

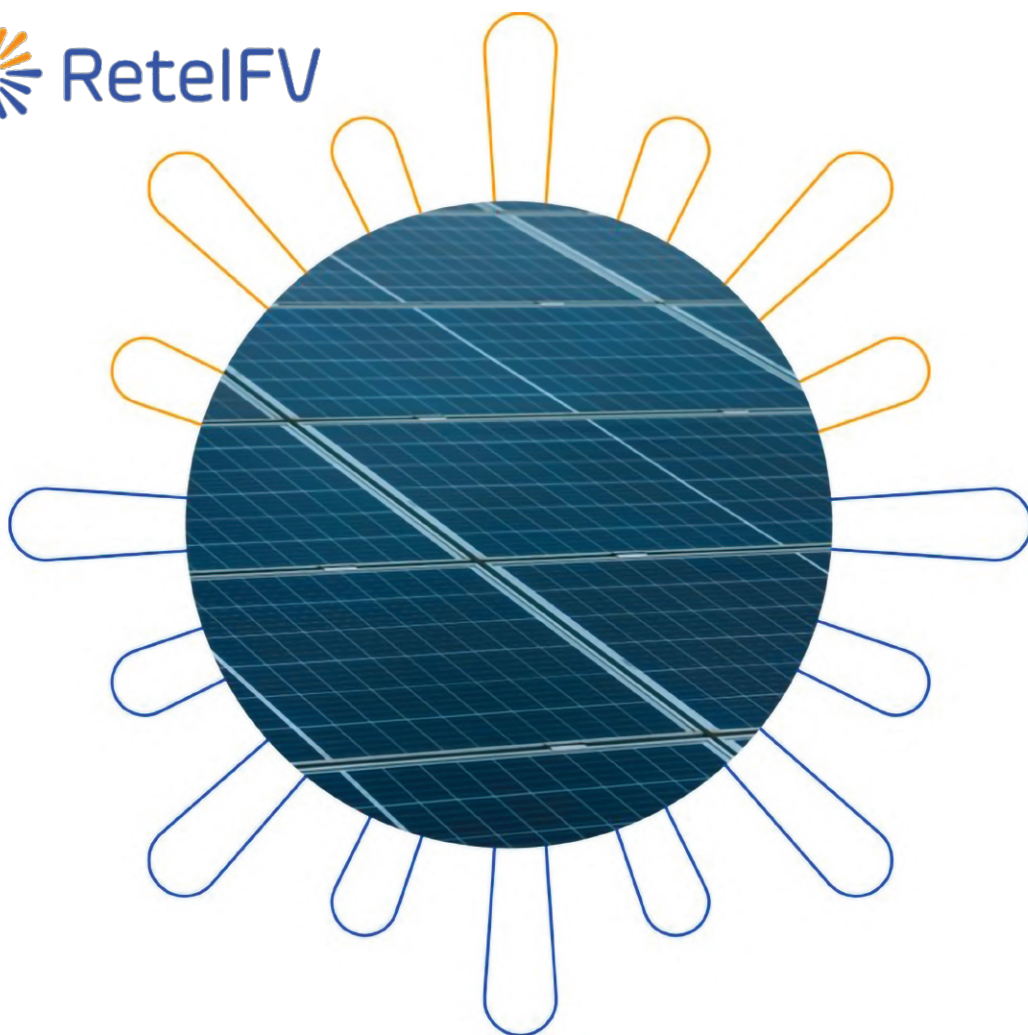


La Chimica e l'Industria online

 **Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana**



RetelFV

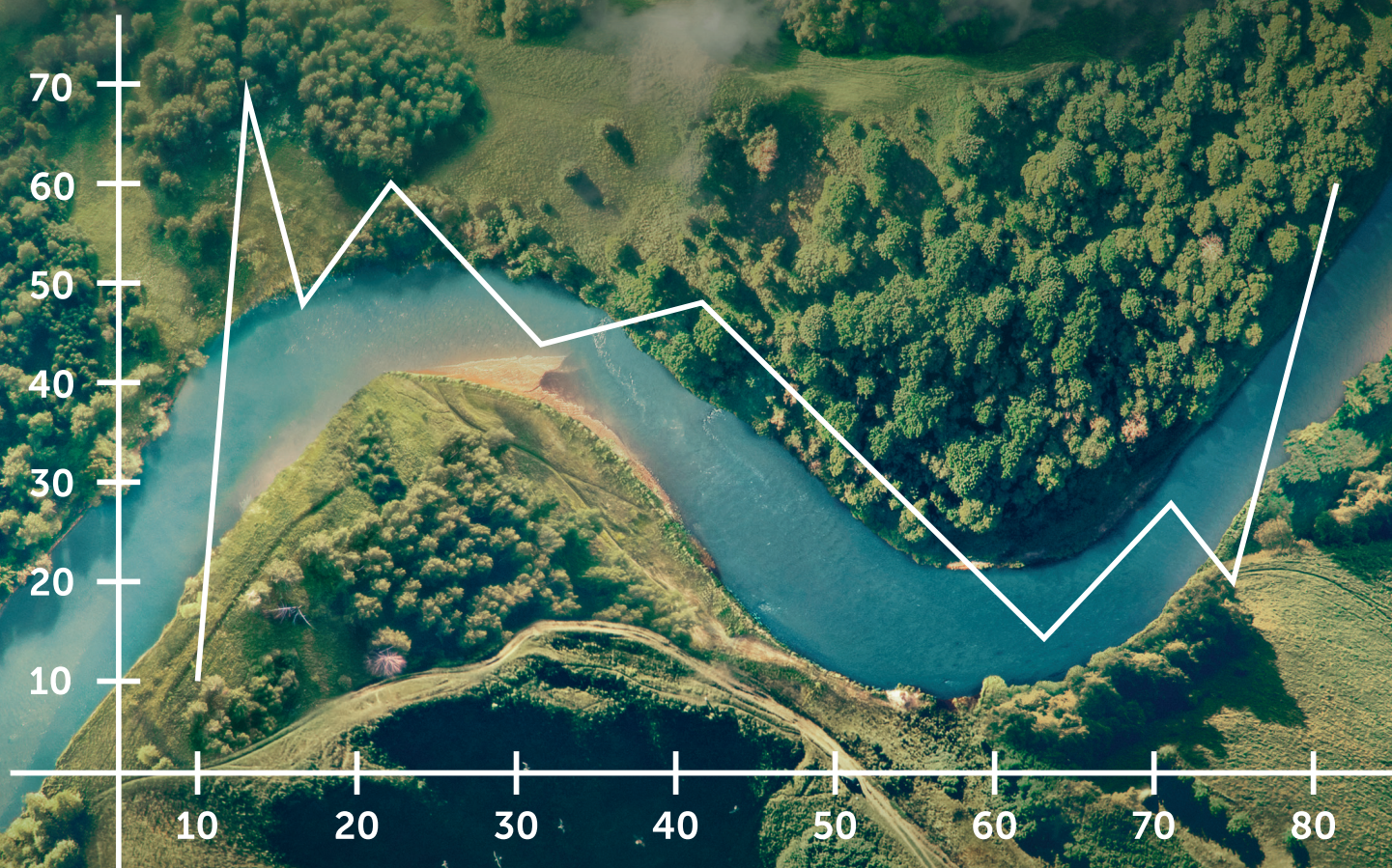


ISSN 2283-544X

Stato dell'arte del fotovoltaico

Progetti nazionali ed europei

Misuriamo e certifichiamo l'acqua da remoto e in tempo reale.



Abbiamo brevettato un metodo per la gestione di analizzatori in continuo sugli impianti e il controllo del relativo flusso di dati certificabili.

Un processo che unisce ai benefici delle procedure di un laboratorio accreditato il miglioramento dei tempi di analisi e la disponibilità in tempo reale di dati affidabili e precisi.

Scopri di più su gruppohera.it/laboratori



gruppohera.it

GRUPPO
HERA

Simona Binetti^a, Adalgisa Sinicropi^b^aDipartimento di Scienza dei Materiali, Centro MIBSOLAR, Università degli Studi di Milano-Bicocca^bDipartimento di Biotecnologie, Chimica e Farmacia, R²ES Lab, Università degli Studi di Siena

FOTOVOLTAICO: IL CONTRIBUTO ITALIANO SU INNOVAZIONE, RICICLO E SOSTENIBILITÀ

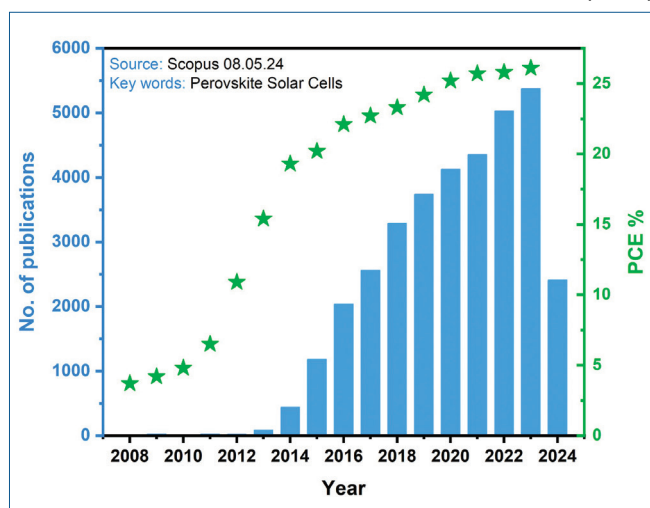
Il Green Deal Europeo, il pacchetto Fit for 55, Horizon Europe e il piano REPowerEU hanno posto la neutralità climatica entro il 2050 al centro del futuro socio-economico dell'Europa. Il fotovoltaico (FV) gioca un ruolo preminente nel raggiungimento degli obiettivi energetici dell'UE e di sostenibilità mondiale, con una crescita straordinaria della capacità globale installata che nel 2022 ha superato 1 TW. L'efficienza dei moduli è raddoppiata dal 2000 ed i prezzi sono diminuiti di circa il 95% dal 2011, rendendo il costo livellato dell'energia (LCoE) molto basso, da circa 10 €/MWh in Medio Oriente a circa 50 €/MWh in Germania, permettendo, di fatto, il conseguimento della *grid parity* in tutti i Paesi. Il FV è, quindi, già una fonte di energia chiave per la decarbonizzazione ed un ulteriore sviluppo e diffusione delle tecnologie fotovoltaiche nei prossimi anni sarà fondamentale per ridurre le emissioni di carbonio del mondo entro il 2050.

Si prevede che l'aumento esponenziale dell'installazione di impianti fotovoltaici porterà, d'altra parte, a milioni di tonnellate di rifiuti fotovoltaici entro il 2030-2050. Come riportato nell'articolo di P. Curchier *et al.*, è stato stimato che i rifiuti provenienti dai moduli fotovoltaici a livello mondiale potrebbero fornire tra 1,7 e 8 milioni di tonnellate di materie prime (vetro, Si, Ag, Cu, Al) entro il 2030, aumentando fino a circa 78 milioni di tonnellate entro il 2050. È importante, però, sottolineare come da un punto di vista normativo, il sistema di raccolta e riciclo è stato già regolamentato dalle normative WEEE sin dal 2012. I pannelli devono essere consegnati a 'strutture di raccolta' e opportunamente riciclati. Inoltre, nello stesso articolo si riporta che, con l'aumento della quantità di rifiuti dei pannelli, il riciclo di questi potrà offrire una fonte di materiali

che altrimenti dovrebbero essere estratti, contribuendo così ad un approccio più sostenibile della filiera dell'energia solare. Il mercato del riciclo dei pannelli è in crescita, con processi che arrivano anche al 96% di efficienza di riciclo, ma c'è ancora spazio per migliorare. Sicuramente, in futuro, l'uso su larga scala del FV richiederà che il settore diventi completamente circolare, progettando i pannelli in modo che siano facili da smontare, riparare, ristrutturare e riciclare. Questa sarà una sfida da affrontare tenendo conto anche che già, ad oggi, è stato stimato che il 25% dei pannelli FV a silicio potrebbe essere riparato e avere una seconda vita. Per garantire la decarbonizzazione e accelerare verso un sistema energetico che rispetti la *carbon neutrality*, è fondamentale anche considerare i fattori ambientali, economici e sociali in ogni fase della filiera di produzione dei dispositivi fotovoltaici. Per far ciò, e come descritto nell'articolo di P. Fornarini *et al.*, è possibile utilizzare metriche standardizzate di sostenibilità, come il Life Cycle Assessment. Ciò permette di individuare criticità e intervenire per ottimizzare l'eco-profilo delle tecnologie, guidando il processo decisionale verso pratiche che rispettino i principi dell'eco-innovazione. Per le tecnologie emergenti, questo significa «disegnare» il prodotto in una prospettiva che consenta di creare fin dal principio una catena del valore che rispetti i criteri dell'economia circolare.

Il cavallo di battaglia dell'industria fotovoltaica è la tecnologia al silicio cristallino, che rappresenta circa il 96% del FV installato negli ultimi vent'anni. Il silicio, ad oggi, non ha rivali con un'efficienza dei moduli dal 22 al 24%, vita media di 25-30 anni, *energy payback time* di 1-1,5 anni e basso costo. Tra le altre tecnologie del settore FV, quelle

a base di celle solari a film sottile in CuInGaSe_2 e CdTe sono mature e disponibili sul mercato, con efficienze record in laboratorio del 23% e 22%, rispettivamente. Tuttavia, i moduli commerciali hanno un'efficienza di circa il 17-18% e rappresentano solo il 4% del mercato totale. I principali limiti sono il divario di efficienza tra laboratorio e produzione, la produzione limitata rispetto al silicio cristallino, un rischio di investimento più alto e la preoccupazione circa l'uso di elementi rari (Ga, In, Te), considerati materiali critici dall'Unione Europea. Per superare quest'ultima criticità, tra le celle solari a film sottili emergenti, troviamo le kesteriti (CZTS, CZTSe, CZTSSe), materiali molto promettenti e basati su elementi abbondanti in natura. Le proprietà di questi materiali e le loro prospettive future sono descritte nell'articolo di V. Trifeletti e G. Tseberlidis. Tra le celle solari emergenti, quelle basate sulla perovskite (PSC) stanno attirando molta attenzione da parte della comunità scientifica per aver raggiunto rapidamente valori di efficienza record paragonabili a quelli del silicio, anche se su scala di laboratorio. Nel contributo di L.A. Castriotta e P. Mariani, gli autori descrivono le principali caratteristiche e le prestazioni delle PSC. Riportano, inoltre, come i bassi costi di produzione delle PSC insieme alle alte efficienze e al fatto che si possono fabbricare dispositivi a partire da una fase liquida a temperatura ambiente, rendano questa tecnologia molto attraente. Per dare l'idea del notevole interesse su questo argomento, nella figura sottostante è riportato il numero di articoli su PSC a confronto con l'incremento di efficienza (PCE)



del dispositivo dal 2008 ad oggi (fonte Scopus). Nonostante i progressi tecnologici, le PSC devono ancora superare ostacoli come scalabilità, stabilità e presenza del piombo, che solleva preoccupazioni ambientali e di sicurezza. La ricerca sta lavorando sullo sviluppo di tecniche di incapsulamento per proteggere le celle dal degrado derivante da agenti esterni, migliorarne la stabilità ed evitare il rilascio di piombo nell'ambiente. Inoltre, per un pieno sviluppo di questa tecnologia sarà anche necessario avere processi di riciclo a fine vita efficienti e sicuri. Le celle in silicio hanno quasi raggiunto il loro massimo teorico di efficienza che è del 29%. Per ridurre i costi dell'elettricità fotovoltaica e favorire la sua installazione su larga scala, sono necessari nuovi concetti di celle solari scalabili a più alte prestazioni e con affidabilità equivalente ai prodotti in silicio. Una strada per aumentare l'efficienza è quella di accoppiare più materiali e giunzioni p-n in una cella solare tandem che utilizza la luce in modo efficiente. Infatti, i fotoni ad alta energia possono essere assorbiti da una cella superiore, ad esempio PSC, mentre i fotoni a bassa energia, trasmessi da quest'ultima, possono essere assorbiti e convertiti da una cella inferiore, ad esempio in silicio. Con questo approccio si possono teoricamente raggiungere efficienze anche del 45%. Di fatto, nel 2023, è stato raggiunto il 34% di efficienza certificato da NREL (www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html), anche se su celle tandem di 1 cm^2 .

Per motivi editoriali non è stato possibile dare spazio a tutte le realtà italiane che operano nel FV, pertanto, per una panoramica più completa del contributo italiano alla ricerca, sviluppo e innovazione, si veda l'articolo di M. Mazzer e D. Moser sulle *best practice* della Rete Italiana del FV.



La Rete Italiana del Fotovoltaico per la ricerca, lo sviluppo e l'innovazione, promuove la collaborazione fra Centri di ricerca e Industria fotovoltaica sui principali obiettivi scientifici, tecnologici e di innovazione propedeutici alla competitività del settore fotovoltaico, accelerando lo sviluppo di soluzioni in grado di realizzare la transizione energetica verso le fonti rinnovabili nei tempi previsti dai piani sottoscritti dall'Italia.

www.reteitalianafotovoltaico.it



**KAHLBERG
CONSULTING**

UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA

REACH POLIMERI

Consorzi, Grouping, RegISTRAZIONI

PRODUCT SAFETY

(GHS; Regolamento CLP; MSDS Notifiche PCN e SCIP, SVHC)






KKDIK - REACH Turco

UK REACH

K-REACH - Corea

DB REACH Polymers

IL MIGLIOR SOFTWARE per la gestione
del vostro **PORTFOLIO POLIMERI**, per essere
pronti al Nuovo Regolamento **REACH**:

-  **FORMULAZIONE**
-  **GRUPPI FUNZIONALI**
-  **PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE**
-  **NOTIFICA**
-  **ALTRE IMPORTANTI FUNZIONI**

in collaborazione con

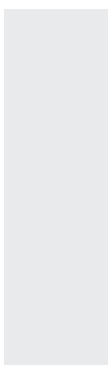


Know the rules, play your market.



EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - RESTO DEL MONDO
www.kahlbergconsulting.com

Immagine di copertina per concessione di Rete IFV



EDITORIALE

- 3 FOTVOLTAICO: IL CONTRIBUTO ITALIANO SU INNOVAZIONE, RICICLO E SOSTENIBILITÀ**
Simona Binetti, Adalgisa Sinicropi

ATTUALITÀ

- 9 SECONDA CONFERENZA RETE ITALIANA DEL FOTVOLTAICO**
David Moser, Simona Binetti, Adalgisa Sinicropi

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

- 10 IL RICICLO DEI RIFIUTI DEI PANNELLI FOTVOLTAICI**
Ferruccio Trifirò

CHIMICA & FOTVOLTAICO

- 12 PARSIVAL: RIFIUTI FOTVOLTAICI E SILICIO**
Pietro Giovanni Cerchier, Francesco Miserocchi, Luca Pezzato, Luc Federzoni, Maria Lucia Protopapa, Nicola Taurisano, Vitantonio Valenzano, Matilde Amadio, Emiliano Tolusso, Francesco Marzullo, Santiago Rosado, Silvia Oñate, Lidia Gullon Corral, Leticia Presa, Jan Philipp Mai, Julian Pudack, Lars Krüger, Silvia Rizzato, Giuseppe Maruccio, Katya Brunelli

- 18 ASPETTI DI SOSTENIBILITÀ DEL FOTVOLTAICO**
Paola Fornarini, Federico Rossi, Carmen Coppola

- 22 FOTVOLTAICO INORGANICO: SFIDE E PROSPETTIVE**
Vanira Trifiletti, Giorgio Tseberlidis

- 27 FOTVOLTAICO A PEROVSKITE: DALLA RICERCA ALL'INDUSTRIA**
Luigi Angelo Castriotta, Paolo Mariani

- 33 LA RETE ITALIANA FOTVOLTAICO PER R&I**
Massimo Mazzer, David Moser

CHIMICA & CATALISI

- 38 IL PROGETTO CHASS PER MIGLIORARE L'EFFICIENZA DEI CATALIZZATORI DENOX**
Gloria Berlier

CHIMICA & MATERIALI

- 41 SVILUPPO ECOSOSTENIBILE DI POLIMERI E CARBONI ULTRA POROSI PER LO STOCCAGGIO E IL TRASPORTO DI IDROGENO**
Leonardo Marchese, Enrica Gianotti, Giorgio Gatti, Maurizio Cossi

- 44 COBALT PERSPECTIVES**
Alberto Cremona, Corrado Colombo

PAGINE DI STORIA

- 50 DIAMO A ROSALIND QUELLO CHE È DI ROSALIND**
Franco Calascibetta

55 RECENSIONI LIBRI

DALLA LETTERATURA

- 58** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

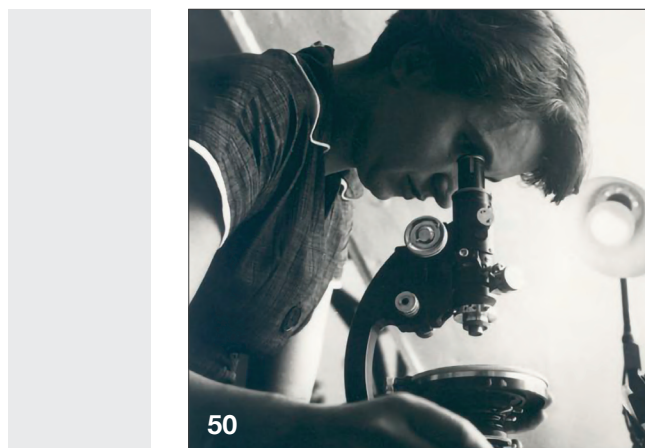
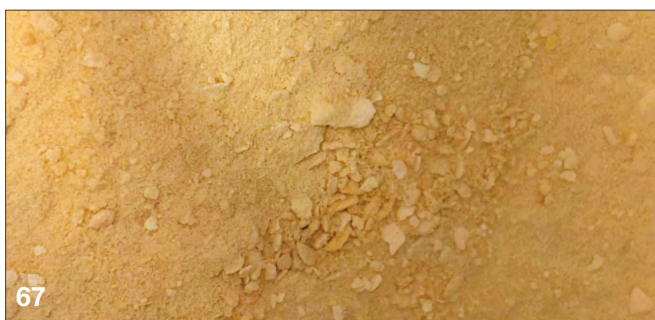
- 60 FOTVOLTAICO SENZA RETORICA**
Claudio Della Volpe

SCI INFORMA

- 62 LA NASCITA DEL GRUPPO DI EPISTEMOLOGIA E STORIA DELLA CHIMICA**
Giovanni Villani

AIDIC

- 67 RECUPERO DEI METALLI STRATEGICI E CRITICI DAI CATALIZZATORI ESAUSTI, DAGLI SFRIDI DI PRODUZIONE DI BATTERIE E DAGLI SCARTI DI PRODUZIONE DEI FRENI**
Enrico Fiori, Giacomo Ventura



 **Chimica e Industria online**
Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

DIRETTORE RESPONSABILE

Matteo Guidotti

VICE-DIRETTORE

Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini
Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Catia Arbizzani, Tiziano Bandiera, Silvia Bordiga, Franco Calascibetta,
Martino Di Serio, Matteo Guidotti, Mario Marchionna,
Carmela Maria Montone, Oreste Piccolo, Anna Simonini,
Adalgisa Sinicropi, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Alessandro Abbotto, Eleonora Aquilini, Giuliana Bianco,
Maria Laura Bolognesi, Luigi Campanella, Sergio Carrà,
Mario Chiesa, Silvia Colombo, Claudio Greco, Gaetano Guerra,
Alessandra Magistrato, Piero Mastroioli,
Moreno Meneghetti, Paola Minghetti, Luigi Mondello,
Nadia Mulinacci, Antonio Proto, Monica Santamaria, Raffaele Riccio

DIRETTORE ONORARIO

Ferruccio Trifirò

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,
Silvia Cauteruccio, Monica Civera

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
domiciacipriani@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

Think CDMO Think PROCOS



OUR PLANT



**OUR HPAPI
DEPT.**



**OUR
CAPABILITY**



OUR FUTURE

ABOUT US

PROCOS S.P.A. is a Contract Development and Manufacturing organization (CDMO), specializing in the development, scale-up and production of Active Pharmaceutical Ingredients (APIs), advanced intermediates and related services for the pharmaceutical industry. Located in Cameri, Italy, PROCOS size 155,000 sq. meter of cutting-edge multipurpose plant, fully designed under cGMP compliance, with 560 m³ of reactor capacity. The site fully is audited and approved by the main regulatory authorities including AIFA, FDA and PMDA. PROCOS provides 360° support to Customers, providing the most advanced techniques (like flow chemistry, QbD, Automation...) to ensure successful development and supply of their API from preclinical to commercial through all the phases.



