercato e/o destinata a recupero energetico. È fondamentale, affinché si rispettino i target di riciclaggio posti dall'Unione Europea, che anche la frazione polimerica dei RAEE venga recuperata e valorizzata.

Questo elaborato di tesi analizza e discute la caratterizzazione delle componenti plastiche di 100 telefoni cellulari a fine vita, prelevati presso un centro di raccolta RAEE in Provincia di Torino. Le frazioni plastiche dei singoli campioni di telefoni cellulari a fine vita sono state analizzate mediante spettrometria XRF e i risultati ottenuti sono stati confrontati con i limiti imposti dalle normative RoHS e REACH nella specifica prospettiva del riciclaggio. In base ai risultati delle attività sperimentali non si è riscontrato che le frazioni plastiche all'interno di questa tipologia di apparecchiature contengano sostanze sottoposte a restrizione in quantità tali da non permetterne il riciclo.

Le possibilità più promettenti per ciò che concerne il destino di tali frazioni plastiche di scarto sembrerebbero dedicate al recupero di energia e materia. Tuttavia, il limite maggiore al riciclaggio delle frazioni plastiche dei telefoni a fine vita è rappresentato dal design: è oltremodo scomodo riuscire a separare le diverse componenti che costituiscono gli apparecchi, soprattutto nei modelli più recenti, inoltre non viene mai segnalata la natura della matrice polimerica che costituisce la singola parte. Esistono prospettive tecniche mature e prontamente applicabili alla piena scala per quanto riguarda la separazione delle varie tipologie di matrici e il recupero di materia, ma sarà soltanto l'imposizione di un ri-design di queste apparecchiature che ne garantirà la piena valorizzazione una volta giunte a fine vita.

Sitografia

<https://www.plasticseurope.org/it/resources/market-data>
<https://ec.europa.eu/eurostat/data/database>
<http://www.conai.org/download-documenti/#1>
<http://www.corepla.it/documentazione>
<https://www.minambiente.it/reach2018>
https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en
https://www.cdcaee.it/GetPage.pub_do?id=2ca980954c369c25014ce55c67350385
<https://www.repitaliasrl.com/il-progetto/impianti-di-pirolisi> 30/10/19

Bibliografia

- Alassali, A., Abis, M., Fiore, S., & Kuchta, K. (2019). Classification of plastic waste originated from waste electric and electronic equipment based on the concentration of antimony. *Journal of Hazardous Materials*, 380(July), 120874. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120874>
- Alassali, A., Picuno, C., Samara, H., Diedler, S., Fiore, S., & Kuchta, K. (2019). Antimony mining from PET bottles and e-waste plastic fractions. *Sustainability (Switzerland)*, 11(15), 1–14. <https://doi.org/10.3390/su11154021>
- Areeprasert, C., & Khaobang, C. (2018). Pyrolysis and catalytic reforming of ABS / PC and PCB using biochar and e- waste char as alternative green catalysts for oil and metal recovery. *Fuel Processing Technology*, 182(May), 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.006>
- Beccagutti, B., Cafiero, L., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Tuffi, R., & Vecchio Cipriotti, S. (2016). Characterization of some real mixed plastics from weee: A focus on chlorine and bromine determination by different analytical methods. *Sustainability (Switzerland)*, 8(11), 1–17. <https://doi.org/10.3390/su8111107>
- Blazso, M., Bozi, J., & Cze, Z. (2007). *Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates*. 79, 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.001>
- Duy, T., Tahtamouni, T. M. Al, Thi, P., & Quang, P. (2019). Journal of Environmental Chemical Engineering Selective flotation separation of ABS / PC from ESR plastic wastes mixtures assisted by ultrasonic catalyst / H₂O₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103354. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103354>
- Eriksen, M. K., & Astrup, T. F. (2019). Characterisation of source-separated, rigid plastic waste and evaluation of recycling initiatives: Effects of product design and source-separation system. *Waste Management*, 87, 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.006>
- Fontana, D., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Rao, C., & Forte, F. (2019). A comprehensive characterization of End-of-Life mobile phones for secondary material resources identification. *Waste Management*, 99, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.011>
- Hahladakis, J. N., & Iacovidou, E. (2019). An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of post-consumer plastic waste (PCPW): Focus on recycling. *Journal of Hazardous*

Materials, 380(July), 120887. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120887>

- Jandric, A., Part, F., Fink, N., Cocco, V., Mouillard, F., Huber-humer, M., & Salhofer, S. (2019). *Investigation of the heterogeneity of bromine in plastic components as an indicator for brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment with regard to recyclability*. November. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121899>
- Kumar, A., Holuszko, M., & Espinosa, D. C. R. (2017). E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 122, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>
- Makri, C., & Hahladakis, J. N. (2019). Use and assessment of “ e-plastics ” as recycled aggregates in cement mortar. *Journal of Hazardous Materials*, 379(February), 120776. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120776>
- Manjunath, B. T. A. (2016). Partial Replacement of E-plastic Waste as Coarse-Aggregate in Concrete. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 731–739. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.079>
- Martinho, G., Magalhães, D., & Pires, A. (2017). Consumer behavior with respect to the consumption and recycling of smartphones and tablets: An exploratory study in Portugal. *Journal of Cleaner Production*, 156(2017), 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.039>
- Ruiz-Herrero, J. L., Velasco Nieto, D., López-Gil, A., Arranz, A., Fernández, A., Lorenzana, A., Merino, S., De Saja, J. A., & Rodríguez-Pérez, M. Á. (2016). Mechanical and thermal performance of concrete and mortar cellular materials containing plastic waste. *Construction and Building Materials*, 104, 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.005>
- Tan, Q., Dong, Q., Liu, L., Song, Q., Liang, Y., & Li, J. (2017). Potential recycling availability and capacity assessment on typical metals in waste mobile phones: A current research study in China. *Journal of Cleaner Production*, 148, 509–517. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.036>
- Wang, R., & Xu, Z. (2014). Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, 34(8), 1455–1469. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.004>
- Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., & Su, S. (2013). Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, 33(2), 462–473. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.025>
- Zhang, Y., Su, H., Ya, M., Li, J., Ho, S. H., Zhao, L., Jian, K., Letcher, R. J., & Su, G. (2019). Distribution of flame retardants in smartphones and identification of current-use organic chemicals including three novel aryl organophosphate esters. *Science of the Total Environment*, 693, 133654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133654>