+39-0321-642211



Via Matteotti 249
28062 Cameri (NO)
Italy



procos@procos.it
www.procospa.it



it.linkedin.com/company/procos-spa
www.instagram.com/procos_spa/



David Moser^a, Simona Binetti^b, Adalgisa Sinicropi^c

^aInstitute for Renewable Energy, Eurac Research

^bDipartimento di Scienza dei Materiali, Centro MIBSOLAR, Università degli Studi di Milano-Bicocca

^cDipartimento di Biotecnologie, Chimica e Farmacia, R²ES Lab, Università degli Studi di Siena

SECONDA CONFERENZA RETE ITALIANA DEL FOTOVOLTAICO



Dopo il successo dell'anno scorso a Milano, la comunità rappresentata dalla Rete Italiana del Fotovoltaico per la ricerca, sviluppo e innovazione (<https://www.reteitalianafotovoltaico.it>) si è trovata a Bolzano l'11 e il 12 di giugno in occasione della seconda edizione della Conferenza della Rete (<https://www.reteitalianafotovoltaico.it/conferenza-annuale-2024/>).

L'evento ha riunito i principali attori del settore fotovoltaico italiano, provenienti da università, centri di ricerca e aziende, per discutere le ultime novità ed i progressi in questo campo fondamentale per la transizione energetica. I 250 partecipanti hanno animato l'evento con 24 presentazioni, 4 panel di discussione e 100 poster.

Tra i protagonisti della conferenza anche i dottorandi dei due cicli del Dottorato Nazionale per il fotovoltaico finanziato dal PNRR (<https://corsi.unisa.it/photovoltaics/en/home>).

Le tematiche affrontate hanno coperto tutta la catena del valore, dai miglioramenti in efficienza e stabilità di perovskite ed altri materiali emergenti, all'uso duale di moduli e sistemi FV per esempio in edifici, agrivoltaico e fotovoltaico flottante, all'integrazione nelle reti elettriche fino a studi relativi alla sostenibilità e a scenari futuri dove il fotovoltaico coprirà un ruolo di fondamentale importanza. La sessione plenaria



ha coinvolto attori industriali e rappresentanti del mondo della ricerca che hanno discusso del futuro del fotovoltaico in Italia, dal ritorno della manifattura di moduli fino al ruolo di impianti *utility scale* e di comunità energetiche all'interno degli scenari futuri. Durante la conferenza, i coordinatori della Rete Italiana del Fotovoltaico hanno inviato una cartolina ciascuno con un messaggio importante da veicolare a tutti i partecipanti (vedi immagine sotto). L'evento si è tenuto presso il NOI Techpark ed è stato organizzato dall'Institute for Renewable Energy - Eurac Research e co-organizzato da ETA Florence Renewable Energies.



IL RICICLO DEI RIFIUTI DEI PANNELLI FOTOVOLTAICI

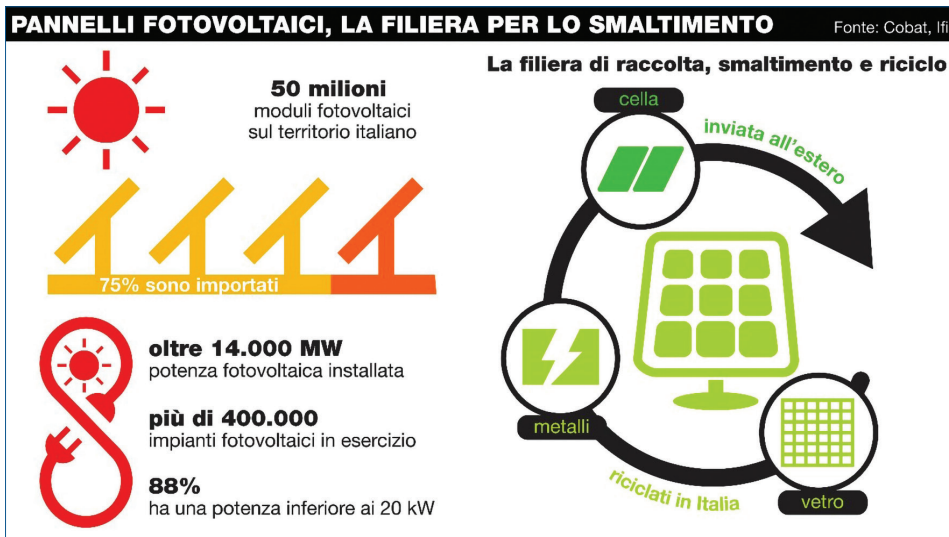
I rifiuti dei pannelli fotovoltaici, che hanno una vita tra i 25 e i 30 anni, sono considerati “Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche” (RAEE) e quindi soggetti a specifiche regolamentazioni per la loro gestione e il loro smaltimento. A partire dal 2014, la Direttiva Europea ha previsto che le responsabilità dello smaltimento dei pannelli fotovoltaici dovessero essere le seguenti: per gli impianti domestici fino a 10 kW, i rifiuti dovevano essere consegnati nei centri di raccolta RAEE per il corretto smaltimento ed i costi dovevano essere a carico dei produttori; per gli impianti industriali superiori a 10 kW, i rifiuti dovevano essere sempre gestiti dai centri di raccolta RAEE ed i costi e le responsabilità di smaltimento per gli impianti installati prima del 21 aprile 2014 dovevano essere a carico dei proprietari, mentre per quelli installati dopo il 21 aprile 2014 dovevano essere a carico dei produttori [1].

In genere, un pannello fotovoltaico è costituito da uno strato di vetro protettivo, seguito da un sottile strato di materiale polimerico, l'etilvinilacetato (EVA), che funge da collante per far aderire la cella (in gran parte a base di silicio, con piccole quantità di argento e alluminio, rame e stagno per i contatti elettrici), seguito da un secondo strato di EVA e da una superficie polimerica posteriore di supporto, generalmente a base di polietilentereftalato (PET), il tutto racchiuso in una cornice di alluminio [2]. Sia il vetro che il PET proteggono la cella da fattori ambientali come pioggia, vento e grandine. Il cuore di un pannello fotovoltaico è la cella fotovoltaica, che per il 96% dei moduli in commercio è di silicio cristallino, mentre il restante 4% è composto da film di CdTe o di CIGS (CuInGaSe_2).

Il trattamento dei rifiuti dei pannelli fotovoltaici può essere realizzato solo con trattamento meccanico, ma può anche essere accompagnato da un trattamento termico e/o chimico. Maggiori informazioni sui processi attualmente operativi e su quelli in fase di ricerca e sviluppo si possono trovare in questo numero della rivista nell'articolo di P. Cerchier *et al.* (9-Tech Srl).

I materiali recuperati dai pannelli fotovoltaici sono i seguenti [3]:

- vetro: è il materiale presente in maggiore quantità, con circa il 74% del peso. Viene separato con un processo di delaminazione dalle parti in silicio e dalle componenti elettroniche e riutilizzato in ambito edilizio, per la produzione di nuovo vetro o per la creazione di ceramiche. Solo in piccole quantità (a causa delle sue impurezze) è riciclato in pannelli fotovoltaici;
 - alluminio: presente sulle cornici dei pannelli fotovoltaici e sui loro supporti, può essere facilmente separato dalle altre componenti ed è sempre riciclabile in nuovi pannelli;
 - silicio: con una percentuale in peso di circa il 3%, dopo essere stato separato e raffinato, può essere riutilizzato, ad oggi, per l'industria chimica. Altre possibili applicazioni includono l'uso nelle batterie e, in linea di principio, per produrre nuove celle solari. Quest'ultimo utilizzo non è conveniente al momento, in quanto l'eventuale contaminazione del silicio durante il processo di riciclaggio porterebbe a celle solari di minore efficienza, che non troverebbero mercato;
 - plastica: a base di EVA, utilizzata come collante, può essere riciclata per la produzione di nuovi materiali plastici;
 - metalli rari e schede elettroniche: utilizzati per il funzionamento della parte elettrica ed elettronica degli impianti, contengono argento (eventualmente indio, gallio e tellurio per il 4% del mercato basato sulle celle in CIGS e CdTe). Questi materiali vengono generalmente recuperati per essere impiegati in altre applicazioni elettroniche, mentre le schede elettroniche sono smaltite come rifiuti RAEE.
- I vantaggi del riciclo dei pannelli fotovoltaici sono [4]:
- conservazione delle risorse: i pannelli contengono una serie di materiali preziosi e non rinnovabili; riciclandoli si contribuisce a preservare la natura;
 - riduzione degli impatti climatici: il riciclo dei rifiuti fotovoltaici contribuisce a ridurre le emissioni di gas serra legate alla produzione di nuovi materiali;



In Francia, a Grenoble, la Rosi Solar ha inaugurato nel gennaio 2023 [7] il primo impianto al mondo di riciclaggio totale dei rifiuti di pannelli fotovoltaici. Gli stadi del processo includono la fusione degli involucri di plastica dei pannelli in un forno, la successiva separazione meccanica del vetro dai metalli di interesse e la completa dissociazione dei metalli mediante un bagno chimico, ottenendo silicio da riciclare nei pannelli.

- riduzione del consumo di energia: i materiali riciclati richiedono meno energia;
- riduzione dell'inquinamento: si riduce l'inquinamento dell'aria, del suolo e dell'acqua sotterranea, in quanto si diminuisce la quantità di materiali che possono finire in discarica o essere smaltiti in modo improprio.

Riguardo i materiali che possono essere riciclati da un pannello fotovoltaico di 22 kg, da parte dell'industria sono riportati i seguenti dati [5]: 0,1 kg di schede elettriche, 0,2 kg di metalli vari, 1,7 kg di plastiche, 2,8 kg di silicio, 2,9 kg di alluminio e 13,8 kg di vetro. Per l'impianto di Sogliano (Forlì-Cesena), sono riportati gli stessi dati, ma in altri impianti queste quantità possono essere leggermente diverse.

Per quanto riguarda l'Italia, nel settembre 2023 ENEA ha brevettato un processo [2] per recuperare il silicio dai rifiuti dei pannelli. Esso prevede una prima separazione di alcuni componenti del pannello, seguita dalla macinazione, ottenendo frammenti vetrosi, agglomerati di EVA e una terza frazione composta da scaglie di silicio e strati polimerici. Tramite pirolisi, viene estratto il silicio utilizzato per formare leghe con il litio.

A Sogliano sul Rubicone (Forlì-Cesena), l'azienda Sogliano Ambiente ha realizzato, nel 2021, un impianto di riciclo di rifiuti di pannelli fotovoltaici provenienti da tutta Italia [6], riuscendo a recuperare il 97% della componentistica dei pannelli, grazie all'utilizzo di celle fotovoltaiche a base di silicio mono e policristallino, impiegate nel 94% dei pannelli fotovoltaici installati in Italia.

Il 9 maggio 2024, la start-up 9-Tech ha realizzato a Marghera un impianto pilota per il riciclaggio di pannelli fotovoltaici [8]. Dopo essere stati smontati nelle diverse componenti, i pannelli sono stati tagliati in strisce di 30 cm, sottoposti a un trattamento termico per eliminare l'incapsulante EVA per combustione e poi separati meccanicamente in nastri di rame, celle di silicio e vetro.

In Italia, attualmente ci sono 10 impianti di riciclo dei rifiuti di pannelli fotovoltaici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Riciclo pannelli fotovoltaici: come si fa | Sorgenia](#)
- [2] [Riciclo pannelli fotovoltaici: il brevetto dell'Enea \(baywa-re.it\)](#)
- [3] [Riciclo pannelli fotovoltaici: lo smaltimento - GreenStyle](#)
- [4] [Riciclo dei rifiuti fotovoltaici: Un approfondimento \(aceper-energie-rinnovabili.it\)](#)
- [5] [La grande sfida del riciclo dei pannelli fotovoltaici \(economicircolare.com\)](#)
- [6] [Impianto Smaltimento Rifiuti RAEE e Trattamento | Sogliano Ambiente \(soglianoambiente-raee.it\)](#)
- [7] [Riciclo pannelli solari: questa start up francese ha trovato il modo di "decomporli" e recuperare tutti i metalli \(silicio in primis\) - greenMe](#)
- [8] [Impianto pilota per il riciclo di pannelli, i risultati della sperimentazione - pv magazine Italia \(pv-magazine.it\)](#)



Pietro Giovanni Cerchier^a, Francesco Miserocchi^a,
Luca Pezzato^{a,l}, Luc Federzoni^b, Maria Lucia Protopapa^c,
Nicola Taurisano^c, Vitantonio Valenzano^c, Matilde Amadio^d, Emiliano Toluoso^d,
Francesco Marzullo^d, Santiago Rosado^e, Silvia Oñate^e, Lidia Gullon Corral^e, Leticia Presa^f,
Jan Philipp Mai^{g,h}, Julian Pudack^h, Lars Krüger^h, Silvia Rizzatoⁱ, Giuseppe Maruccioⁱ, Katya Brunelliⁱ

^a9-Tech Srl, Eraclea (VE, IT)

^bCEA & SolReed, Grenoble (FR)

^cENEA, Brindisi (IT)

^dERION, Milano (IT)

^eFundación Gómez Pardo, Madrid (ES)

^fUniversidad Politécnica de Madrid, Madrid (ES)

^gJPM Silicon & Circular Silicon, Braunschweig (DE)

^hNorcSi, Halle (Saale, DE)

ⁱUniversità del Salento, Lecce (IT)

^lUniversità di Padova, Padova (IT)

*corresponding author: info@9tech.it

PARSIVAL: RIFIUTI FOTOVOLTAICI E SILICIO

PARSIVAL è un progetto che vuole risolvere il problema dei rifiuti fotovoltaici nelle regioni Puglia (Italia) ed Estremadura (Spagna) tramite tecnologie per il riutilizzo ed il riciclo dei moduli a fine vita. Il progetto mira anche allo studio di tre diverse applicazioni per il silicio recuperato (batterie agli ioni di litio, ferroleghie e industria dell'alluminio) in modo da trovare il percorso più adatto per valorizzarlo.

Introduzione

La capacità fotovoltaica totale installata nel mondo è aumentata esponenzialmente dal 1990: ha raggiunto 1 TW alla fine del 2022 [1] e si prevede che aumenterà ulteriormente a 1,6 TW entro il 2030 e a 4,5 TW entro il 2050 [2].

Tenendo conto che la vita media dei pannelli fotovoltaici è di 25 anni e considerando l'enorme crescita registrata nel settore fotovoltaico dal 2000 [3], nel giro di pochi anni verranno prodotte quantità significative di rifiuti fotovoltaici. È stato previsto che i rifiuti derivanti da moduli fotovoltaici in tutto il mondo potrebbero fornire tra 1,7 e 8 milioni di tonnellate di materie prime (vetro, Si, Ag, Cu, Al) entro il 2030, salendo ulteriormente a circa 78 milioni di tonnellate entro il 2050 [2].

Questa tipologia di rifiuti è generalmente collocata in discarica, anche se circa il 40% dei dispositivi potrebbe continuare a funzionare se adeguatamente ricondizionato. Al momento, la ricertificazione e la preparazione per il riutilizzo non viene mai eseguita e solo il 10% dei rifiuti fotovoltaici viene riciclato in tutto il mondo [4]. Inoltre, l'unico approccio

di riciclo per i pannelli fotovoltaici su scala industriale si basa su un processo di triturazione per via meccanica, che recupera alluminio dai telai, rame dai contatti e granuli di vetro dalla setacciatura della miscela triturata. Questo metodo causa la perdita di materie prime come l'argento e il silicio, che rappresentano oltre il 60% del valore economico di un pannello [5].

La sfida del riciclo del fotovoltaico diventerà più critica nei prossimi anni, in particolare in alcune regioni di Paesi EIT RIS (EIT - Regional Innovation Scheme), cioè a moderato grado di innovazione, dove sono installati molti impianti e non sono presenti soluzioni di riciclaggio avanzate. L'esperienza e le tecnologie sviluppate dal consorzio PARSIVAL vengono sfruttate per risolvere questo problema in Puglia ed Estremadura (nella Spagna sud-occidentale), che rientrano fra queste regioni. PARSIVAL vuole studiare la realizzazione in Puglia di un impianto di ricondizionamento e riciclo di moduli fotovoltaici con la creazione di una filiera per valorizzare il silicio recuperato per poi esportare i risultati in Estremadura (Fig. 1).

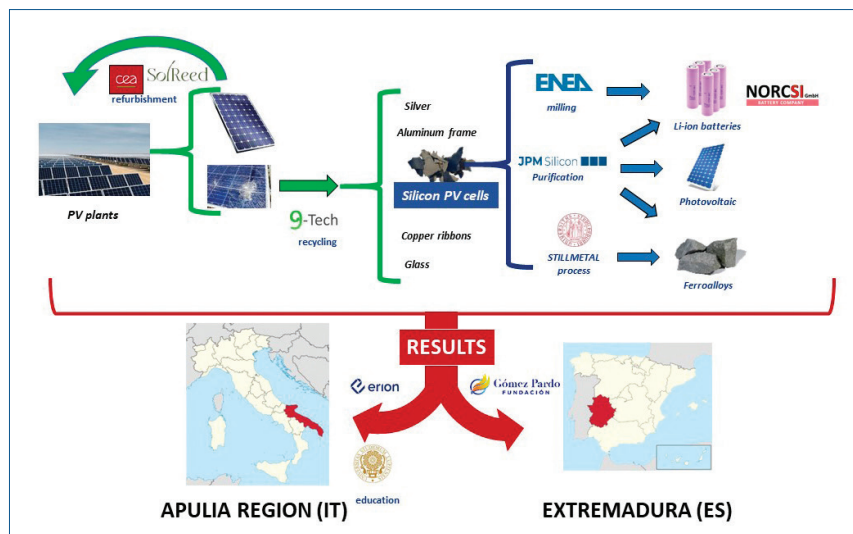


Fig. 1 - Schema del progetto PARSIVAL

In questo lavoro vengono presentati i risultati tecnici del primo anno del progetto: l'analisi svolta delle installazioni fotovoltaiche in Puglia ed Estremadura, i risultati dei test delle tecnologie di riutilizzo e riciclo e l'applicazione del silicio recuperato in tre diversi settori.

Analisi delle installazioni fotovoltaiche in Puglia ed Estremadura

Tra il 2005 e il 2013, grazie agli incentivi finalizzati alla realizzazione di impianti fotovoltaici, l'adozione dell'energia fotovoltaica in Italia è esplosa. Dal 2010 al 2013, la capacità totale di potenza installata è passata da meno di 4.000 MW a 17.000 MW. Durante il decennio 2005-2015, il settore ha mantenuto un impressionante tasso di crescita medio annuo del 63,7%. Tuttavia, con la conclusione dei sussidi statali, i progressi dell'Italia nel fotovoltaico hanno subito un notevole rallentamento. Al 31

dicembre 2022 in Italia si contano 1.225.431 impianti fotovoltaici, per una potenza complessiva di 25.064 MW. La dimensione media degli impianti è di poco superiore ai 20 kW (Fonte GSE, Terna).

Nel grafico riportato in Fig. 2a, si può notare la fase iniziale di rapida espansione, spinta in gran parte dai diversi schemi di incentivazione pubblica, in particolare le ultime tre iterazioni del Conto Energia. Dal 2013 si è verificato un notevole cambiamento, che ha segnato l'inizio di una fase di consolidamento all'interno dell'industria fotovoltaica italiana. La Puglia ha una potenza

totale installata di circa 3000 MW, e rappresenta il 12,2% della potenza installata a livello nazionale.

La capacità fotovoltaica spagnola è caratterizzata da due periodi di crescita. Il primo periodo va dal 2006 al 2008 e la capacità installata è aumentata da 132 a 3.384 MW. Questo aumento è il risultato del sistema di sovvenzioni offerto dal governo spagnolo per incoraggiare l'installazione di pannelli fotovoltaici [6].

L'energia fotovoltaica ha continuato a crescere moderatamente fino all'inizio del secondo periodo di crescita nel 2019, quando è aumentata di nuovo in modo esponenziale [7]. Nel 2018 la capacità fotovoltaica in Spagna era di 4.780 MW, mentre nel 2023 ha raggiunto circa 22.256 MW. Durante questo periodo, la riduzione dei costi di produzione dei pannelli fotovoltaici ha avuto un impatto fondamentale sulla produzione di energia solare [8]. La situazione in Estremadura segue la stessa tendenza.

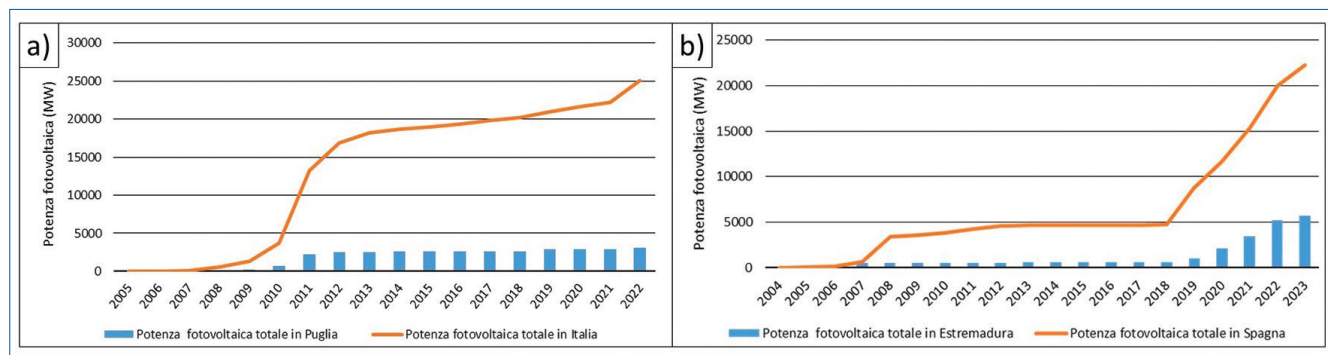


Fig. 2 - Potenza fotovoltaica totale installata: a) Puglia e Italia 2005-2022 e b) Spagna, Estremadura 2004-2023. Fonte: Terna-Gaudi, 2023

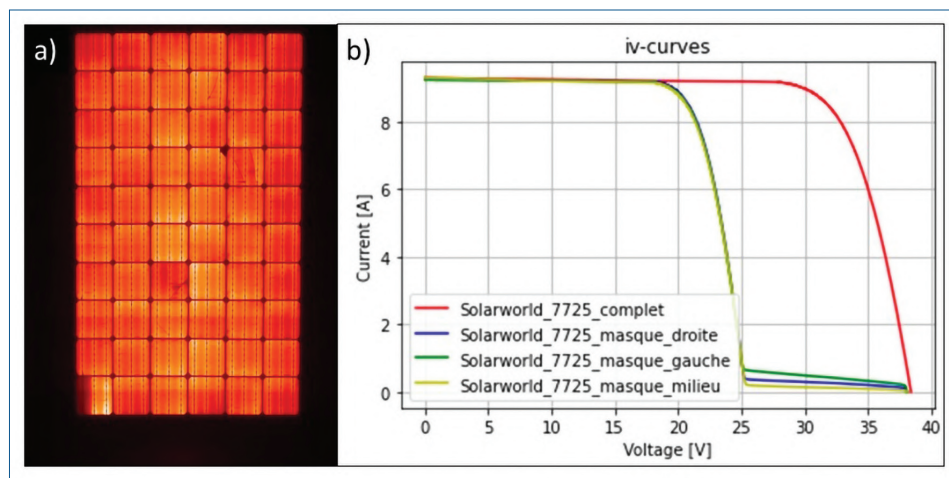


Fig. 3 - a) Test di elettroluminescenza che mostra alcune piccole crepe sulle celle; b) risultato del test flash che mostra la curva I-V su un modulo

Tra il 2006 e il 2008 la potenza installata è passata da 240 a 549 MW, e dal 2018, da 558 a 5.724 MW, posizionandosi come una delle regioni leader nella produzione di energia fotovoltaica in Spagna con un contributo del 24% alla generazione nazionale.

Ricondizionamento e riciclo del fotovoltaico

La riparazione e il riutilizzo di un modulo fotovoltaico è un argomento importante perché rende evitabile la produzione di nuovi moduli, aiutando quindi a ridurre l'emissione di gas serra e l'estrazione di materiali rari o critici. Le tecnologie di diagnostica e riparazione dei moduli, che consentono loro di prolungarne la durata, sono state sviluppate dal CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) e testate su diversi moduli. In particolare, sono state effettuate le seguenti operazioni: pulizia e ispezione visiva dei moduli, cambio dei tre diodi dei moduli, verifica delle prestazioni elettriche mediante flash test, controllo del corretto funzionamento delle celle

mediante elettroluminescenza e prova di tenuta a umido. In Fig. 3a sono riportati i risultati di un test di elettroluminescenza. L'immagine rivela le regioni in cui le celle presentano difetti: come mostrato si possono individuare piccole crepe che non costituiranno un problema per il riutilizzo del modulo. In Fig. 3b è riportato il risultato di un flash test. Si può notare il normale comportamento di un modulo riparato (Voc di 37 V e Isc di 8,8 A).

Il processo sviluppato per la certificazione dei moduli si è dimostrato molto efficiente nell'individuare i difetti e garantire il corretto funzionamento dei moduli ricondizionati. Tuttavia, per creare un mercato, è importante la fiducia in questi prodotti. Inoltre, è importante garantire la qualità e la sicurezza della riparazione effettuando test specifici su tutti i moduli riparati. Infine, le riparazioni devono essere durevoli. Per fare ciò, è necessario assicurarsi che le riparazioni consentano al modulo di avere una lunga durata residua. Ciò è stato garantito da test di invecchiamento accelerato specifici per ogni riparazione.

Riciclo

I moduli fotovoltaici che non possono essere ricondizionati necessitano di essere riciclati. La tecnologia di riciclaggio sviluppata da 9-Tech, mostrata in Fig. 4, è stata implementata nel progetto PARSIVAL.

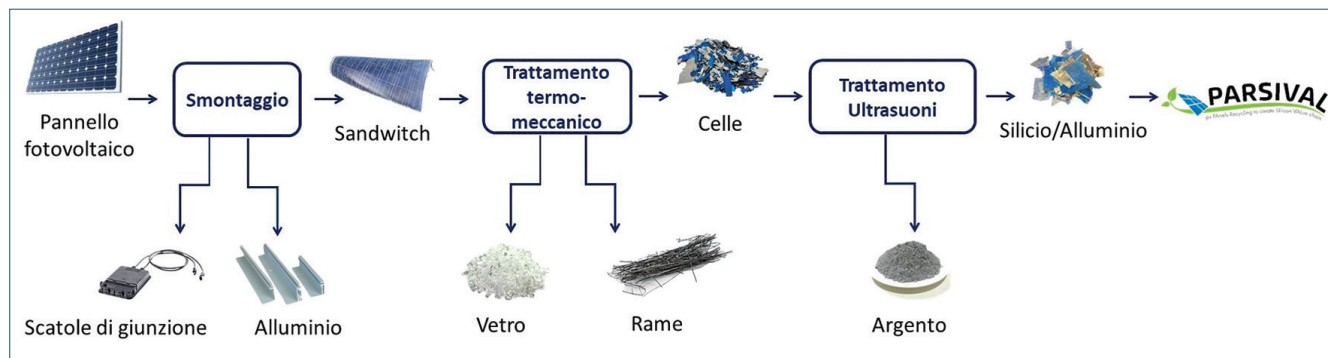


Fig. 4 - Diagramma di flusso del processo della tecnologia 9-Tech



Durante il progetto, sono stati eseguiti alcuni test su diversi pannelli fotovoltaici in un impianto sperimentale. Il processo inizia con la rimozione manuale del telaio in alluminio e della scatola di giunzione, seguita da un trattamento termico per rimuovere la frazione polimerica e delaminare il pannello fotovoltaico. Dopo il trattamento termico, i nastri in rame, le celle fotovoltaiche e il vetro vengono separati meccanicamente tramite specifici vagli. Le celle in silicio possono poi essere sottoposte a trattamento idrometallurgico per recuperare l'argento prima dell'utilizzo del silicio per diverse applicazioni.

Durante la fase sperimentale sono stati trattati oltre 1380 kg di moduli fotovoltaici a fine vita e il prototipo ha mostrato un'elevata resa di recupero, pari a circa il 90%, e una purezza delle materie prime sufficientemente elevata da essere adatta ad altre applicazioni. Nello specifico, da 100 kg di pannelli fotovoltaici, si possono recuperare: 65 kg di vetro, 19 kg di alluminio, 2 kg di scatole di derivazione, 3 kg di celle fotovoltaiche, 1 kg di nastri di rame e 0,05 kg di argento. Inoltre, il processo ha mostrato un basso consumo energetico, paragonabile a quello dei trattamenti meccanici.

Riutilizzo del silicio

Industria dell'alluminio

I frammenti di silicio recuperati dai pannelli fotovoltaici dismessi contengono anche altri materiali come l'alluminio e l'argento, che sono parte integrante del funzionamento della cella. Questi materiali possono compromettere il riutilizzo del silicio.

L'alluminio, che si trova comunemente sul retro delle celle, non è considerato un'impurità in tutti i contesti: nella produzione di leghe di alluminio, ad esempio, può essere utile. Tuttavia, l'integrazione del silicio riciclato nelle leghe di alluminio non è semplice. I test di fusione rivelano una scarsa solubilità e resa, attribuita a diversi fattori tra cui l'ossidazione, la presenza di nitruri che limitano la bagnabilità e l'inadeguata miscelazione con il fuso.

Per affrontare queste sfide, sono stati condotti esperimenti con diversi leganti e additivi per migliorare la solubilità del silicio nelle leghe di alluminio.

I risultati sono incoraggianti, sebbene l'aggiunta di queste sostanze introduca costi aggiuntivi, complicando la redditività economica di questo processo di riciclaggio.

Produzione di ferroleghie

Le celle fotovoltaiche possono essere utilizzate anche per la produzione di ferroleghie. Per ottenere le ferroleghie, le celle di silicio sono fatte reagire ad alte temperature con scorie bianche dell'acciaio (progetto STILLMETAL). Tramite il software Fact Sage 8.2 sono state effettuate simulazioni numeriche al fine di ottenere un FeSi-50 e una scoria di ossido residuo con bassa temperatura di fusione (inferiore a 1400 °C), ed i risultati sono poi stati validati in un impianto pilota. Al fine di validare i risultati della simulazione, è stata quindi condotta una prova sperimentale con la scoria bianca; 165 g di cella PV + altri reagenti al fine di ottenere una lega FeSi con il 47,9% di Si. Il test è stato eseguito utilizzando un forno a induzione per una durata di 1 ora e 20 minuti, raggiungendo una temperatura massima di 1550 °C. In Fig. 5 sono mostrate le due fasi ottenute: ferroleghia (parte bassa) e scorie residue (parte alta).

Produzione di anodi per batterie agli ioni di litio

Il silicio ha la capacità di formare leghe con il litio, vantando una capacità specifica teorica di 4200 mAh g⁻¹ [9], superando significativamente la capacità specifica teorica della grafite (372 mAh g⁻¹) e del litio metallico (3800 mAh g⁻¹).

La sfida principale dell'utilizzo del silicio come materiale anodico risiede nella sua espansione volumetrica, che può arrivare fino al 300% durante i cicli di carica-scarica della batteria [10].

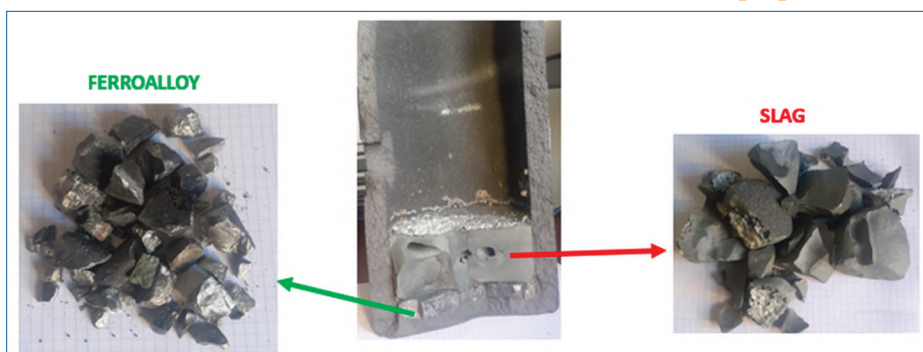


Fig. 5 - Sezione trasversale del crogiolo proveniente dalla prova sperimentale. Dall'analisi SEM ed EDS della ferroleghia è risultato che la composizione era omogenea con un valore medio di Si di circa il 44%

Nell'ambito del progetto PARSIVAL è stato sviluppato un processo per la produzione di polveri a base di silicio adatte all'utilizzo come materiale anodico per batterie al litio. Le celle testate, ottenute con il processo 9-Tech, sono state sottoposte ad una macinazione e setacciatura in modo da ridurre la polvere di silicio a dimensioni sub-micrometriche. Questo approccio mira a ottenere un'elevata area superficiale e a ridurre al minimo l'espansione volumetrica del materiale anodico durante il funzionamento della batteria.

La polvere è stata successivamente miscelata con nano-carbone e un legante polimerico per garantire rispettivamente la conduzione elettrica e la stabilità meccanica dell'elettrodo. La miscela è stata poi depositata su una lamina di rame, che funge da supporto di corrente.

I test elettrochimici preliminari hanno dimostrato il potenziale per la creazione di anodi ad alta capacità specifica nelle batterie agli ioni di litio. Anche la tecnologia proprietaria sviluppata da NorcSi, che raffina e fonde il silicio riciclato, ha dato risultati incoraggianti per la produzione di anodi. Sebbene i risultati preliminari siano promettenti, sono necessarie ulteriori convalide per confermare l'efficacia e la scalabilità di questi approcci.

Conclusioni

Il progetto PARSIVAL affronta la sfida imminente dei rifiuti fotovoltaici in regioni con impianti solari intensivi come la Puglia e l'Estremadura. L'analisi degli impianti fotovoltaici installati suggerisce che entro il 2040 potrebbero essere prodotte nelle due regioni complessivamente un milione di tonnellate di rifiuti fotovoltaici.

Il riutilizzo ed il riciclo studiati nel progetto PARSIVAL possono gestire efficacemente questo problema. Il riutilizzo del silicio recuperato da pannelli fotovoltaici è un processo complesso, ostacolato dalla presenza di impurità, ma stanno emergendo soluzioni e tecnologie innovative: il riutilizzo del silicio nell'industria dell'alluminio, delle ferroleghie o delle batterie agli ioni di litio ha prodotto risultati promettenti. Ulteriori attività di ricerca e sviluppo sono essenziali per ottimizzare questi processi, ridurre i costi e migliorare i vantaggi economici e ambientali del riciclaggio del silicio nel contesto del crescente settore dell'energia solare.

Riconoscimenti

Il progetto PARSIVAL è sostenuto da EIT RawMaterials, che a sua volta è supportato dall'Istituto Europeo di Innovazione di Tecnologia (EIT), un organismo dell'Unione Europea.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IRENA 2023, Renewable energy statistics 2023, 2023, <https://www.irena.org>
- [2] S. Weckend, A. Wade, G.A. Heath, End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels (No. NREL/TP-6A20-73852), Paris, France: International Energy Agency (IEA), 2016.
- [3] Md.S. Chowdhury, K.S. Rahman *et al.*, *Energy Strategy Reviews*, 2020, **27**, 100431.
- [4] M.M. Lunardi, J.P. Alvarez-Gaitan *et al.*, A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules, in: *Solar Panels and Photovoltaic Materials*, IntechOpen, 2018.
- [5] M. Peplow, *ACS Cent. Sci.*, 2022, **8**, 299.
- [6] Boletín Oficial del Estado, <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2007-10556>, 2007.
- [7] Instalada, disponibile online: <https://www.ree.es/es/datos/generacion/potencia-instalada>
- [8] Evolución de la energía fotovoltaica en España, disponibile online: <https://www.hogarsense.es/placas-solares/energia-fotovoltaica-espana>
- [9] R.A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 1999, **81/82**, 13.
- [10] M.M. Rahman, S. Mateti *et al.*, *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, **2**, 2100081.

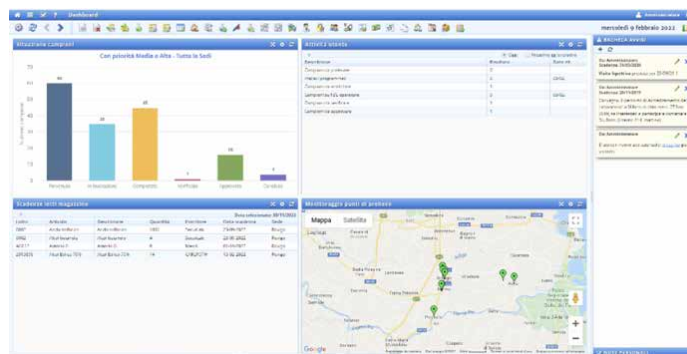
PARSIVAL: Photovoltaic Waste Management and Silicon

PARSIVAL is a project that aims to solve the problem of photovoltaic waste in Puglia (Italy) and Extremadura (Spain) via technologies for the reuse and recycling of end-of-life modules. The project also aims to study three different usages for the recovered silicon (lithium-ion batteries, ferroalloys and aluminum industry) to find the most suitable value chain to valorise it.



ActiveLIMS®, il nuovo LIMS-Web di Polisystem Informatica srl, **Web "nativo"**, ma soprattutto **Innovativo ed User friendly**, progettato per soddisfare le esigenze di qualunque tipologia di Laboratorio.

- ▶ **Totale uniformità** della grafica
- ▶ **Schede video a sezioni**
- ▶ **Colonne configurabili, dimensionabili ed ordinabili**
- ▶ **Memorizzazione del Layout di ogni singolo utente**
- ▶ **Schede Video a Visualizzazione completa o con apertura del Dettaglio**
- ▶ **Criteri di selezione memorizzabili**
- ▶ **Wizards**
- ▶ **Dashboard composta da Widget configurabili**
- ▶ **Sicurezza** è la chiave di tutto il sistema
- ▶ **Log ed Audit Trail configurabili e consultabili secondo viste e prospetti personalizzabili**



SCOPRI DI PIÙ

MODULO BASE

Specifiche / Contratti	Accettazione / Lotti Ispettivi	Fogli di Lavoro - Input dati	Automazione Calcoli - SOP Logiche Formule	Controllo S.A.L. Campioni	Verifica / Approvazione / Firma Dig.	Risultati (RdP / CoA)	Log - Audit Trail	Gestione Documenti	Email Integrate
------------------------	--------------------------------	------------------------------	---	---------------------------	--------------------------------------	-----------------------	-------------------	--------------------	-----------------



ASPETTI DI SOSTENIBILITÀ DEL FOTOVOLTAICO

Gli autori affrontano il tema della sostenibilità dei sistemi fotovoltaici, offrendo una panoramica delle metriche che concorrono alla sua determinazione e introducendo la metodologia Life Cycle Assessment (LCA) per la valutazione degli impatti ambientali. Particolare enfasi è rivolta al fotovoltaico emergente, al fine di garantire una progettazione secondo i principi di eco-design.

Negli ultimi anni, il fotovoltaico ha assunto un ruolo sempre più cruciale nella transizione energetica grazie all'elevato potenziale applicativo e alle buone prestazioni ambientali. In quanto alimentato da una fonte di energia rinnovabile, è comunemente considerato intrinsecamente sostenibile. Tuttavia, determinare cosa qualifica una tecnologia 'sostenibile' richiede un'analisi a più livelli e non la mera valutazione delle prestazioni del dispositivo durante il suo funzionamento [1]. Una valutazione completa, infatti, include l'intero ciclo di vita del dispositivo, dall'approvvigionamento delle materie prime alla fabbricazione del dispositivo fino allo smontaggio ed eventuale recupero dei materiali dopo lo smaltimento. In modo particolare, due sono le fasi che incidono di più nella valutazione della sostenibilità delle tecnologie fotovoltaiche: la fase di produzione (incluso lavorazione/trattamento delle materie prime) e il fine vita, in quanto la fase operativa contribuisce al profilo ambientale con impatti sostanzialmente trascurabili.

Definire la sostenibilità di un dispositivo fotovoltaico implica, quindi, dover tener conto di fattori ambientali, economici e sociali in ogni fase della filiera del prodotto secondo i principi di eco-design [2]. Questo approccio permette di individuare le criticità associate ad ogni fase del ciclo di vita e, di conseguenza, intervenire sul sistema fotovoltaico ed ottimizzarlo, guidando il processo decisionale e di sviluppo/innovazione verso pratiche e risultati più sostenibili.

Un quadro di riferimento per la valutazione delle prestazioni ambientali delle tecnologie fotovoltaiche

che può essere fornito dagli aspetti misurabili della sostenibilità. In modo particolare, la sostenibilità ambientale di un dispositivo fotovoltaico può essere determinata misurando il tempo che un impianto necessita per generare la stessa quantità di energia utilizzata nel processo di produzione, installazione, funzionamento e smantellamento (*Energy Payback Time, EPBT*) e calcolando le emissioni di gas serra associate all'intero ciclo di vita (*Carbon footprint, Ecological footprint*). Inoltre, è necessario quantificare i materiali e le risorse consumati, comprese le materie prime, l'acqua e l'energia necessaria [3], al fine di supportare una progettazione più attenta durante le prime fasi di sviluppo, individuando le eventuali criticità e facilitando l'implementazione di modifiche [2].

Affrontare il tema della sostenibilità significa includere anche ciò che concerne l'aspetto economico e, quindi, valutare la competitività delle tecnologie fotovoltaiche in termini di efficienza dei costi rispetto alle fonti energetiche convenzionali [4]. La sostenibilità economica può essere determinata calcolando il costo medio dell'elettricità generata da un impianto fotovoltaico, tenendo conto dell'investimento iniziale, del funzionamento e della manutenzione (*Levelized Cost of Electricity, LCOE*) e analizzando i ritorni finanziari o i benefici generati, come il risparmio energetico, i ricavi dalle vendite di elettricità e gli incentivi governativi (*Investment payback time, IPBT*).

Ultimo ma non meno importante è l'aspetto sociale che deve essere tenuto particolarmente in considerazione, affinché il benessere delle comunità

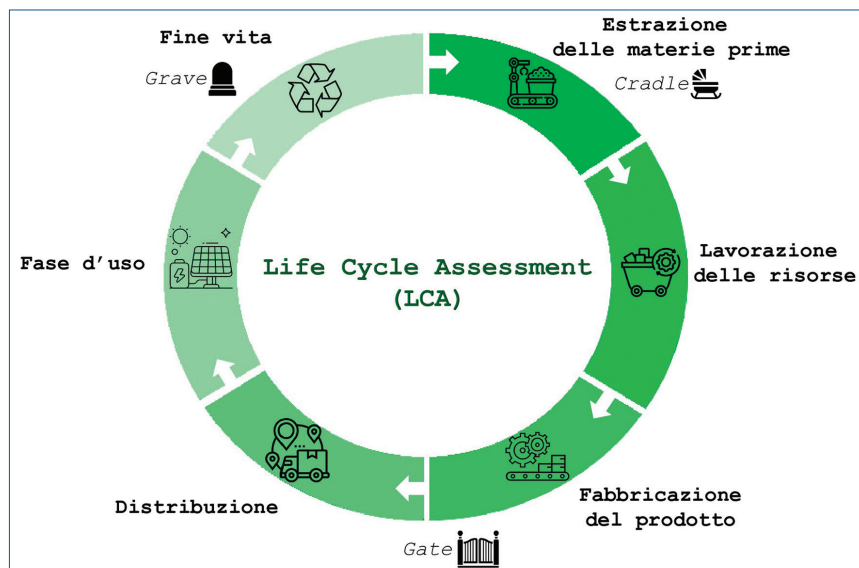


Fig. 1 - Fasi della metodologia *Life Cycle Assessment*. Parte della figura è stata fatta utilizzando [Flaticon.com](https://www.flaticon.com)

samente. Analisi LCA di questo tipo si definiscono *cradle-to-grave*. Al contrario, se la fase d'uso e la gestione del fine vita non vengono valutati, l'analisi LCA è del tipo *cradle-to-gate* (Fig. 1).

L'LCA è una metodologia standardizzata da norme internazionali (ISO 14040 e ISO 14044) e ciò garantisce coerenza e comparabilità tra diversi studi [9]. Inoltre, può essere integrata con altri tipi di valutazioni, come l'analisi economica (*Life Cycle Costing, LCC*) e la valutazione sociale (*Social Life Cycle Assessment, S-LCA*), per fornire una comprensione più completa delle questioni di sostenibilità e supportare il processo decisionale multicriterio [10].

possa essere garantito a lungo termine. Ciò implica il coinvolgimento dei portatori di interesse nella costruzione della catena del valore e nel processo decisionale, ponendo l'attenzione sulle opportunità di lavoro generate dall'industria fotovoltaica e determinando i rischi per la salute e la sicurezza associati alla produzione, installazione e manutenzione degli impianti fotovoltaici [5].

Focalizzando l'attenzione sulle valutazioni ambientali, diverse tipologie di analisi possono contribuire a determinare l'eco-profilo dei sistemi fotovoltaici (ad esempio, l'*Ecosystem service value* [6], l'*Ecological footprint* [7] e l'*Emergy analysis* [8]). Tuttavia, quando si cercano risultati oggettivi, la metodologia di valutazione ambientale più utilizzata è il *Life Cycle Assessment (LCA)*, in quanto fornisce una procedura strutturata, sistematica e trasparente per quantificare l'impatto ambientale di un prodotto durante il suo ciclo di vita. La struttura di un'analisi LCA include il processo di definizione degli obiettivi, del campo di applicazione e i suoi confini, l'unità funzionale (FU), l'analisi dell'inventario dei dati del ciclo di vita (flussi di materia ed energia in input ed in output), la valutazione degli impatti e l'interpretazione dei risultati. Questo approccio olistico garantisce che tutti i potenziali impatti ambientali, compresi quelli associati all'estrazione delle risorse, alla produzione, al trasporto e alla gestione dei rifiuti, siano valutati rigoro-

si. In riferimento al fotovoltaico tradizionale, valutazioni complete del ciclo di vita forniscono un quadro degli effetti sistemici dell'adozione della tecnologia, come l'impatto sui mercati energetici e sulle emissioni. In questo contesto, le analisi LCA consentono anche di ottimizzare la gestione del fine vita, individuando soluzioni per estendere la durata dei moduli, migliorare il riciclaggio e quantificare gli impatti delle pratiche di smaltimento [11].

Nell'ambito del fotovoltaico emergente che, negli ultimi decenni, ha suscitato grande interesse nel mondo della ricerca è, invece, possibile applicare una valutazione prospettica del ciclo di vita dei dispositivi (*Prospective LCA*) per comprendere, ad esempio, se questi sistemi possano produrre un'impronta ambientale inferiore rispetto al fotovoltaico tradizionale. Un'analisi LCA si definisce prospettica quando si applica ad una tecnologia (emergente) che è in una fase iniziale di sviluppo (ad esempio, produzione su scala di laboratorio), per calcolare in maniera anticipatoria il suo profilo ambientale proiettando i risultati su scale di produzione e di mercato più estese [12]. In questo modo vengono anche presi in considerazione gli scenari che potrebbero verificarsi durante i processi di scale-up.

Tra le tecnologie emergenti, le celle solari a perovskite (PSCs) stanno suscitando grande interesse per le efficienze di fotoconversione che, su sca-

la di laboratorio, sono comparabili al fotovoltaico in silicio [13]. Diventa importante, quindi, valutare l'eco-profilo di questi dispositivi per una futura produzione su scala industriale. Questo aspetto è, ad esempio, affrontato nel lavoro di E. Leccisi e V. Fthenakis [14]. Gli autori conducono un'analisi "ex ante" di LCA (*from cradle-to-grave*, FU = 1 kWh) delle PSCs a singola giunzione e tandem (perovskite-silicio e perovskite-perovskite), confrontando gli impatti ambientali e la domanda di energia delle PSCs con quelli associati al fotovoltaico convenzionale. Dall'analisi condotta emerge che i punti salienti da migliorare per mitigare gli impatti ambientali delle PSCs nel processo di scale-up sono la fase di produzione, in modo particolare il processo di deposizione, e la sostituzione di alcuni materiali.

Aspetto da non trascurare, sempre in previsione di uno scale-up delle PSCs, è l'implementazione di una strategia ottimale per il fine vita. Nel lavoro di Kipyator *et al.* [15], viene effettuata un'analisi LCA (*from cradle-to-grave*, FU = 1 kWh) delle celle solari tandem perovskite-silicio. Anche in questo caso, la fase di produzione del sistema è quella che contribuisce maggiormente all'impronta ambientale del sistema studiato. Inoltre, gli autori esplorano quattro diverse strategie di riciclo per identificare l'opzione migliore per gestire il fine vita, individuando, a seconda della configurazione del modulo tandem, quali sono i parametri critici per ridurre gli impatti ambientali dell'intero sistema.

La scelta dei materiali è un altro punto critico delle tecnologie fotovoltaiche, in quanto la disponibilità delle materie prime potrebbe essere limitata con l'espansione del fotovoltaico su scala industriale. Ad esempio, nel lavoro di L. Wagner *et al.* [16] viene analizzata la domanda di risorse per la produzione delle PSCs su scala multi-TW, considerando due fattori di criticità, ovvero la capacità estrattiva di minerali e la capacità produttiva di materiali sintetici. In particolare, gravi rischi di approvvigionamento sono stati individuati per una serie di materiali ampiamente utilizzati nelle PSCs, come il cesio nelle leghe di perovskite, l'indio negli elettrodi trasparenti e la maggior parte degli strati di contatto organici.

Inoltre, particolare preoccupazione è rivolta al piombo in prospettiva di una futura commercializ-

zazione. Il lavoro di S. Maranghi *et al.* [17] offre una dettagliata panoramica degli impatti delle PSCs sulla tossicità ambientale e sulla salute umana valutati tramite analisi LCA (*from cradle-to-grave*) e *Risk Assessment*. Dal punto di vista tossicologico, il piombo utilizzato e rilasciato dalle PSCs è estremamente pericoloso per gli organismi viventi. Dal punto di vista dell'LCA, tuttavia, il piombo mostra un peso piuttosto limitato sul profilo ambientale delle PSCs, indicando come questa metodologia debba essere abbinata ad altre tecniche come il *Risk Assessment* per valutazioni di tipo tossicologico.

Analisi LCA sono state anche utilizzate per valutare gli impatti ambientali di altre tipologie di fotovoltaico emergente come, ad esempio, celle solari sensibilizzate a colorante, fotovoltaico inorganico e fotovoltaico organico.

Nello studio di M.L. Parisi *et al.* [18] viene effettuata un'analisi LCA (*from cradle-to-grave*, FU = 1 m²) del processo di produzione a livello preindustriale di DSSM (*Dye-Sensitized Solar Module*) realizzato da Dyepower, un consorzio di centri di ricerca ed aziende. La valutazione della sostenibilità dell'eco-profilo di un DSSM ha evidenziato le buone prestazioni ambientali di questa tecnologia in un ipotetico scenario di fase d'uso come BIPV (*Building-Integrated Photovoltaics*). Tuttavia, si evince che un miglioramento significativo del suo eco-profilo può dipendere maggiormente dalla diminuzione dell'uso di materie prime, privilegiando la scelta di materiali sostenibili.

Risultati comparabili sono stati presentati nel lavoro di A. Maalouf *et al.* [19], che riporta una valutazione LCA (*from cradle-to-gate*, FU = 1 kWh) della produzione di moduli "monograin" con struttura a base di kesterite (*copper zinc tin sulfide*, CZTS). Dallo studio emerge che la maggior parte degli impatti ambientali deriva dall'uso di determinate materie prime, ad esempio l'argento, e che la sostituzione con materiali alternativi renderebbe la tecnologia migliore rispetto al più comune film-sottile CZTS.

Sempre nell'ambito del fotovoltaico inorganico, il lavoro di S. Resalati *et al.* [20] presenta una valutazione LCA (*from cradle-to-gate*, FU = 1 kWh) di quattro celle fotovoltaiche emergenti a base di calcogenuri. Ad efficienze comparabili, queste tecnologie, in particolare quelle a base di antimonio,



offrono gli impatti ambientali più bassi rispetto alle CIGS (*copper indium gallium selenide*) attualmente in commercio. Tuttavia, gli autori concludono che la fase d'uso e il fine vita andrebbero inclusi per un'analisi più completa.

Nel campo del fotovoltaico organico, lo studio di C. Lamnatou e D. Chemisana [21] fornisce un'analisi LCA (*from cradle-to-grave*, $FU = m^2$) del modulo fotovoltaico e del BOS (*Balance of System*), il sistema che include tutti i componenti di un impianto fotovoltaico come cablaggi, inverter solari, batterie ecc. Inoltre, dimostrano che il sistema accoppiato BOS-OPV richiede un minor uso dei materiali 'BOS' e ciò porterebbe ad una riduzione degli impatti ambientali rispetto a quelli prodotti accoppiando il BOS con il fotovoltaico tradizionale. Tuttavia, un elemento da non trascurare è la breve vita dei moduli OPV rispetto alle tecnologie in commercio.

In conclusione, in questo articolo viene approfondito il tema della sostenibilità dei sistemi fotovoltaici, evidenziando il ruolo dell'LCA nella valutazione degli impatti ambientali. Particolare attenzione è rivolta al fotovoltaico emergente, riportando diversi casi studio in cui emergono i molteplici vantaggi dell'impiego dell'LCA come strumento per garantire una corretta progettazione secondo i principi di eco-design. La limitata disponibilità di banche dati per condurre analisi LCA sul fotovoltaico emergente è un aspetto critico che potrebbe, in linea di principio, compromettere la robustezza dei risultati e la loro comparabilità [17]. D'altra parte, l'innovazione e il progredire della conoscenza su queste tecnologie, combinati con analisi di sostenibilità avanzate ed integrate, garantisce un valido supporto per l'ottimizzazione delle prestazioni dei dispositivi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.L. Parisi, A. Sinicropi, *Nature Sustainability*, 2021, **4**, 754.
- [2] L. Kong, L. Wang *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2022, **363**, 132516.
- [3] L. Dong, Y. Gu, *et al.*, *Solar Energy*, 2024, **269**, 112360.
- [4] L. Liu, W. Liu *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2024, **434**, 139730.
- [5] A. Anand, R.A.P. Verayiah *et al.*, *J. Build. Eng*, 2024, **82**, 108232.
- [6] S. Sannigrahi, S. Chakraborti *et al.*, *J. Environ. Manage.*, 2019, **244**, 208.
- [7] M.S. Mancini, A. Galli *et al.*, *Ecol. Indic.*, 2016, **61**, 390.
- [8] C. Zhang, B. Su *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2024, **192**, 114201.
- [9] R. Finkbeiner, M. Inaba *et al.*, *Int. J. Life Cycle Assess.*, 2006, **11**, 80.
- [10] H. Ahmad, G. Chhipi-Shrestha, *Woohead Publishing in Materials Selection for Sustainability in the Built Environment*, 2024, **2**, 17.
- [11] D. Mao, S. Yang *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2024, **434**, 140320.
- [12] R. Arvidsson, A. Tillman *et al.*, *J. Ind. Ecol.*, 2022, **22**, 1286.
- [13] N. National Renewable Energy Laboratory, Best research-cell efficiency chart [Online], available at: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [14] E. Leccisi, V. Fthenakis, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2021, **29**, 1078.
- [15] M.J. Kipyator, F. Rossi *et al.*, *Sustain. Energy Fuels*, 2024, Advance Article.
- [16] L. Wagner, J. Suo *et al.*, *Joule*, 2024, **8**, 1142.
- [17] S. Maranghi, M.L. Parisi *et al.*, *Open Res. Eur.*, 2021, **1**, 1.
- [18] M.L. Parisi, S. Maranghi *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2020, **121**, 109703.
- [19] A. Maalouf, T. Okoroafor *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2023, **251**, 112161.
- [20] S. Resalati, T. Okoroafor *et al.*, *Appl. Energy*, 2022, **313**, 118888.
- [21] C. Lamnatou, D. Chemisana, *Sustain. Energy Technol. Assessments*, 2023, **56**, 103062.

Sustainability Issues of Photovoltaics

The authors address the sustainability of photovoltaic systems, providing an overview of the required metrics to determine it. Life Cycle Assessment (LCA) methodology for evaluating the environmental impacts of photovoltaics, focusing on emerging technologies to guarantee an eco-design is introduced.



FOTVOLTAICO INORGANICO: SFIDE E PROSPETTIVE

Gli autori esplorano le sfide e le prospettive delle celle solari a film sottile, con un' enfasi sulla necessità di una transizione verso fonti energetiche più ecocompatibili e sostenibili. L'analisi si concentra sulle tecnologie emergenti, come le celle solari a base di kesterite e quelle ai calcogenuri di antimonio. Non si trascura di evidenziare le sfide attuali che devono essere affrontate per aumentare le prestazioni fotovoltaiche.

L'incremento rapido della domanda globale di energia, l'aumento progressivo del prezzo mondiale del petrolio e del gas, insieme al crescente inquinamento globale, hanno fortemente evidenziato la necessità di un approvvigionamento energetico ecocompatibile, accessibile e sostenibile. Di fatto, le principali fonti energetiche dall'epoca della Rivoluzione Industriale sono state il carbone, il petrolio e il gas naturale, la cui combustione è la causa principale dell'aumento delle emissioni di CO₂ nell'atmosfera terrestre. Quindi, per fronteggiare l'enorme domanda energetica globale prevista per il 2050 e, al contempo, salvaguardare l'ambiente, è necessario che l'energia da fonti rinnovabili sia di facile

accesso e utilizzo nella vita di tutti i giorni. Malgrado negli ultimi vent'anni, le energie rinnovabili siano riuscite ad inserirsi in molti settori di utilizzo finale (elettricità, riscaldamento/condizionamento e trasporti), l'obiettivo dell'indipendenza energetica da fonti fossili è ancora lontano dall'essere realizzato. La produzione di elettricità rinnovabile ha raggiunto circa 507 GW nel 2023, quasi il 50% in più rispetto al 2022, con il continuo sostegno politico in più di 130 Paesi, che ha stimolato un cambiamento significativo nel trend di crescita globale (Fig. 1) [1]. Il fotovoltaico (FV) svolge un ruolo fondamentale nel fronteggiare questa sfida, soprattutto con la richiesta di energia destinata a crescere in modo signifi-

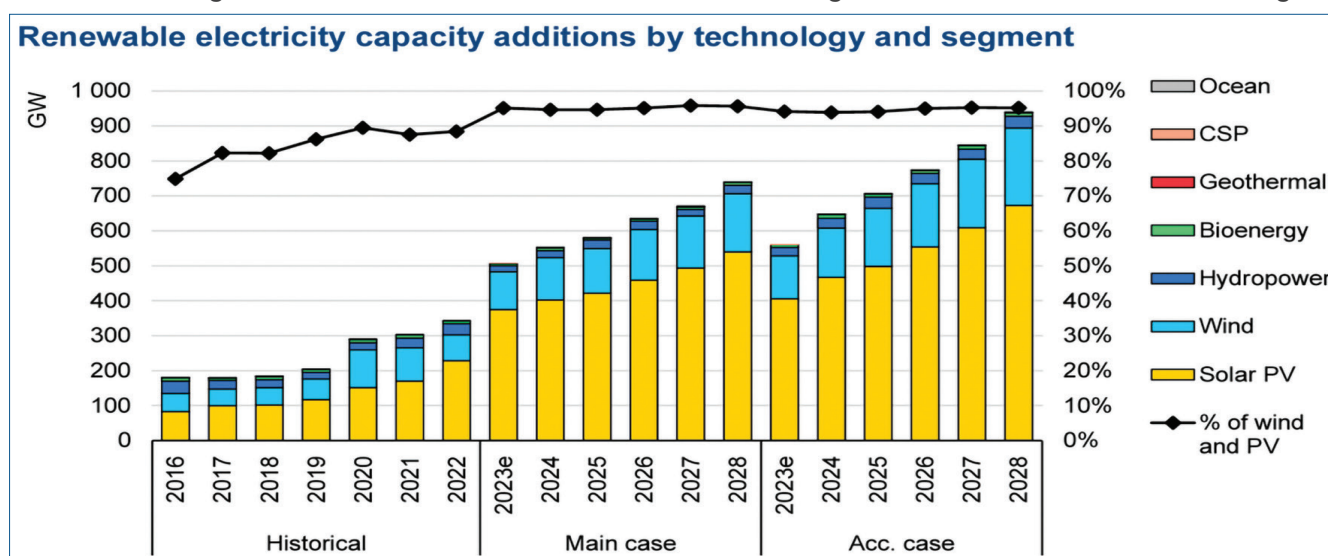


Fig. 1 - Capacità di elettricità prodotta da fonti rinnovabili, nel recente passato e in previsione; CSP corrisponde a energia solare concentrata, mentre "main case" e "acc. case" si riferiscono a due scenari di spinta politica diversi (moderata il primo e sostanziale il secondo) [1]

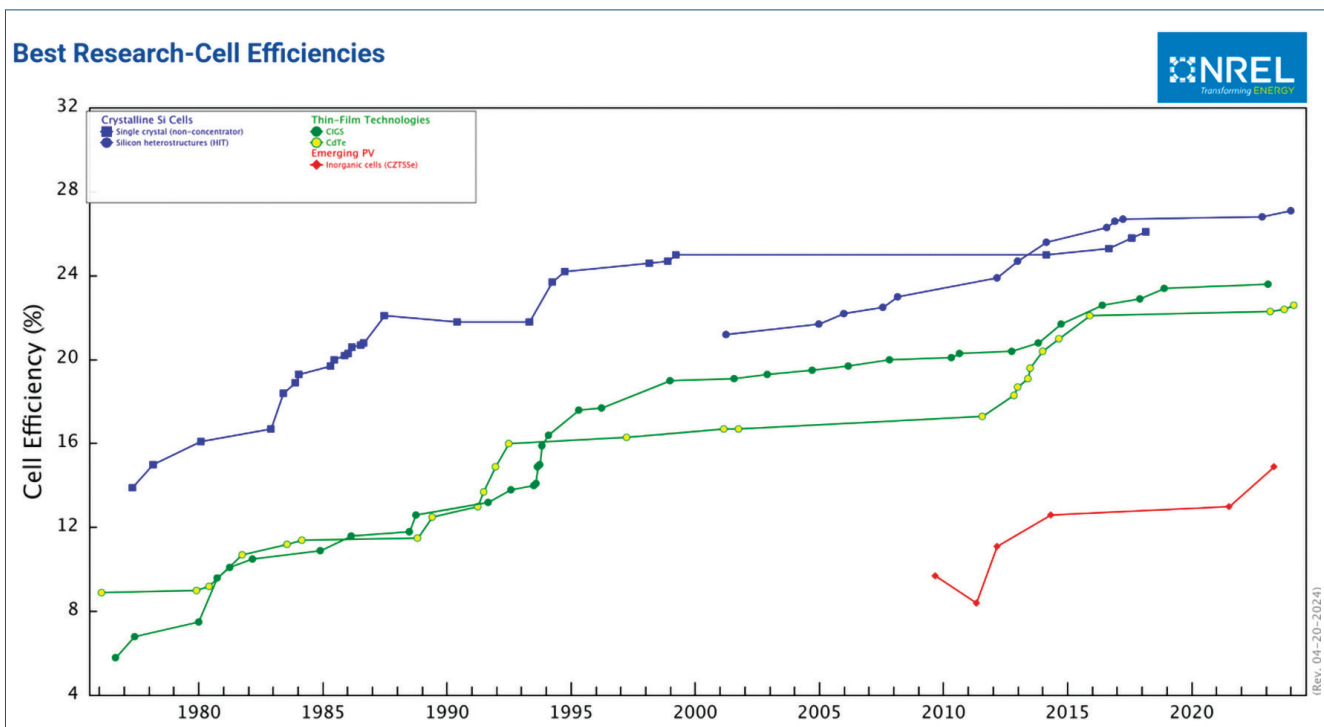


Fig. 2 - Efficienze FV record nel tempo (dal 1976 ad oggi); in blu celle solari a base di silicio cristallino, con (pallino - 27,1%) e senza (quadrato - 26,1%) etero strutture; in verde celle inorganiche a film sottili ad alta efficienza, CIGS (pallino verde - 23,6%) e CdTe (pallino giallo - 22,6%); in rosso il CZTSSe (rombo - 14,9%)

cattivo nelle prossime decadi a causa del continuo aumento della popolazione mondiale. Sfruttando l'energia solare, possiamo garantire un approvvigionamento energetico sicuro, sostenibile ed economicamente vantaggioso per le generazioni future. Ma, quasi tutte le attuali tecnologie FV disponibili commercialmente soffrono di vincoli materiali o di risorse che probabilmente limiteranno il loro futuro ruolo nelle applicazioni su scala globale. Ad esempio, i dispositivi basati su silicio cristallino, che dominano il mercato dei pannelli solari, richiedono un'elevata quantità di energia per fabbricare i moduli. Inoltre, questa tecnologia richiede l'impiego di supporti rigidi e pesanti, pertanto, il suo utilizzo è interdetto per applicazioni leggere quali l'integrazione su dispositivi indossabili, su autoveicoli o su superfici ricurve. D'altra parte, la tecnologia a film sottile basata su CdTe, o su $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), che spicca sul mercato dei moduli flessibili grazie alle elevate e stabili prestazioni, soffre molto della bassa disponibilità di uno o più elementi presenti nei dispositivi (vale a dire Te, In e Ga). Pertanto, composti basati su elementi abbondanti in natura sono studiati per superare questo possibile limite

tecnologico [2]. La Fig. 2 mostra l'evoluzione storica delle prestazioni del FV basato su Si cristallino (blu) e delle tecnologie a film sottile più efficienti (verde); in rosso è indicato il materiale di punta dei film sottili emergenti: il $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe). Infatti, recentemente, la kesterite, rappresentata principalmente da $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe), sta emergendo come una promettente alternativa per la produzione su larga scala di energia FV. Questi materiali (Fig. 3), sono composti da elementi abbondanti sulla crosta terrestre, offrono un alto coefficiente di assorbimento, un gap energetico a transizione diretta e variabile a seconda del rapporto S/Se, una conducibilità di tipo p e sono stabili chimicamente per decenni anche in condizioni di lavoro. Tuttavia, nonostante il loro potenziale, le loro prestazioni devono essere ottimizzate per promuoverne la produzione su scala industriale. Anche se ci sono stati progressi considerevoli nelle prestazioni delle celle solari di kesterite, record attuale di efficienza di conversione dell'energia (PCE) = 14,9%, sono necessari ulteriori miglioramenti per raggiungere la PCE richiesta per l'applicazione pratica ($\geq 20\%$). Prima di tutto, i difetti all'interno del mate-

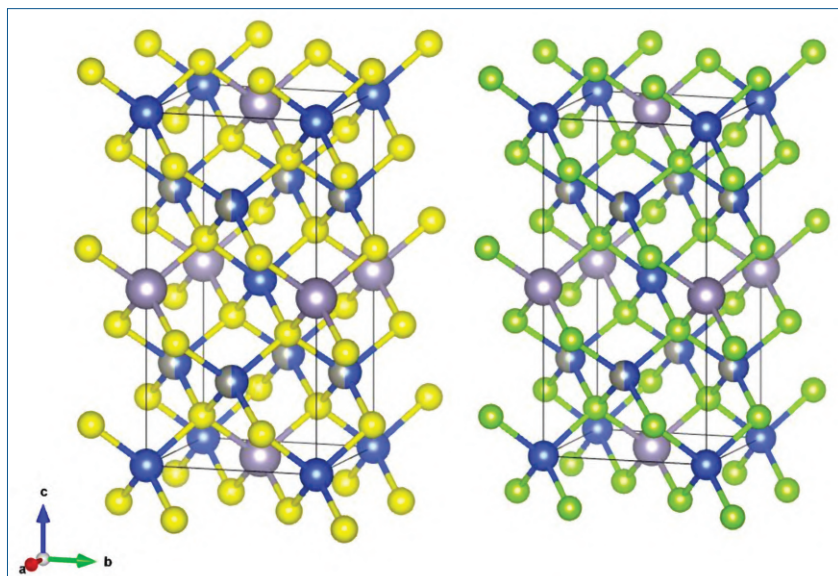


Fig. 3 - Strutture cristalline di CZTS e CZTSe, dove Cu è blu, Zn è grigio, Sn è violetto, S è giallo e Se è verde chiaro

riale devono essere ridotti per limitare i processi di ricombinazione. Anche se sono stati implementati diversi accorgimenti, come drogaggi e trattamenti post deposizione, le imperfezioni e la presenza di fasi secondarie deleterie non sono ancora sufficientemente ridotte. Infine, complesse e non ancora completamente comprese sono le relazioni tra il processo di crescita, la composizione chimica e le proprietà di trasporto o ricombinazione dei portatori foto-generati.

Nell'ultimo decennio, le celle solari a base di calcogenuri di antimonio, tra cui Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 e le loro leghe, hanno attratto grande interesse: notevoli progressi sono stati compiuti nel campo delle celle solari $Sb_2(S,Se)_3$, portando la PCE da 0,66% nel 2009 a oltre il 10% nel 2023. Tuttavia, nonostante i progressi, la commercializzazione delle celle solari $Sb_2(S,Se)_3$ presenta ancora sfide da affrontare, come la produzione su larga scala e l'aumento della PCE di almeno un 50% rispetto al record attuale. Queste sfide richiedono una discussione sistematica e approfondita per valutare il potenziale commerciale effettivo delle celle solari $Sb_2(S,Se)_3$ [3]. Inoltre, si è recentemente scoperto che

questi calcogenuri binari sono caratterizzati da strutture quasi-unidimensionali di $Sb_4(S,Se)_6$. Questa caratteristica strutturale fa sì che proprietà come il trasferimento di carica e gli stati di trappola dipendano dall'orientazione. Per quanto riguarda il trasporto dei portatori di carica, un controllo adeguato sulle condizioni di nucleazione e crescita cristallina può favorire la crescita preferenziale di piani cristallini che agevolino un efficiente trasporto della carica elettrica. Ci si attende che una comprensione approfondita dell'origine e dell'impatto dell'orientamento cristallino dei film di $Sb_2(S,Se)_3$ sulle prestazioni dei dispositivi FV corrispondenti porti a una svolta nella PCE [4].

Sia nel caso di $Sb_2(S,Se)_3$ che della kesterite, la cella FV è generalmente prodotta attraverso la deposizione di diversi strati di materiali. Questa architettura tipicamente include un substrato (per esempio vetro, fogli di molibdeno, acciaio, o poliimmide), molibdeno come contatto posteriore, il calcogenuro come strato assorbente la luce, solfuro di cadmio (CdS) come controparte n della giunzione p-n, ossido di zinco intrinseco (i-ZnO) e ossido di zinco drogato con alluminio (ZnO:Al o AZO) come finestra ottica, oltre a una griglia di contatto in alluminio per l'estrazione delle cariche (Fig. 4). Il cuore del dispositivo è la giunzione p-n, che converte i

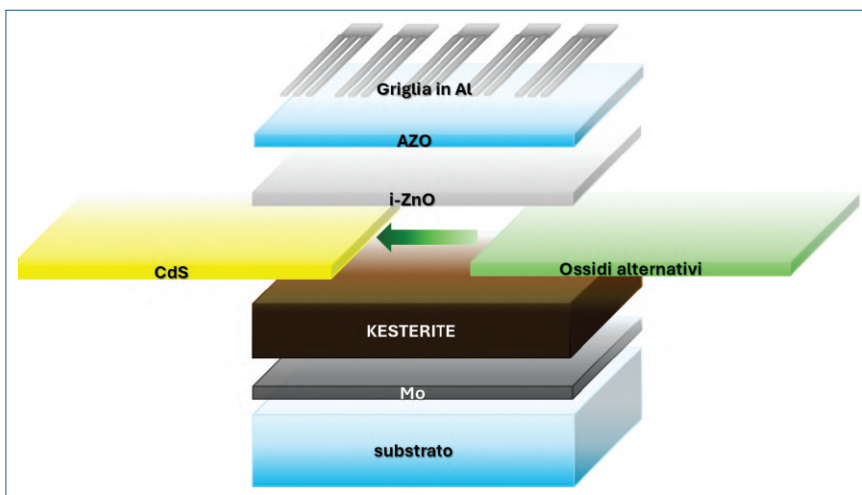


Fig. 4 - Tipica architettura di una cella solare a film sottile a base di calcogenuri



fotoni in coppie elettrone-buca. Quando un fotone con energia sufficiente viene assorbito, eccita un elettrone nella banda di conduzione, creando una coppia elettrone-buca. Il campo elettrico creato dalla giunzione p-n separa e dirige le cariche verso i contatti elettrici [5]. Questa architettura, derivante dall'epoca della ricerca sul CIGS, risulta tuttavia non ottimale sia per la kesterite che per $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$. Infatti, il CdS che funge da controparte di tipo n, presenta problemi di tossicità e produzione di rifiuti pericolosi, oltre a problematiche legate ad assorbimenti parassiti della luce incidente e ad un non-ideale allineamento delle bande energetiche [6]. Per superare queste difficoltà, diversi gruppi di ricerca stanno esplorando alternative al CdS, cercando materiali ecocompatibili, economici ed altrettanto efficaci. Tra le opzioni esaminate ci sono ZnSnO e TiO_2 , ciascuno con potenziali vantaggi nel migliorare il trasporto delle cariche e la sostenibilità complessiva delle celle solari a base di calcogenuri [5, 7]. L'indagine sulle alternative al cadmio solfuro per le celle solari a base di calcogenuri rappresenta un passo fondamentale verso la realizzazione di un'energia solare più pulita e accessibile per tutti.

Una tecnologia FV economica richiede che sia i materiali grezzi che i processi di produzione siano a basso costo. Inoltre, le prestazioni FV devono essere durevoli nei decenni e il riciclo dei moduli a basso impatto ambientale. Per quanto riguarda il costo dei materiali grezzi, gli elementi con alta abbondanza nella crosta terrestre sono buoni candidati, tuttavia, sia l'estrazione che la lavorazione dei minerali devono risultare sostenibili. Ad esempio, lo zinco è ampiamente conosciuto come elemento sotto seria minaccia di esaurimento nei prossimi 100 anni, a causa della combinazione di produzione annuale limitata e grande impiego in molte applicazioni. Di conseguenza, in uno scenario FV su scala globale anche il CZTSSe potrebbe soffrire di vincoli materiali o di risorse. Pertanto, è necessario che già adesso cominci lo sviluppo di varianti di CZTS-

Se in cui lo zinco viene sostituito con un elemento più facilmente reperibile [2]. Poiché la stabilità delle prestazioni nel tempo non è un problema per il FV inorganico a film sottile, progettare un dispositivo che escluda componenti tossiche soddisferebbe anche l'ultima richiesta del mercato.

Recentemente, si sta provando a sostituire lo zinco con il più abbondante manganese (1100 ppm di Mn contro i 79 ppm di Zn), il quale potrebbe portare a dispositivi finali potenzialmente più economici. Quindi, il CMTS ($\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$) è un materiale che offre interessanti prospettive, sebbene il metodo di deposizione del CMTS giochi un ruolo critico nelle prestazioni dei dispositivi finali.

Tecniche come lo spin-coating e la pirolisi spray hanno mostrato risultati promettenti, ma sono emerse sfide legate alle dimensioni dei grani e alla ricombinazione dei portatori di carica. Altri approcci, come la deposizione tramite evaporazione termica dei componenti, hanno permesso di ottenere miglioramenti significativi nelle prestazioni, con una particolare attenzione al controllo della composizione e della temperatura di solforizzazione. Tuttavia, problemi come la presenza di fasi secondarie

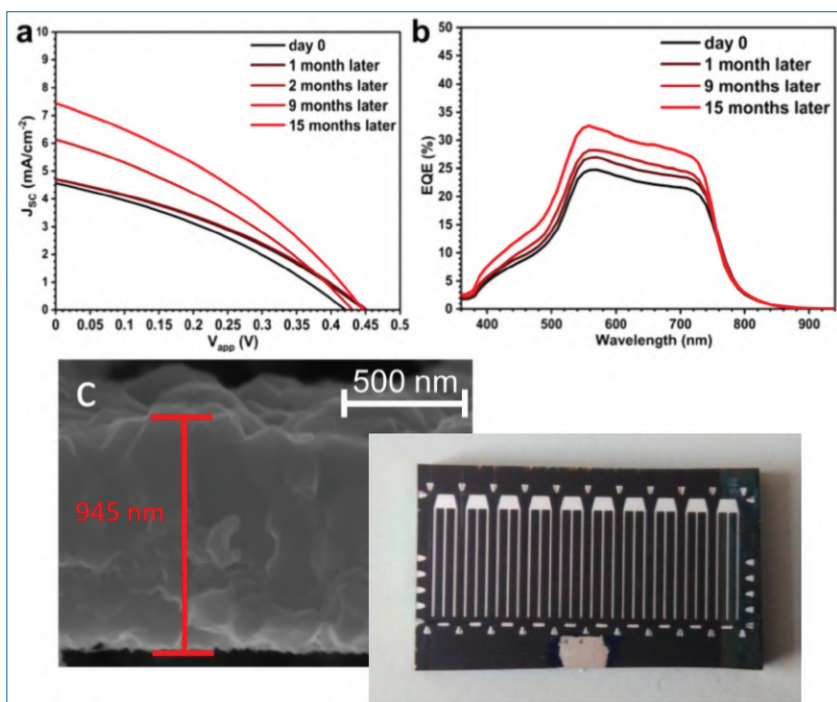


Fig. 5 - a) Evoluzione nel tempo della caratteristica corrente/voltaggio di una cella solare a CMTS; b) evoluzione nel tempo della risposta spettrale di una cella solare a CMTS; c) immagine al microscopio a scansione elettronica della sezione di una cella solare a CMTS e foto del dispositivo

e l'ossidazione del manganese ancora influenzano negativamente la PCE dei dispositivi. Alcuni record di PCE raggiunti sono stati incoraggianti, come nel caso di dispositivi FV basati su CMTS che hanno raggiunto PCE = 1,13% e che hanno riportato un positivo effetto dell'invecchiamento sulle prestazioni dei dispositivi (Fig. 5) [8], ma vi sono ancora molte sfide da affrontare per superare questi risultati. Per esempio, una metodologia chimica innovativa per la deposizione di film sottili di CMTS, che evita l'uso di agenti di solforazione esterni, ha mostrato promettenti risultati in termini di purezza del materiale e controllo degli stati di ossidazione del manganese [9]. Inoltre, è stato evidenziato come la sostituzione del CdS, nel caso dei dispositivi FV basati sul CMTS, sia cruciale per preservare il materiale assorbitore e riuscire ad estrarre la carica [9]. Continuare a sviluppare nuove tecniche di deposizione e a studiare materiali complementari non tossici potrebbe portare a una maggiore adozione del CMTS nelle tecnologie FV del futuro.

In conclusione, il crescente fabbisogno energetico globale e la necessità di ridurre l'impatto ambientale richiedono soluzioni innovative nel settore dell'energia solare. Le tecnologie FV inorganiche emergenti a film sottile offrono promettenti alternative per la produzione su larga scala di energia pulita e sostenibile. Ma, nonostante i progressi compiuti, queste tecnologie devono ancora affrontare sfide significative per raggiungere il loro pieno potenziale. La ricerca continua è fondamentale per ottimizzare le prestazioni, ridurre i costi di produzione e superare i vincoli legati ai materiali e alle risorse. Guardando al futuro, ci sono molte prospettive interessanti per il loro sviluppo. Per le celle solari a kesterite, è necessario affrontare i problemi legati alla formazione di difetti e alla presenza di fasi secondarie che influenzano negativamente le prestazioni dei dispositivi. Per quanto riguarda le celle solari a $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$, è essenziale continuare a concentrarsi sull'ottimizzazione dei processi di produzione e sullo studio fondamentale del materiale. In particolare, lo sviluppo di metodologie di deposizione *ad hoc* e il miglioramento della comprensione dei meccanismi di trasporto dei portatori di carica sono aree chiave su cui focalizzarsi per superare le sfide attuali e massimizzare l'efficienza. In entrambi i casi, sono necessari ulteriori studi per ottimizzare l'architettura del

dispositivo e sviluppare nuovi materiali alternativi al CdS al fine di ottimizzare l'allineamento delle bande energetiche, aumentare l'efficienza complessiva e l'eco-compatibilità del dispositivo. Inoltre, è importante esplorare nuove strategie per la produzione su larga scala per rendere le emergenti celle solari inorganiche a film sottile più competitive sul mercato globale dell'energia solare. Continuare a investire in ricerca e sviluppo e promuovere l'adozione di approcci innovativi è fondamentale per guidare l'evoluzione e l'adozione su larga scala delle tecnologie che possono contribuire a una transizione verso un futuro energetico più pulito e sostenibile per tutti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IEA report, Renewables 2023: Analysis and forecast to 2028, 2023.
- [2] A. Le Donne, V. Trifiletti, *Front. Chem.*, 2019, **7**, 297.
- [3] J. Wang, K. Li, *Solar RRL*, 2023, **7**, 2300436.
- [4] K. Li, R. Tang, *Advanced Science*, 2024, **11**, 2304963.
- [5] G. Tseberlidis, C. Gobbo, *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, **41**, e01003.
- [6] T. Amrillah, A. Prasetio, *Materials Horizons*, 2023, **10**, 313.
- [7] a) C. Gobbo, V. Di Palma, *Energies*, 2023, **16**, 4137; b) G. Tseberlidis, V. Di Palma, *ACS Materials Letters*, 2023, **5**, 219.
- [8] a) V. Trifiletti, L. Frioni, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **254**, 112247; b) A. Le Donne, S. Marchionna, *Solar Energy*, 2017, **149**, 125; c) S. Marchionna, A. Le Donne, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **693**, 95.
- [9] F. Butrichi, V. Trifiletti, under final revision by *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, **272**, 112924.

Inorganic Photovoltaic: Dares and Horizons

The authors explore the challenges and prospects of thin-film solar cells, emphasizing the need to transition to more eco-friendly and sustainable energy sources, the analysis focuses on emerging technologies such as kesterite and antimony chalcogenide solar cells. Current challenges that need to be addressed to enhance photovoltaic performances are not overlooked.



FOTOVOLTAICO A PEROVSKITE: DALLA RICERCA ALL'INDUSTRIA

Il fotovoltaico a perovskite rappresenta una delle innovazioni più promettenti nel campo delle energie rinnovabili, grazie al miglioramento delle prestazioni in un tempo relativamente breve e ai bassi costi di produzione rispetto alle tecnologie solari esistenti. In questo contributo si mira ad esplorare il processo di trasferimento tecnologico della tecnologia solare a perovskite dalla ricerca di base alla commercializzazione, evidenziando le sfide, le strategie e i successi incontrati.

La perovskite è un materiale che sta rivoluzionando il settore della ricerca nel campo dell'energia solare dal 2009, anno in cui è stata utilizzata per la prima volta in dispositivi fotovoltaici [1]. Considerando il fatto che il silicio, materiale di gran lunga dominante nel settore fotovoltaico, è stato applicato in tecnologie solari per la prima volta nel 1954 [2], è evidente che, se in un lasso di tempo pari a 15 anni la tecnologia fotovoltaica basata a perovskite è riuscita a eguagliare il record di efficienza del silicio [3], essa vada di diritto considerata come la più promettente nel suo settore. Pertanto, al giorno d'oggi, il fotovoltaico a perovskite sta attirando in maniera sempre più crescente l'attenzione di istituzioni accademiche, centri di ricerca e compagnie del settore che sembrano avere l'intenzione di investire capitali in questa tecnologia. Infatti, essa offre una combinazione vantaggiosa di bassi costi di fabbricazione - si possono fabbricare dispositivi a partire da una fase liquida a temperatura ambiente - e alta efficienza, che potrebbe renderla più appetibile in termini di impiego rispetto alle tecnologie basate sul silicio [4].

Ma, una volta premesso quanto sopra, che cos'è la perovskite? La perovskite è un materiale cristallino che prende il nome dal mineralogista russo Lev Perovski. Questo termine è usato per descrivere una vasta gamma di materiali organici ed inorganici che condividono una struttura cristallina simile, la qua-

le è nota per la sua formula generale ABX_3 , dove 'A' e 'X' sono rispettivamente cationi e anioni e 'B' è generalmente un metallo. La perovskite più efficiente al giorno d'oggi è formata da un catione di formamidinio (FA), un metallo in piombo (P), e da tre anioni ioduro (I), detta anche più comunemente "FAPbI₃". Le celle solari a perovskite sono tipicamente schematizzate mediante uno *stack* composto da

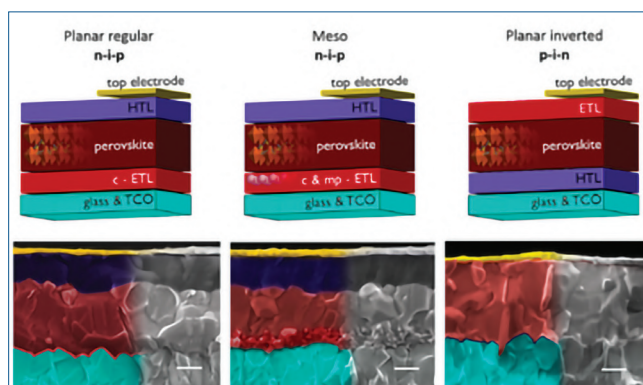


Fig. 1 - Schematizzazione delle tre architetture di celle solari a perovskite. Le prime due immagini a partire da sinistra rappresentano dispositivi n-i-p e, dal basso, includono un ossido conduttivo trasparente (*transparent conductive oxide*, TCO) sopra un substrato di vetro, uno strato di trasporto elettronico (*electron transport layer*, ETL), compatto (più uno strato mesoporoso nella seconda immagine), la perovskite, uno strato di trasporto di lacune (*hole transport layer*, HTL) e infine l'elettrodo superiore. La terza immagine mostra l'architettura p-i-n. Le immagini della sezione trasversale di SEM dei dispositivi rappresentativi sono mostrate sotto in una barra di scala 200 nm. La parte sinistra delle immagini SEM è stata colorata seguendo lo schema in alto

tre strati: uno strato trasportatore di carica (n oppure p); uno strato assorbitore di energia (i), uno strato trasportatore di carica (p oppure n). Esse, quindi, vengono classificate in base alla loro architettura strutturale. Il primo strato viene tipicamente depositato su un vetro conduttivo trasparente per permettere l'ingresso della luce. È possibile depositare anche su substrati flessibili (PET) o su lamine di metallo. Le strutture più comuni sono le configurazioni dirette n-i-p planari e mesoporose, a seconda se la perovskite sia depositata *tout-court* sullo strato n, ovvero sia fatta crescere in un'impalcatura di dimensioni mesoscopiche, ossia della frazione di micron, e le strutture invertite p-i-n come mostrato nella Fig. 1 [5]. Nella configurazione n-i-p, un semiconduttore di tipo n, ad esempio biossido di stagno (SnO_2) o di titanio (TiO_2), è depositato sotto lo strato di perovskite, sopra al quale viene depositato un materiale organico di tipo p come generalmente il PTAA (poli(triarilamina)), lo spirOMeTAD o il P3HT. L'architettura p-i-n inverte l'ordine dei materiali, posizionando il materiale di tipo p al di sotto della perovskite e il materiale di tipo n al di sopra di quest'ultima [6]. Queste configurazioni (n-i-p o p-i-n) influenzano non solo l'efficienza della conversione della radiazione luminosa in potenza elettrica (PCE, *Power Conversion Efficiency*), ma anche la stabilità, ossia la durata delle prestazioni elettriche nel tempo, delle celle solari. Materiali come SnO_2 e TiO_2 vengono adottati per le loro proprietà di trasporto di elettroni e per la loro capacità di formare interfacce efficienti con la perovskite. Se TiO_2 si distingue per le sue notevoli stabilità chimica e fotostabilità e per caratteristiche essenziali per applicazioni outdoor a lungo termine [7], SnO_2 , dal momento che è caratterizzato da una *band gap* più ampia rispetto a TiO_2 , permette di aumentare la generazione di elettroni [8]. Per quanto riguarda i materiali trasportatori delle lacune (HTLs), il PTAA è un materiale organico che offre buone prestazioni ascrivibili sia alla mobilità di lacune al suo interno sia alla sua compatibilità, in termini di "stampabilità", con la perovskite [9]. I fullereni, come il C60 o il PCBM, vengono utilizzati come trasportatori di elettroni nelle architetture

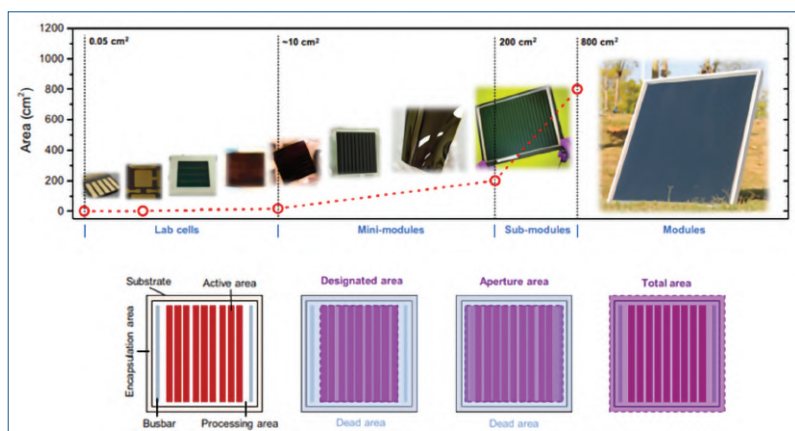


Fig. 2 - Immagine superiore: standardizzazione della definizione dell'Area dei Moduli a perovskite. Assegnazione della categoria dei moduli fotovoltaici e delle loro dimensioni corrispondenti (cortesia di Microquanta Semiconductor, Solliance Solar Research e WonderSolar). Immagine inferiore: definizione delle aree utilizzate per la misurazione delle prestazioni dei moduli a perovskite

p-i-n in modo da sfruttare la loro elevata mobilità elettronica e la loro stabilità termica [10]. Dal punto di vista chimico, l'ottimizzazione delle interfacce tra questi materiali e la perovskite è l'aspetto cruciale che determina la qualità delle prestazioni elettriche. Reazioni indesiderate alle interfacce possono degradare i materiali e ridurre l'efficienza del dispositivo nel tempo. Studi recenti si sono concentrati sul miglioramento delle tecniche di deposizione e sulla sintesi di nuovi materiali ibridi che possono fornire barriere più efficaci contro l'umidità e l'ossidazione, fattori critici per la durabilità delle celle [11] (Fig. 2). Il trasferimento tecnologico dal mondo della ricerca a quello dell'industria richiede delle prestazioni di efficienza su dispositivi con area attiva più grande delle celle, che tipicamente corrisponde a qualche frazione di cm^2 , definiti dalla comunità scientifica moduli fotovoltaici. Essi sono costituiti da sub-unità collegate tra loro, dal punto di vista elettrico, in serie e moduli che arrivano ad avere aree attive da qualche cm^2 a qualche m^2 , rispettivamente [4]. Il record di efficienza di celle solari basate sulla tecnologia a perovskite ottenuto in laboratorio pari a 26,1% è riferito ad un'area attiva inferiore a $0,1 \text{ cm}^2$; la sfida della ricerca è quella di arrivare a questo valore anche su moduli fotovoltaici. Questo processo di trasferimento tecnologico da una piccola area ad un'area più grande (maggiore di 1 cm^2) viene definito *upscaling* [12]. L'*upscaling* presenta sfide significative sia dal punto di vista dei materiali (quindi legato all'aspetto chimico-fisico),



sia dal punto di vista tecnologico (quindi relativo a fabbricazione e ingegnerizzazione dei dispositivi nella loro totalità) nel passaggio da prototipi di laboratorio alla produzione di moduli su grandi unità (di ordine centinaia di dispositivi). Le tecniche di deposizione utilizzate per le singole celle, come ad esempio lo *spin coating*, sono difficilmente trasferibili a livello industriale a causa dell'alta percentuale di materiale preparato rispetto a quello effettivamente depositato sul substrato e del limitato rendimento [13]. Per affrontare queste limitazioni vengono adottate tecniche di deposizione più adatte ad una produzione massiva, come ad esempio il *blade coating*, lo *slot-die coating*, lo *spray coating* e lo *screen printing* [14]. Queste tecniche consentono una deposizione uniforme su grandi aree (dell'ordine di decine di cm^2). L'uniformità degli strati depositati è una *conditio sine qua non* per mantenere le proprietà ottiche ed elettroniche sia della perovskite che degli strati n e p, appunto su grandi aree. Il *blade coating*, ad esempio, utilizza una lama per stendere una soluzione di perovskite su un substrato in movimento, consentendo sia una rapida deposizione del film sia un accettabile controllo del suo spessore [15]. La tecnica dello *slot-die coating* è particolarmente vantaggiosa per la sua capacità di depositare quantità controllate di materiale attraverso una fessura che permette

di creare il cosiddetto "menisco" di materiale tra la fessura e il substrato, garantendo un'elevatissima uniformità [16] e al contempo minimizzandone lo spreco, dal momento che è possibile calcolare la quantità del materiale depositato a partire dalla quantità precedentemente inserita nel macchinario. Lo *spray coating* è adatto per applicazioni su larga scala grazie alla sua capacità di coprire rapidamente aree estese [17] anche impiegando materiali in soluzioni estremamente diluite e supportando, meglio di altre tecniche di stampa, la ripetizione del processo medesimo, ossia il numero di cicli col quale viene replicato, come rappresentato e mostrato in Fig. 3. Le tre tecniche di deposizione appena descritte non consentono facilmente di depositare uno schema prefissato o, come si dice in gergo, di "patternare il substrato". Altre due tecniche di deposizione - mutate dall'industria tessile ovvero grafica - vengono adottate nella realizzazione dei dispositivi fotovoltaici basati sulla perovskite. Una è la tecnica dello *screen printing* (serigrafia), che viene utilizzata sia per depositare strati conduttivi che per formare contatti elettrici, elementi, questi ultimi, essenziali per il posizionamento in opera del modulo [18]. La serigrafia affonda le proprie radici nell'antichità (sembra che essa abbia origini fenicie) e questo sta a segnare la sua estrema versatilità nella possibilità di ottenere

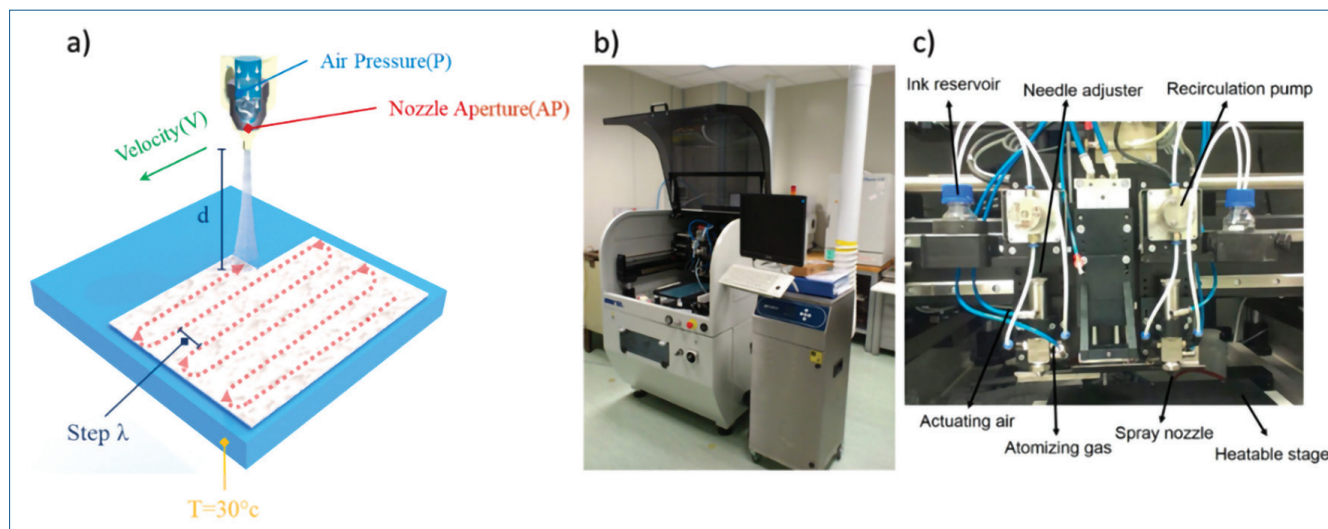


Fig. 3 - Esempio di una tecnica di stampa su larga area: a) schematizzazione del processo di spray coating, che tiene in considerazione i principali parametri di questa tecnica, quali velocità della testa (V), la pressione P dell'aria nell'ugello (*nozzle*) e l'apertura dell'ugello stesso (AP). Il passo λ della serpentina e la temperatura T del piatto sono, ad esempio, altri due parametri che possono influenzare significativamente lo spessore e la qualità del film depositato; b) esempio di *spray coater* automatizzato (Aurel Automation SpA) e c) dettaglio delle "teste" alle quali sono assicurati gli ugelli (*spray nozzles*) adibiti alla spruzzatura

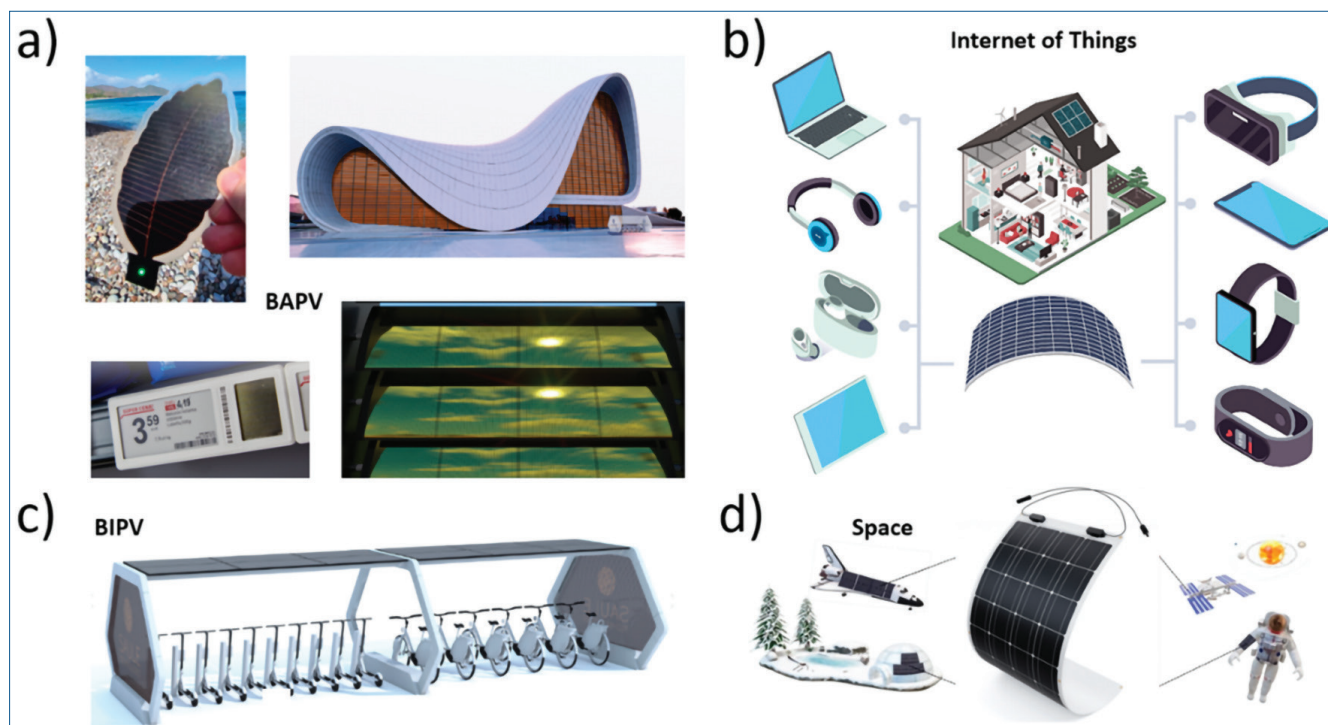


Fig. 4 - Applicazione commerciale delle tecnologie solari a perovskite: a) applicazione fotovoltaica applicata agli edifici (BAPV), con design libero, adattabile a qualsiasi edificio, con 2 prodotti disponibili sul mercato, come l'etichetta elettronica a scaffale basata su perovskite e le tende solari Sunblinds (fonte: Saule Technologies); b) applicazione per la domotica (*Internet of Things*), con l'uso potenziale del fotovoltaico a perovskite come sostituto per alimentare la tecnologia delle batterie nei dispositivi portatili presenti in casa e per uso personale, come smartphone, smartwatch e smart bands, laptop portatili, cuffie wireless e occhiali per realtà virtuale (fonte: IDTechEx Research); c) fotovoltaico integrato nell'edificio (BIPV), con integrazione del prodotto solare negli edifici e installazione specifica, che raccoglie energia da finestre e facciate per alimentare auto elettriche, scooter e bike sharing, come una stazione di ricarica (fonte: Saule Technologies); d) tecnologia solare per ambiente spaziale e polare, grazie al suo rapporto vantaggioso peso-potenza e dalle migliori prestazioni a bassa temperatura

stampe con geometria “on demand”. L'altra è la tecnica dell'*ink-jet printing*, oggi comunemente usata per la carta stampata, che, grazie a sofisticati software, permette un elevatissimo controllo sul disegno del film depositato, raggiungendo una risoluzione dell'ordine dei 100 nanometri (nm). Molte di queste tecniche vengono già da tempo utilizzate nella produzione di altri dispositivi elettronici avanzati, come ad esempio televisori o pannelli termocromici, dove la precisione nella deposizione dei materiali è un parametro critico per le prestazioni del prodotto finale. A livello chimico, l'*upscaling* richiede non solo l'adattamento delle tecniche di deposizione, ma anche la standardizzazione dei processi aggiuntivi noti come P1, P2 e P3 [19]. Questi processi sono necessari per il mantenimento delle proprietà conduttive dei materiali, in particolar modo dell'elettrodo trasparente, che altrimenti non garantirebbe una ridotta resistenza di contatto come per le celle di piccola area. I pro-

cessi di interconnessione P1, P2 e P3 riguardano la strutturazione dei contatti elettrici e la segmentazione dei moduli. Il P1 implica la separazione degli elettrodi, il P2 la rimozione laser o meccanica dello strato attivo della cella, composto dalla perovskite e dai trasportatori di carica, e il P3 la separazione in celle componenti il modulo dell'elettrodo superiore [20]. Ogni fase deve essere ottimizzata per mantenere l'integrità chimica e fisica dei materiali, prevenendo reazioni indesiderate che potrebbero vanificare totalmente il funzionamento del dispositivo. La tecnologia solare a perovskite sta ottenendo successi significativi, stimolando la nascita di numerose startup che esplorano applicazioni commerciali innovative come il *Building-Integrated Photovoltaics* (BIPV) e il *Building-Applied Photovoltaics* (BAPV), integrando i moduli direttamente nei materiali da costruzione o su edifici esistenti [21, 29]. In questo modo, non solo si produce energia elettrica, ma si migliorano anche l'estetica e la funzionalità

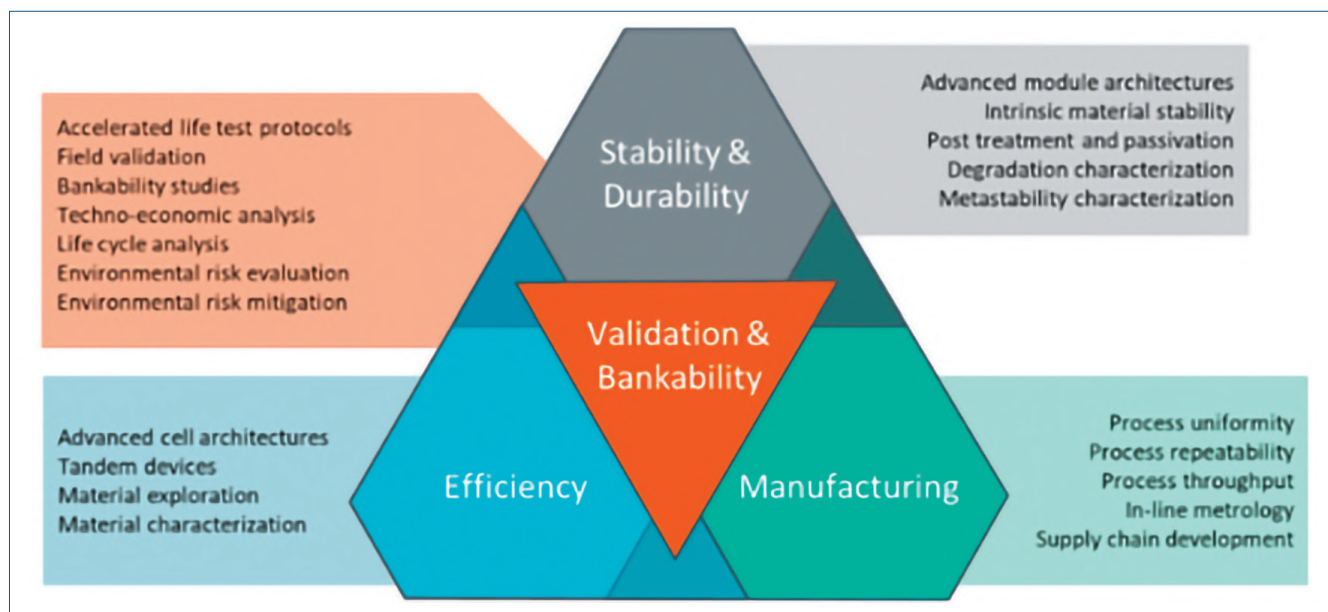


Fig. 5 - Schema delle sfide tecniche per affrontare la commercializzazione del fotovoltaico a perovskite, come descritto recentemente dall'ufficio tecnico per l'energia solare negli Stati Uniti [24]

degli edifici. Altra caratteristica delle celle a perovskite è costituita dalla loro specifica adattabilità (in particolare quando fabbricate su dispositivi flessibili) e integrabilità in dispositivi per la domotica (*Internet of Things*, IoT) e per le applicazioni spaziali, dove efficienza e peso ridotto sono parametri ancor più rilevanti rispetto ad ambienti standard (Fig. 4). Questi successi dimostrano il potenziale dei dispositivi a perovskite nel rivoluzionare non solo il mercato dei pannelli solari, ma anche di promuovere l'integrazione dell'energia solare in una larga varietà di nuove modalità [22]. L'impatto crescente delle start-up in questo settore evidenzia l'importanza della continua ricerca e sviluppo, nonché della collaborazione tra industria e accademia per superare le sfide residue e realizzare pienamente il potenziale commerciale della tecnologia a perovskite.

Nonostante i notevoli progressi tecnologici, la tecnologia fotovoltaica a perovskite deve superare sfide significative sul cammino verso la commercializzazione, che sono legate alla stabilità, alla tossicità del piombo (elemento impiegato nella quasi totalità delle perovskiti), all'uniformità di deposizione e all'umidità [23]. Una panoramica di queste sfide tecniche da affrontare è stata recentemente descritta dall'ufficio tecnico per l'energia solare negli Stati Uniti, e schematizzata in Fig. 5 [24]. La perovskite è sensibile alla degradazione a temperature superiori agli 80 °C e,

in presenza di umidità, riduce la sua durabilità nel tempo rispetto alle celle solari al silicio [25]. Il piombo, elemento tossico, solleva problemi ambientali e di sicurezza, spingendo la ricerca verso possibili sostituti meno nocivi [26]. Inoltre, l'uniformità nella deposizione dei film di perovskite è cruciale per le prestazioni dei moduli [27, 28]. Difetti come grani (la perovskite depositata da fase liquida diventa completamente cristallina dopo un processo di annealing intorno ai 100 °C) o spessori non uniformi possono ridurre significativamente l'efficienza dei dispositivi. È fondamentale sviluppare tecniche di incapsulamento avanzate per proteggere le celle dagli agenti esterni e migliorare la stabilità [29], sia intrinseca che estrinseca, attraverso l'ottimizzazione delle composizioni chimiche e dei processi di fabbricazione [30].

Conclusioni

L'articolato percorso della tecnologia fotovoltaica a perovskite dalla ricerca di base all'industrializzazione sta a testimoniare il suo notevole potenziale di applicazione nel settore delle energie rinnovabili, in quanto coinvolge diverse branche della conoscenza a partire dalla chimica e dalla fisica passando per la scienza dei materiali per arrivare all'ingegneria e, infine, anche all'architettura. Nonostante le sfide intrinseche legate alla stabilità chimica e fisica, alla tossicità del piombo e alla scalabilità dei me-

todi di deposizione, sono stati compiuti progressi significativi che gettano le basi verso applicazioni commerciali di larga area e sostenibili. L'emergere di numerose start-up specializzate nella tecnologia testimonia la sua originale capacità innovativa e di diversificazione nel settore energetico. La collaborazione tra accademia e industria è essenziale per catalizzare la trasformazione delle scoperte di laboratorio in soluzioni pratiche e economicamente vantaggiose, ponendo la perovskite come una componente chiave nel futuro delle tecnologie rinnovabili. Mentre la strada verso una piena commercializzazione è ancora disseminata di sfide tecniche e normative, il crescente interesse commerciale e accademico nel fotovoltaico a perovskite è un forte indicatore del potenziale insito in questa tecnologia. Sull'onda del continuo avanzamento tecnologico e del massiccio impegno della comunità scientifica internazionale per superare gli ostacoli ancora esistenti, la perovskite si posiziona come una delle *cutting-edge technologies* nell'arena delle energie rinnovabili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kojima, K. Teshima *et al.*, *JACS*, 2009, **131**, 6050.
- [2] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *Journal of Applied Physics*, 1954, **25**(5), 676.
- [3] O. Almora, C.I. Cabrera *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**, 2303173.
- [4] P. Zhu, C. Chen *et al.*, *Advanced Materials*, 2024, **36**, 2307357.
- [5] M. Saliba, J.-P. Correa-Baena *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 4193.
- [6] H.S. Jung, N.G. Park, *Small*, 2015, **11**, 10.
- [7] J.W. Lee, T.Y. Lee *et al.*, *Journal of Material Chemistry A*, 2014, **2**, 9251.
- [8] L. Xiong, Y. Guo *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**, 1802757.
- [9] Y. Li, B. Wang *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**, 3284.
- [10] J. Xu, A. Buin *et al.*, *Nature Communications*, 2015, **6**, 7081.
- [11] E. Aydin, T.G. Allen *et al.*, *Science*, 2024, **383**, 3849.
- [12] Y. Hu, Y. Chu *et al.*, *Joule*, 2019, **3**, 2076.
- [13] L. Tzounis, T. Stergiopoulos *et al.*, *Materials Today Proc.*, 2017, **4**, 5082.
- [14] Y. Rong, Y. Ming *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 2707.
- [15] Z. Yang, C.C. Chueh *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**, 1500328.
- [16] R. Patidar, D. Burkitt *et al.*, *Materials Today Communications*, 2020, **22**, 100808.
- [17] J.E. Bishop, J.A. Smith, D.G. Lidzey, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**, 48237.
- [18] C. Chen, J. Chen *et al.*, *Nature*, 2022, **612**, 266.
- [19] S.T. Williams, A. Rajagopal *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 811.
- [20] L. Rakocevic, R. Gehlhaar *et al.*, *Journal of Photovoltaics*, 2016, **7**, 404.
- [21] A. Roy, A. Ghosh *et al.*, *Buildings*, 2020, **10**, 129.
- [22] C. Polyzoidis, K. Rogdakis, E. Kymakis, *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**, 2101854.
- [23] N. Li, X. Niu *et al.*, *Chemical Society Review*, 2020, **49**, 8235.
- [24] T.D. Siegler, A. Dawson *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**(5), 1728.
- [25] Q. Tai, P. You *et al.*, *Nature Communications*, 2016, **7**, 11105.
- [26] C.H. Chen, S.N. Cheng *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**, 2204144.
- [27] K. Zhang, Z. Wang *et al.*, *Nature Communications*, 2020, **11**, 1006.
- [28] J.-P. Correa-Baena, M. Saliba *et al.*, *Science*, 2017, **358**, 739.
- [29] S. Ma, G. Yuan *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**, 13.
- [30] D. Wang, M. Wright *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **147**, 255.

Perovskite Solar Photovoltaics: from Research to Industry

Perovskite solar photovoltaics represent one of the most promising innovations in the field of renewable energies, due to its improved performance in a relatively short time and low production cost compared to existing solar technologies. In this contribution, we aim to explore the process of technology transfer of perovskite solar technology from basic research to commercialization, highlighting the challenges, strategies, and successes encountered.



LA RETE ITALIANA FOTOVOLTAICO PER R&I

Affrontare i cambiamenti climatici e il crescente sovrasfruttamento delle risorse del pianeta, causa di insostenibili disuguaglianze sociali e tensioni geopolitiche, richiede buone idee e uno sforzo collaborativo senza confini. La comunità globale della conoscenza e dell'innovazione è in prima linea in questa sfida. Questo articolo presenta le best practice della Rete Italiana Fotovoltaico di R&I.

Introduzione

In questa fase storica, segnata da una profonda crisi ambientale e sociale, accelerata sensibilmente dai cambiamenti climatici, la comunità globale della conoscenza è sempre più consapevole della necessità di mettere in gioco il meglio delle proprie capacità per evitare una spirale distopica e per costruire alternative di benessere sostenibile per la civiltà umana e l'ecosistema di cui fa parte.

Oltre a contribuire ai lavori di panel internazionali come l'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), chi opera nel mondo della ricerca e della formazione, soprattutto quella pubblica, può svolgere un ruolo decisivo nell'elaborare nuove idee e sperimentare soluzioni sul piano tecnologico, culturale, economico, ambientale e sociale che vadano al di là degli interessi a breve termine delle classi politiche e degli attori economici.

La storia umana è costellata di crisi che hanno devastato popolazioni e ambiente, portando alla scomparsa di intere civiltà. La crisi attuale è globale in tutti i suoi aspetti e richiede soluzioni pensate su scala mondiale.

I cambiamenti climatici e il sovrasfruttamento delle risorse del pianeta stanno causando crescenti tensioni geopolitiche e migrazioni dai territori maggiormente colpiti dalla crisi e stanno spingendo gli Stati, non ultimi quelli europei, a concentrare i propri sforzi economici e strategici sul piano militare a discapito proprio delle risposte alle cause della crisi. Per rompere questo circolo vizioso, è necessario uno sforzo di immaginazione collettiva di tutta l'u-

manità e la comunità della conoscenza ha il pregio di essere difficilmente contenibile da barriere geopolitiche. La libera circolazione di informazione e idee non solo promuove il progresso della conoscenza, ma rafforza anche i legami umani e sociali, che possono influenzare l'intera società nonostante le divisioni (geo)politiche.

Mentre la cooperazione internazionale sta soffocando sotto il peso dei conflitti, una rete di collaborazioni e relazioni umane senza confini può evitare, in particolare, che la transizione energetica in atto venga rallentata o addirittura bloccata quando sarebbe invece necessaria una forte accelerazione.

Non si tratta di sostituire la politica, ma di costruire scenari di sostenibilità alternativi alla logica del confronto militare tra Stati e di proporre, allo stesso tempo, soluzioni per mantenere un equilibrio su scala globale tra logiche di mercato e politiche sociali, ambientali e industriali. Problemi complessi richiedono soluzioni intelligenti.

In quest'ottica si inserisce, con la sua specificità, l'esperienza della Rete Italiana Fotovoltaico per la Ricerca e l'Innovazione (RetelFV) [1], nata nel 2017 attorno all'obiettivo di tradurre gli obiettivi Europei dell'*European Strategic Energy Technology Plan* (SET Plan) per il Fotovoltaico in un piano strategico condiviso fra università, enti di ricerca ed imprese italiane del settore (Fig. 1).

Strategia

L'iniziativa è stata coordinata da un gruppo di lavoro che comprende, oltre ai referenti SET Plan, an-

che i membri italiani nel *joint-programme* “Photovoltaics” della *European Energy Research Alliance* (EERA) e nella *European Technology and Innovation Platform of Photovoltaics* (ETIP-PV) e i responsabili dei progetti nazionali sul fotovoltaico della Ricerca di Sistema Elettrico (RdS). L’obiettivo primario era, infatti, quello di costruire una rete nazionale che fosse solidamente ancorata al sistema europeo della ricerca e dell’innovazione e al principale programma nazionale, a lungo termine, di finanziamento della ricerca sul fotovoltaico.

La Rete ha preso forma attorno ad un primo esercizio di mappatura delle attività progettuali in corso e delle dotazioni dei laboratori coinvolti, facendo emergere i punti di forza di ciascun soggetto coinvolto e, soprattutto, i punti deboli del sistema nel suo complesso come, ad esempio, la mancanza di *facility* di scala nazionale dedicate al trasferimento tecnologico nel settore fotovoltaico e alla prototipazione industriale.

Alla luce dei risultati della mappatura, fra marzo e giugno 2017, è stato elaborato il contributo italiano al piano esecutivo del SET Plan per il settore fotovoltaico. Tutti i soggetti della nascente Rete sono stati coinvolti direttamente in un’operazione di editing collaborativo della strategia che è stata organizzata intorno a due azioni bandiera: il fotovoltaico “utility-scale”, focalizzato su temi come efficienza, costo, affidabilità, *operations and maintenance*, e il fotovoltaico integrato nell’ambiente costruito, focalizzato invece su flessibilità, multifunzionalità, estetica, *customization*, ecc.

I contributi degli Stati membri della UE, partecipanti al SET Plan, sono stati quindi amalgamati in un unico piano esecutivo frutto di un lavoro di sintesi e inquadramento strategico. Questo “Implementation Plan” per il Fotovoltaico, insieme agli analoghi documenti preparati dagli altri 12 gruppi di lavoro sulle tecnologie energetiche strategiche degli Stati membri dell’Unione, è stato approvato dal segretariato

del SET Plan a Bruxelles, alla fine del 2017, ed è diventato il riferimento strategico per i programmi di finanziamento nazionale degli anni successivi.

Da quel momento i gruppi di lavoro del SET plan hanno avuto il mandato di promuovere e monitorare l’attuazione del piano e, nel 2019, la Commissione Europea ha promosso un bando per progetti di “Coordination and Support Actions” per sostenere questo mandato con risorse finanziarie ed operative. Per il fotovoltaico, è stato finanziato il progetto “PV-IMPACT” [2], coordinato da EUREC (*Association of the European Renewable Energy Research Centers*) che ha visto la partecipazione di tre partner italiani, EURAC Research, Enel Green Power e CNR, in rappresentanza di tutta la rete italiana. In riconoscimento delle buone pratiche sviluppate nella fase precedente, PV IMPACT ha dedicato un intero *workpackage* allo sviluppo e al supporto della rete italiana e alle principali azioni previste per implementare su scala nazionale il piano d’azione.

Grazie a PV-IMPACT la mappatura delle “Unità/Laboratori di R&I dedicati al Fotovoltaico” è stata aggiornata e amplia-



Fig. 1 - Mappa dei soggetti pubblici e privati che svolgono attività di R&I sul fotovoltaico in Italia, censiti nell’ambito del progetto PV-IMPACT

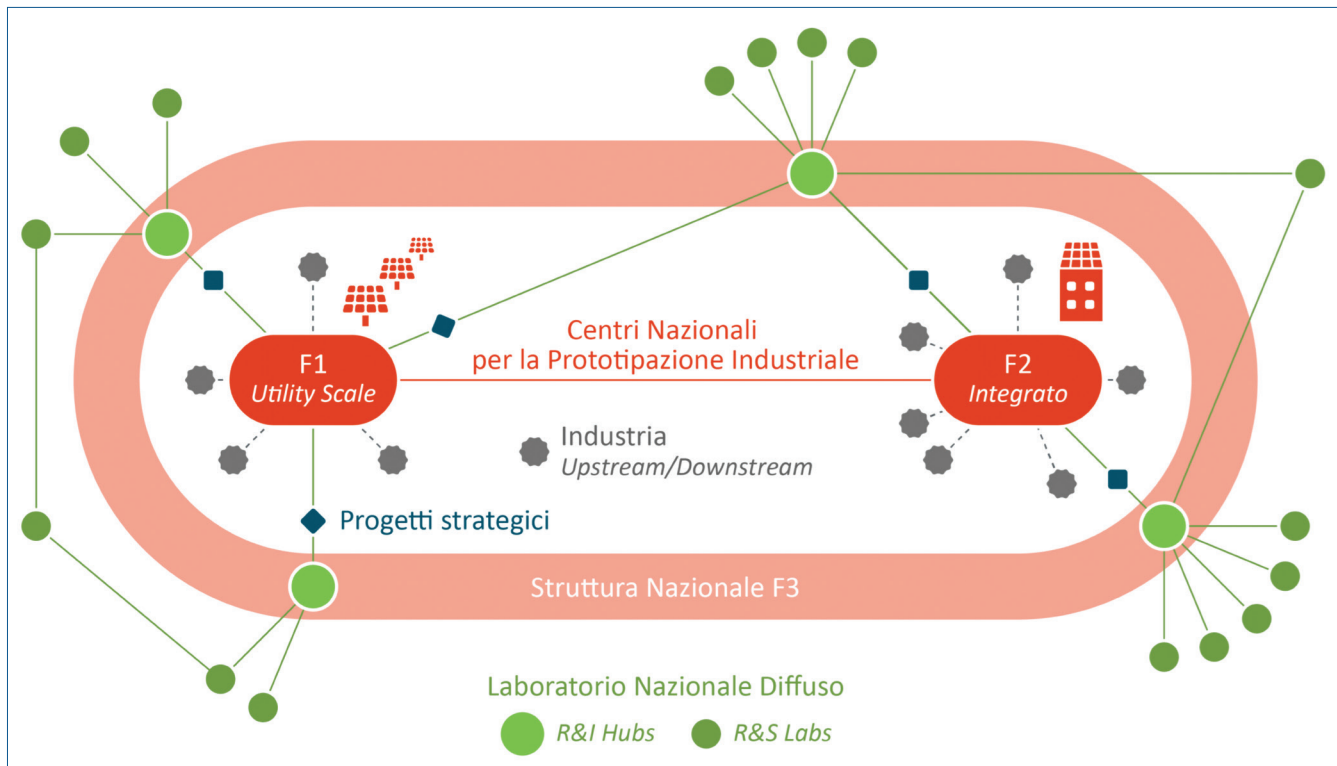
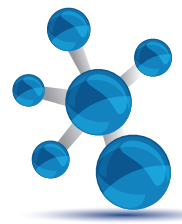


Fig. 2 - Schema delle interazioni fra ricerca e industria fotovoltaica italiana come descritta nel White Paper della RetelFV

ta per includere informazioni più dettagliate sulle competenze e sugli “unique selling points” di ciascun laboratorio [3]. Da qui sono nate nuove collaborazioni e sono state rafforzate quelle esistenti allo scopo di far crescere l’ambizione e l’impatto dei progetti di R&I facendo massa critica attorno ad obiettivi strategici condivisi.

Nel settembre 2019, la Rete si è data appuntamento presso l’Innovation Lab di Enel Green Power a Catania per valutare come valorizzare le azioni collaborative, avviate dalla rete, nell’ambito dei programmi nazionali di finanziamento della ricerca industriale e di come sviluppare in Italia un’infrastruttura per la prototipazione industriale dei prodotti fotovoltaici a supporto dell’industria fotovoltaica italiana.

Nel dicembre dello stesso anno, il secondo workshop operativo di PV-IMPACT è stato dedicato, invece, al fotovoltaico integrato nell’ambiente costruito (IPV). Cinque gruppi di lavoro, hanno discusso del contributo di R&I allo sviluppo della catena del valore del settore emergente dell’IPV, un settore caratterizzato da soluzioni “su misura” e quindi più aperto alle PMI che difficilmente possono competere con i volumi di produzione delle multinazionali,

soprattutto cinesi, del settore fotovoltaico.

Nel maggio 2020, a causa della pandemia, l’ultimo workshop nazionale del ciclo di PV-IMPACT si è tenuto online ed ha permesso di passare dall’analisi alla sintesi operativa che, due mesi dopo, ha prodotto il “Piano Strategico di Ricerca e Innovazione per il Rilancio del Settore Fotovoltaico Italiano” o “White Paper” della Rete Italiana del Fotovoltaico per la Ricerca e l’Innovazione [4] (Fig. 2), un programma di azioni concrete articolate sulle due linee strategiche nazionali (*utility-scale* PV e IPV) e su tre tipologie di azioni:

- Progetti Nazionali Strategici
- Sviluppo e valorizzazione della Rete
- Facility Nazionali di Ricerca Industriale e Innovazione.

A partire dai macro-obiettivi del Piano, cioè rilanciare il settore fotovoltaico italiano e contribuire agli obiettivi del Piano Nazionale per l’Energia e il Clima (PNIEC), per ciascuna delle azioni è stata fatta un’analisi dettagliata delle risorse necessarie, dei tempi di realizzazione, dei risultati attesi e dell’impatto previsto a breve termine e al 2030.

L’analisi dell’impatto, in particolare, è un elemento qualificante del White Paper, in quanto sintesi

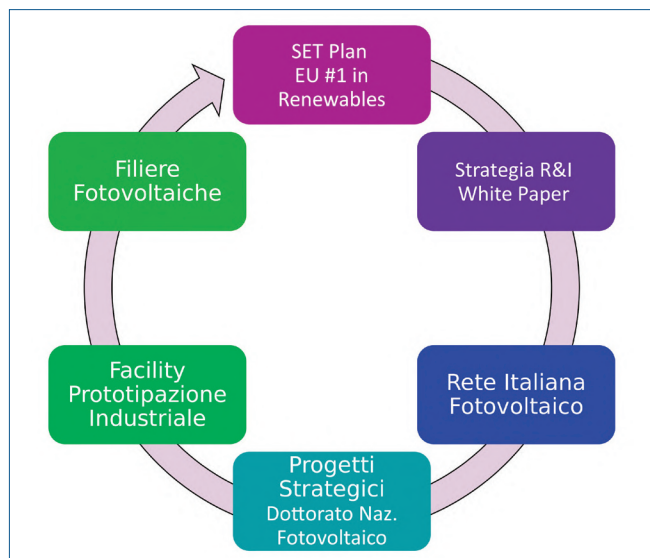


Fig. 3 - Strategia della RetelFV, dal piano d'azione europeo del SET plan fino alle ricadute sulle filiere fotovoltaiche nazionali passando per i progetti strategici di R&I e le altre iniziative collaborative fra ricerca e industria

delle strategie industriali delle aziende del settore fotovoltaico interessate ad investire in Italia, dell'analisi condotta a livello europeo da ETIP-PV ed il Joint Programme di EERA su PV e del contributo degli studi di *energy policy, business development* e trasferimento tecnologico da parte di università italiane ed europee e da associazioni di imprese del settore come Solar Power Europe o l'European Solar Manufacturing Council.

L'impatto della strategia contenuta nel "White Paper" è stato valutato sia sul piano tecnologico, in termini di efficienza dei prodotti e dei processi di produzione, sia sul piano delle ricadute sul sistema energetico a partire dalla scala dell'autoconsumo domestico fino alla stima del *levelised cost of electricity* (LCOE) in relazione al mercato elettrico. Non secondaria è stata anche l'analisi dell'impatto degli investimenti nazionali in R&I nel settore fotovoltaico in termini di nuovi posti di lavoro e di competitività delle imprese italiane ed europee.

Naturalmente ciascuno di questi elementi concorre anche all'impatto sul processo di decarbonizzazione del settore energetico previsto dal PNIEC dove il fotovoltaico gioca un ruolo primario in termini di nuova capacità da installare entro il 2030.

Questo impatto dipende, però, in modo critico anche da altre scelte di politica industriale in capo alle istituzioni italiane ed europee che, negli ultimi 10 anni, hanno preferito affrontare il problema più sul piano commerciale che su quello industriale e

della ricerca. Il "White Paper" e le iniziative che ne sono derivate sottolineano, invece, come in Italia (e in Europa grazie al network esteso di partnership di ricerca) si possano creare le condizioni per una politica industriale che punti su settori strategici di mercato dove far rifiorire la manifattura.

In quanto frutto di una visione condivisa fra soggetti eterogenei e con interessi diversi, il White Paper non è uno dei tanti "documenti strategici" proposti da associazioni di settore, think-tank o società di consulenza il cui scopo primario, legittimo ma limitato, è quello di supportare operazioni di lobbying nei confronti del policy-makers.

I risultati concreti ottenuti dopo la pubblicazione del "White Paper" confermano ed evidenziano la novità dell'esperienza della RetelFV (Fig. 3).

Risultati

Un chiaro riscontro della profondità e della portata dell'iniziativa della RetelFV è emerso in occasione del workshop "Fotovoltaico Motore della Transizione Ecologica", tenutosi online il 4 giugno 2021 con la partecipazione dei rappresentanti dei ministeri MITE e MUR, di *panelist* di tutta la filiera fotovoltaica italiana, del gruppo di coordinamento e di oltre 100 partecipanti della RetelFV.

L'obiettivo era sintonizzare le rispettive agende e programmi all'impianto strategico del "White Paper" e da quell'incontro sono nate molte iniziative concrete soprattutto nell'ambito delle prime due tipologie d'azione elencate sopra. Le più significative, fino ad oggi, sono state le seguenti:

- la partecipazione ai bandi di Ricerca di Sistema Elettrico sul fotovoltaico, sia quelli riservati alle imprese (tipo-b) che quelli di ricerca fondamentale (tipo-a), è stata coordinata in modo da costruire progetti allineati alle priorità del White Paper che mettessero a sistema il meglio delle competenze censite dalla rete. Da questa operazione sono nati, fra il 2022 e il 2023, i progetti nazionali CANVAS, GoPV, Tandem e FOURIER per un investimento complessivo di circa €15M;
- nell'ambito dell'Accordo di Programma di RdS, i programmi di ricerca sul fotovoltaico, coordinati rispettivamente da RSE, ENEA e CNR, sono stati combinati in un unico progetto integrato con un budget di circa €20M, strutturato per beneficiare al meglio della collaborazione delle Università partecipanti alla RetelFV e orientato esplicitamente verso gli obiettivi del White Paper;



Fig. 4 - I coordinatori dei gruppi di lavoro della RetelFV riportano i rispettivi risultati all'assemblea della Rete il 23/06/2023 (Foto EtaFlorence)

- università ed altri soggetti della Rete, su iniziativa dell'Università di Salerno, hanno dato vita nel 2022, al primo Dottorato Nazionale sul Fotovoltaico con la partecipazione di 22 università distribuite su tutto il territorio nazionale [5];
 - nel giugno 2023 si è tenuta la prima Conferenza Nazionale della RetelFV [6], ospitata dall'Università di Milano Bicocca che ha coinvolto circa 150 partecipanti, sia del mondo della ricerca che delle imprese. Nel programma scientifico sono stati presentati 72 lavori fra orali e poster. La seconda edizione, organizzata da Eurac Research di Bolzano per i giorni 11 e 12 giugno 2024 [7], ha doppiato il numero di lavori scientifici in programma. Entrambe le conferenze non hanno previsto alcuna quota di iscrizione (Fig. 4);
 - soggetti all'interno della rete hanno un ruolo importante nel progetto PNRR "Network 4 Energy Sustainable Transition, NEST" afferendo ad uno Spoke dedicato al fotovoltaico assicurando continuità tematica con le priorità identificate nel "White Paper" quali strategiche. Inoltre, la presenza attiva in bandi PNRR permette una condivisione verso una ottimizzazione degli investimenti evitando approcci unilaterali.
- Inoltre, la rete ha creato terreno fertile di collaborazione tra il mondo della ricerca a basso TRL e l'industria, passaggio fondamentale per colmare il fenomeno della cosiddetta "valley of death".

Conclusioni e prospettive

Grazie alla regia pubblica della comunità della conoscenza, la RetelFV sta sperimentando, da oltre sei anni, una modalità innovativa di collaborazione sistemica fondata sul comune interesse a creare un

futuro non distopico per la civiltà umana globale. Gli obiettivi specifici di ogni singolo soggetto non sono messi in discussione ma questa esperienza dimostra che fare massa critica per affrontare sfide complesse ed ambiziose porta valore aggiunto e benefici a chi decide di partecipare, oltre che al bene comune. La RetelFV ha già ottenuto risultati tangibili ma ha solo mosso i primi passi. Affinché la transizione del sistema energetico italiano, europeo e globale verso la decarbonizzazione e la generazione distribuita da fonti rinnovabili, avvenga su una scala di tempi compatibile con gli obiettivi di contenimento del riscaldamento globale fissati dai trattati internazionali, è necessario un ulteriore cambio di passo anche a chi sta già contribuendo a questo obiettivo. Questo è il tema centrale della II Conferenza della RetelFV di Bolzano.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare tutti i colleghi della RetelFV e in particolar modo: C. Barolo, S. Binetti, F. Bizzarri, P. Delli Veneri, A. Di Carlo, S. Guastella, F. Roca, G. Spagnuolo. Un particolare ringraziamento anche a ETAFlorence per il prezioso supporto tecnico alla RetelFV.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.reteitalianafotovoltaico.it/>
- [2] <https://pvimpact.eu>
- [3] <https://pvimpact.eu/guided-visits/italian-ri-laboratories/>
- [4] <https://pvimpact.eu/news-resources/reports/download/a-strategic-plan-for-research-and-innovation-to-re>
- [5] <https://corsi.unisa.it/photovoltaics/en/home>
- [6] <https://www.reteitalianafotovoltaico.it/conferenza-annuale-2023/>
- [7] <https://www.reteitalianafotovoltaico.it/conferenza-annuale-2024/>

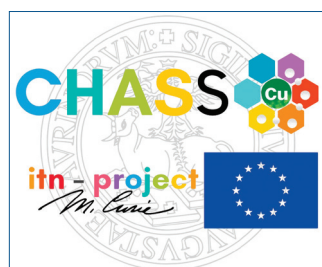
Italian Photovoltaic Network of R&I

Tackling climate change and the accelerating overexploitation of the planet resources that lead to unsustainable social inequalities and geopolitical tensions, requires good ideas and a great deal of collaborative work across all boundaries. The global knowledge and innovation community is at the forefront of this challenge. This article presents the best practice of the Italian Photovoltaic (PV) Network of R&I.



IL PROGETTO CHASS PER MIGLIORARE L'EFFICIENZA DEI CATALIZZATORI DENOX

Il progetto CHASS mira a migliorare la durata e l'efficienza dei catalizzatori Cu-CHA (zeoliti del tipo chabasite scambiate con rame) per la rimozione degli ossidi di azoto nel trasporto pesante. CHASS è un programma di formazione dottorale industriale, sostenuto dall'azione Marie Skłodowska-Curie ITN-EID dell'UE. Il team comprende competenze complementari nella caratterizzazione e nei test dei catalizzatori, nella catalisi computazionale e nella modellazione del comportamento dei catalizzatori. Sta generando conoscenze e modelli per migliorare le prestazioni di catalizzatori Cu-zeolite per l'abbattimento di NOx mediante NH₃-SCR.



Le emissioni di ossidi di azoto (NOx) contribuiscono in modo significativo all'inquinamento atmosferico, con conseguenze importanti sulla salute e sui costi sociali.

Le principali fonti di emis-

sioni di NOx sono le centrali elettriche e i motori a combustione, di cui il trasporto su strada è un importante rappresentante. Nonostante il previsto passaggio ai veicoli elettrici, il trasporto a lungo raggio, che è un'importante forza trainante dell'economia dell'UE, si basa ancora sui motori diesel.

Per ridurre le emissioni di NOx dei veicoli sono utilizzati processi catalitici post-combustione. I motori diesel sono ampiamente impiegati e attualmente sono i motori a combustione interna più efficienti dal punto di vista energetico; pertanto, i miglioramenti nella tecnologia dei motori diesel sono importanti per raggiungere gli obiettivi di qualità dell'aria e di emissioni di gas serra. L'efficienza dei motori diesel è in gran parte dovuta al fatto che essi funzionano con un eccesso di aria nel processo di combustione, a differenza dei motori a benzina. Il gas di scarico contiene quindi ancora ossigeno, che è quindi presente nel processo di riduzione degli NOx.

La riduzione catalitica selettiva degli NOx mediante ammoniaca (NH₃-SCR) è una reazione efficiente che converte gli NOx e l'NH₃ in presenza di ossigeno in N₂ e H₂O, entrambi presenti naturalmente nell'atmosfera terrestre [1]. Nell'implementazione tecnica dell'SCR sui veicoli diesel, l'NH₃ viene aggiunta come soluzione acquosa di urea (AdBlue), che si decompone rilasciando NH₃. La tecnologia NH₃-SCR è applicabile in tutte le situazioni in cui è presente ossigeno, come spesso accade anche negli scarichi delle centrali elettriche e delle navi. Inoltre, un'implementazione di successo dei biocarburanti nei motori diesel dipende dal controllo delle emissioni di NOx. Per tutte queste applicazioni, NH₃-SCR è una importante tecnologia per mitigare le emissioni indesiderate di NOx.

Lo sviluppo dei motori è attualmente incentrato sul miglioramento dell'efficienza dei consumi e, di conseguenza, la temperatura dei sistemi di scarico diesel diventerà più bassa. Di conseguenza, le prestazioni dei catalizzatori SCR nell'intervallo di temperatura 150-300 °C saranno un parametro importante per l'applicazione nei futuri motori diesel. Inoltre, i motori a idrogeno producono una quantità di NOx dell'ordine di 500-5000 ppm, principalmente a causa della temperatura più elevata della combustione, rispetto ai motori a combustione convenzionali [2].



Le zeoliti scambiate con Cu, e in particolare la Cu-CHA (una zeolite a pori piccoli con struttura chabasite, Fig. 1), mostrano prestazioni eccellenti nell' NH_3 -SCR nell'intervallo di basse temperature (150-300 °C) e possono tollerare temperature fino a 800 °C [3, 4]. Pertanto, i catalizzatori Cu-CHA sono attualmente il materiale preferito per le applicazioni NH_3 -SCR, in particolare nel trasporto merci.

Nonostante la loro superiore stabilità, le ripetute esposizioni alle alte temperature e all'ambiente ostile dei sistemi di scarico causano ancora disattivazione dei catalizzatori a base di Cu-zeolite, cioè le prestazioni si deteriorano con il tempo. In particolare, la presenza di vapore acqueo nei gas di scarico ad alte temperature può danneggiare la struttura della zeolite

con rimozione degli atomi di Al dalla struttura (dealluminazione), nel cosiddetto invecchiamento idrotermale [5]. Tale problema è ancora più rilevante se si pensa ad applicazioni per i motori ad idrogeno, in cui la quantità di H_2O nei gas di scarico può variare tra il 10 ed il 34% [2]. Inoltre, piccole quantità di SO_2 , un componente comune nei gas di scarico diesel, possono provocare una grave disattivazione delle Cu-zeoliti, in particolare tra 150 e 300 °C [6]. Poiché la disattivazione può causare il malfunzionamento del sistema di scarico, l'applicabilità dei catalizzatori a base di Cu-zeolite è limitata all'utilizzo di diesel a bassissimo tenore di zolfo. Anche in questo caso, i sistemi di scarico devono essere progettati per gestire la possibile disattivazione da SO_2 .

Il **progetto CHASS** risponde alla sfida di comprendere i processi di disattivazione e di sviluppare modelli per descrivere il comportamento dei catalizzatori NH_3 -SCR durevoli a base di Cu-zeolite, riunendo gruppi europei leader nel campo dei catalizzatori automobilistici con competenze complementari. Il gruppo sperimentale di Chimica Fisica dell'Università di Torino in Italia, il gruppo di Catalisi Compu-

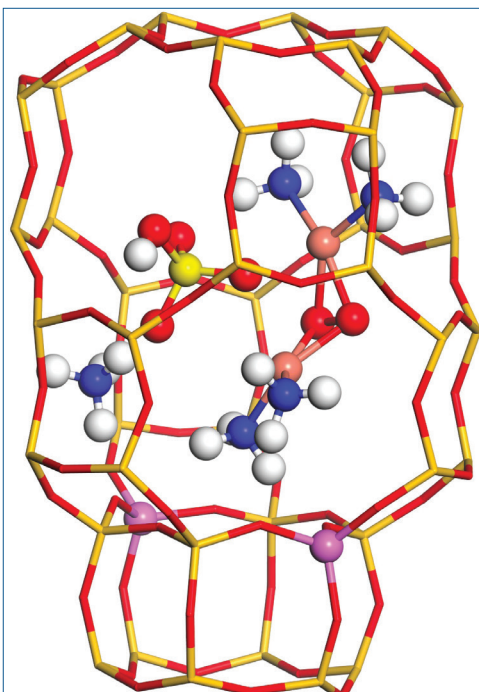


Fig. 1 - Gabbia chabasitica contenente l'intermedio di reazione perossodiamminodirame(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{O}_2)]^{2+}$ e idrogeno solfato d'ammonio. H (bianco), N (blu), O (rosso), S (giallo), Cu (arancio), Si (stecche gialle) and Al (rosa)

tazionale della Chalmers University of Technology in Svezia e due dipartimenti di Umicore - Automotive Catalysts presso Umicore AG & CO KG (Germania) e Umicore Denmark ApS sono partner della rete. Questa costellazione assicura una competenza leader a livello mondiale nella caratterizzazione e nei test dei catalizzatori, nella catalisi computazionale e nella modellazione del comportamento dei catalizzatori, che si sta impegnando nella formazione di 4 dottorandi con una forte enfasi su ricerca leader a livello mondiale, innovazione industriale e imprenditorialità (Fig. 2).

Il progetto CHASS mira a generare conoscenze per migliorare le prestazioni dei catalizzatori in Cu-zeolite per l'abbattimento degli NO_x mediante NH_3 -SCR, con l'obiettivo finale di sviluppare modelli cinetici per l'attività, la disattivazione e le prestazioni delle Cu-zeoliti per NH_3 -SCR, compresi gli effetti degli ossidi di zolfo e dell'invecchiamento idrotermale, sulla base di dati atomistici *first principle*, applicabili ai sistemi di scarico commerciali. Il modello in via di implementazione si basa sui ri-

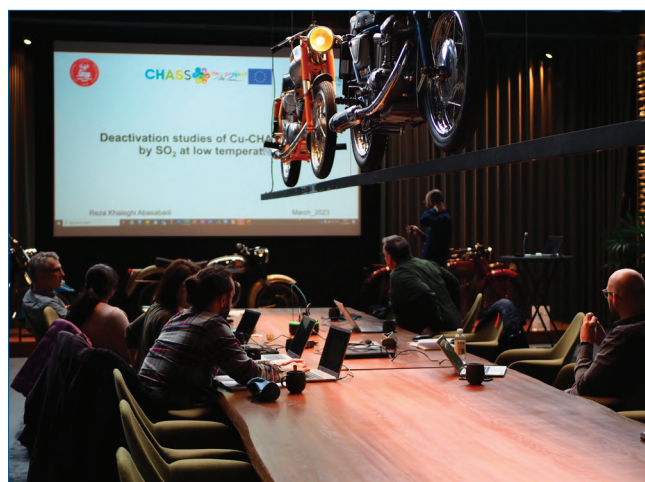


Fig. 2 - Riunione semestrale di progetto presso la Haaning Collection, Bagsværd (DK), nell'ottobre 2023, in cui i dottorandi hanno presentato e discusso i loro risultati

sultati ottenuti da una combinazione di calcoli quantomeccanici con metodi spettroscopici avanzati e misure cinetiche. La disattivazione dovuta all'avvelenamento da ossidi di zolfo e quella causata dall'invecchiamento idrotermale sono stati prima studiati separatamente per poi unire i due fenomeni.

La teoria funzionale della densità (DFT) è stata utilizzata per studiare su scala atomica come SO_2 disattiva il Cu-CHA durante le condizioni di reazione NH_3 -SCR a bassa temperatura [7]. In tali condizioni si ritiene che il catalizzatore lavori in condizioni all'interfaccia tra la catalisi omogenea e quella eterogenea, poiché il sito attivo proposto ed osservato sperimentalmente è un complesso perossodiamminodirame(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{O}_2)]^{2+}$ (Fig. 1) interagente con il reticolo zeolitico tramite interazioni elettrostatiche ma dotato di mobilità all'interno della zeolite [8-10]. La reattività di tale complesso con SO_2 e SO_2/O_2 è stata inoltre studiata in CHASS mediante spettroscopie XAS, UV-Vis e test catalitici, dimostrando la natura chimica dell'avvelenamento [11, 12]. L'approccio DFT è stato anche utilizzato per descrivere la migrazione dell'Al dal reticolo a seguito di trattamenti idrotermali [13], che è stata studiata anche mediante tecniche strutturali e spettroscopiche.

È stato poi sviluppato un formalismo/metodo per modellare l'effetto dell' SO_2 sull'attività catalitica. È stato adattato un approccio in cui la disattivazione viene quantificata, senza alcuna ipotesi preliminare. La formulazione proposta è anche la base per una descrizione della conversione di NOx in funzione del contenuto di SO_2 , che potrà essere implementata in un modello cinetico insieme ai dati relativi all'invecchiamento idrotermale. Nell'industria automobilistica c'è una chiara richiesta di tali modelli da parte dei costruttori di motori e di automobili, poiché, molto probabilmente, diventerà uno standard industriale disporre di strumenti di modellazione per descrivere l'impatto dell' SO_2 sulle prestazioni dei catalizzatori Cu-CHA per NH_3 -SCR.

Ovviamente, l'interesse delle industrie per i processi catalitici per la riduzione di NOx è diminuito a causa della normativa europea che ha bandito la vendita di veicoli con motore a combustione interna dal 2035. Tale normativa non risolverà il problema degli NOx generati dai veicoli già in circolazione e da quelli alimentati da elettrocarburi (e-fuel), ovvero combustibili neutri dal punto di vista delle emissioni di CO_2 . Inoltre, l' NH_3 'verde' rappresenta una delle alternative più promettenti per la prevista decarbonizzazione

del settore marittimo, e sarà importante evitare l'emissione di N_2O , un importante gas serra. Le conoscenze acquisite in CHASS saranno importanti per una seconda vita dei catalizzatori SCR, per l'utilizzo in motori basati su bio- ed elettrocarburi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Nova, E. Tronconi, Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts, Springer New York, 2014, Vol. 5.
- [2] C. Özyalcin *et al.*, *Appl. Energy* 2024, **353**, 122045.
- [3] U. Deka *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 4809.
- [4] J.H. Kwak *et al.*, *J. Catal.*, 2012, **287**, 203.
- [5] J.E. Schmidt *et al.*, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1666.
- [6] P.S. Hammershøi *et al.*, *Appl. Catal. B*, 2018, **238**, 104.
- [7] J. Bjerregaard *et al.*, *J. Catal.*, 2023, **417**, 497.
- [8] C. Paolucci *et al.*, *Science*, 2017, **357**, 898.
- [9] C. Negri *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 15884.
- [10] T.V.W. Janssens *et al.*, *ChemCatChem*, 2024, early view article <https://doi.org/10.1002/cctc.202400384>
- [11] A.Y. Molokova *et al.*, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 11521.
- [12] R.K. Abasabadi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 3076.
- [13] S. Singh *et al.* *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 3407.

The CHASS Project:

Improving Lifetime of deNOx Catalysts

The CHASS project aims to improve the lifetime and efficiency of Cu-CHA catalysts (Cu-exchanged chabazite zeolites) for nitrogen oxides removal in freight transport. CHASS is an industrial doctoral training programme, supported by the EU Marie Skłodowska-Curie ITN-EID action. The team includes complementary expertise in catalysts characterization and testing, computational catalysis and modelling of catalysts behaviour. It is generating knowledge and models to enhance the performance of Cu-zeolite materials for the abatement of NOx by NH_3 -SCR.





STOCCAGGIO E TRASPORTO DI IDROGENO. SVILUPPO ECOSOSTENIBILE DI POLIMERI E CARBONI ULTRA POROSI

ECOSTORE-H2 svilupperà nuovi materiali ultra porosi per l'adsorbimento di H₂ gassoso per applicazioni automobilistiche e trasporto su larga scala; sfruttando come materia prima secondaria polimeri di riciclo con notevoli vantaggi economici e ambientali. Verranno sintetizzati polimeri iper-reticolati e carboni attivati, con alte aree superficiali e volumi porosi, e con una distribuzione dei pori attentamente calibrata per ottimizzare l'adsorbimento di H₂.

All'interno delle tematiche che riguardano l'uso dell'idrogeno come vettore energetico riveste un ruolo di primaria importanza la tecnologia per poterlo maneggiare. L'idrogeno ha la più elevata densità energetica gravimetrica di tutti i combustibili chimici, tre volte superiore alla benzina, ma la sua bassa densità volumetrica ne limita fortemente l'uso nelle applicazioni di trasporto: per percorrere un numero significativo di chilometri deve essere compresso ad alte pressioni (da 350 a 1000 bar). Lo stoccaggio di H₂ in grandi quantità e la capacità di rilasciarlo lentamente sono due grandi sfide di questa epoca in cui siamo chiamati a trovare nuove soluzioni per arrivare al NetZero nel 2050.

Il progetto ECOSTORE-H2, acronimo di "Sviluppo ecosostenibile di polimeri e carboni ultra porosi per lo stoccaggio e il trasporto di idrogeno", finanziato dal Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica (ex MiTE) all'interno del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), missione 2 "rivoluzione verde e transizione ecologica", ha una durata di 36 mesi e un finanziamento complessivo di 3.800.000 €. Il progetto mira all'ambizioso e impegnativo obiettivo di produrre nuovi materiali ultra porosi sostenibili, ecocompatibili, stabili ed economici per lo stoccaggio di H₂ gassoso, da utilizzare

in applicazioni automotive e per la distribuzione su larga scala.

Il potenziale impatto del progetto è rivolto alle più importanti sfide sociali dei giorni nostri quali lo sviluppo energetico (stoccaggio e rilascio di vettori energetici), la salute (abbattimento degli inquinanti) e il clima (cattura dei gas). Specificamente, ECOSTORE-H2 porterà alla progettazione di materiali porosi che coinvolgono l'adsorbimento e la diffusione molecolare dell'idrogeno, nell'ambito delle tecnologie verdi.

Questo progetto è il risultato di uno sforzo pubblico-privato coordinato dall'Università del Piemonte Orientale (UPO, Prof. L. Marchese) in partnership con l'Università del Sannio (Benevento, Prof.ssa Pappalardo), l'Istituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali (IPCB) del CNR (Portici, NA, Dott.ssa A. Borriello), il Centro Ricerche Fiat (ora nel gruppo Stellantis, Dott. N. Li Pira) e un'azienda di produzione e distribuzione di gas tecnici (SOL Group, Ing. A. Tancini).

Il progetto si muoverà all'interno della *green economy*, usando materie prime secondarie, ad esempio rifiuti plastici provenienti da scarti edilizi e imballaggi (principalmente polistirolo e derivati dell'acido polilattico), per ottenere materiali con proprietà di

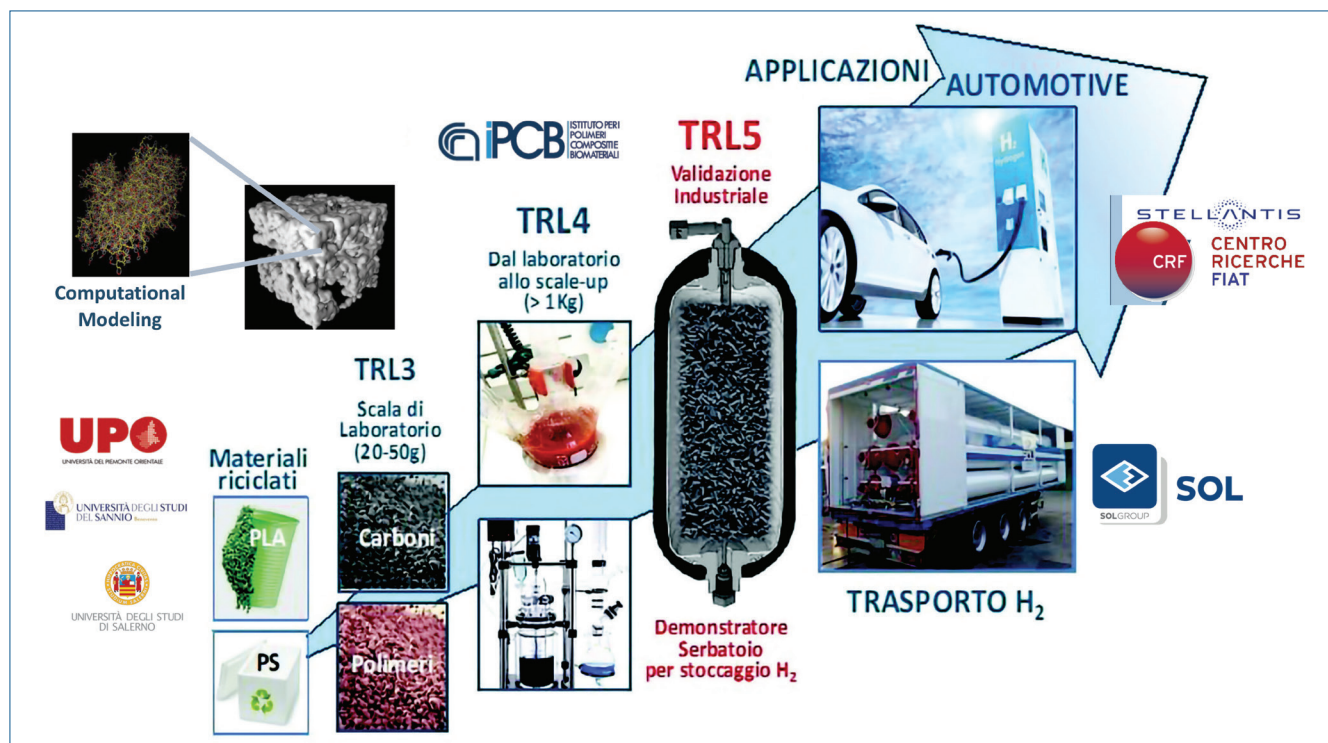


Fig. 1 - Sviluppo di ECOSTORE-H2 dalle materie prime alle applicazioni.

adsorbimento compatibili con i requisiti fissati dal Dipartimento di Energia degli Stati Uniti d’America (DOE) di 40 g di idrogeno stoccato ogni litro di volume utilizzato ad una pressione di 100 bar.

Lo stoccaggio dell’idrogeno è una delle sfide scientifiche e tecnologiche più complesse, a causa della bassissima densità che l’idrogeno presenta a pressione atmosferica (0,080 g/L), e anche alle pressioni che si utilizzano attualmente di 700 bar nelle bombole commerciali (38,9 g/L), che rende i target fissati dal DOE decisamente ambiziosi.

ECOSTORE-H2 prende l’avvio da concetti e protocolli sviluppati e brevettati dal gruppo di ricerca del Prof. Leonardo Marchese presso il Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica dell’Università del Piemonte Orientale sulla sintesi di carboni ultra-porosi (brevetto UE EP3421126, 2019) con aree superficiali superiori a 2600 m²/g e un volume poroso di 1,4 cc/g a partire da rifiuti di polistirene [1].

Da qui, ECOSTORE-H2 muoverà verso lo sviluppo in laboratorio di nuovi materiali in grado di raggiungere i risultati attesi, inclusi i processi di post-sintesi per conferire ai prodotti una forma fisica adatta ad applicazioni reali, quindi allo scale-up della produzione alle quantità in kg necessarie per riempire bombole da 1-2 L per lo stoccaggio di H₂ ad alta pressione. In termini di “Technology Readiness Level” (TRL), un indicatore che permette di valutare il grado di ma-

turità di una tecnologia, il progetto partirà da TRL 3 (progettazione e produzione su scala di laboratorio), passerà da TRL 4 (scale-up della produzione alla scala kg), terminando a TRL 5, con la validazione industriale per applicazioni automotive eseguite da due importanti realtà industriali, il Centro Ricerche Fiat del gruppo Stellantis e il Gruppo SOL (un produttore e distributore di gas tecnici), con il dimostratore sviluppato durante il progetto (Fig. 1).

Per arrivare alle prestazioni previste in ECOSTORE-H2 sono necessari ulteriori sviluppi dell’attività di sintesi mirata alla preparazione di materiali ecosostenibili (a bassa o zero tossicità ambientale). Questo programma prevede, inoltre, lo sviluppo di nuovi protocolli computazionali, per accoppiare la simulazione della cinetica macroscopica del trasporto e dei processi di carico/scarico con la descrizione atomistica/molecolare delle interazioni tra l’H₂ e il materiale adsorbente, che possono indirizzare la sintesi verso i sistemi con le migliori prestazioni nello stoccaggio del gas. Infine, l’accurata caratterizzazione sperimentale prevede l’utilizzo di tecniche spettroscopiche combinate (i.e. FTIR/ss-NMR) per l’analisi dei materiali “in operando”, che sono state messe a punto nei laboratori del Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica impiegando strumentazione e metodologie all’avanguardia rispetto le attuali conoscenze [2].

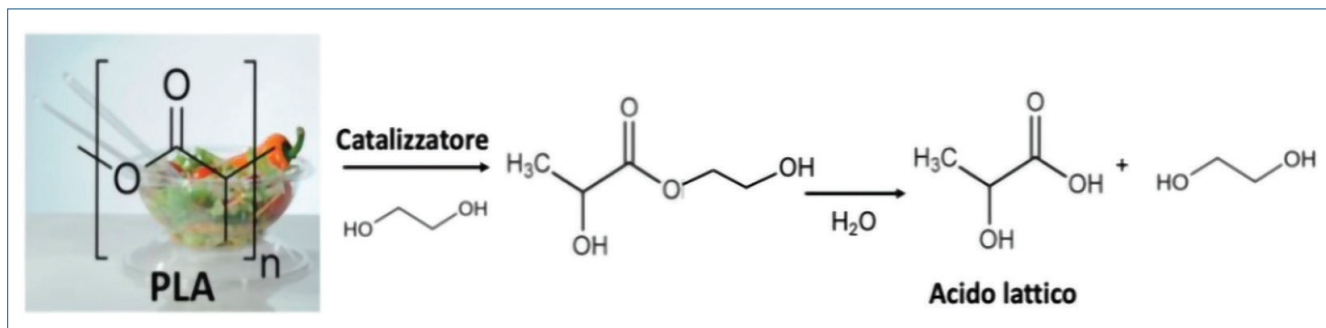


Fig. 2 - Reazione di depolimerizzazione del PLA

Altra unità di ricerca coinvolta è l'Università del Sannio, i cui ricercatori hanno maturato una grande esperienza nella catalisi di polimerizzazione, in particolare nella sintesi di PLA, mediante reazioni di copolimerizzazione di acido lattico e altri idrossiacidi [3]. L'approccio proposto prevede la valorizzazione di PLA da riciclo utilizzando reazioni di depolimerizzazioni catalitiche per ottenere oligomeri o acido lattico dal PLA (Fig. 2), il tutto in un'ottica di economia circolare.

Gli oligomeri ottenuti saranno sottoposti a reazioni di policondensazione in presenza di idrossiacidi insaturi per ottenere catene polimeriche insature e successivamente, per reticolazione, materiali porosi da cui, mediante reazioni di carbonizzazione, saranno ottenuti i carboni porosi finali. A differenza dei rifiuti a base di poliolefine (le "plastiche" comuni), per i quali i processi pirolitici di depolimerizzazione sono stati ampiamente studiati e sono pronti per essere sfruttati industrialmente (<https://www.lyondellbasell.com/circulen>), ben poco è stato fatto per il riciclo dei rifiuti a base di acido polilattico (PLA). Il progetto prevede quindi la sintesi dei materiali microporosi a partire da PLA di scarto e altri reagenti di origine naturale in presenza di catalizzatori *environmentally friendly*; l'ottimizzazione delle condizioni di reazione per garantire il basso impatto ambientale del processo e l'ottenimento di carboni dai polimeri reticolati.

Il CNR-IPCB produrrà adsorbenti densificati (pellet, monoliti o stampi 3D) per essere usati nelle bombole di stoccaggio di H₂ ad alta pressione. Per ottenere materiali conformati con volumi porosi simili a quelli dei materiali in polvere (perdita <10%), saranno valutati molteplici processi e messe a punto le migliori condizioni operative per ottenere adsorbenti a base di carbone poroso con una eccellente resistenza e stabilità termica, idrotermica e meccanica. Questi processi tra cui l'elettrofilatura e il 3D printing sono metodi adatti a produrre fibre fini, con diametri che variano da qualche centinaio di nanometri a pochi

micrometri con proprietà strutturali peculiari come un'elevata area superficiale e dimensioni dei pori controllate, con morfologie adatte per applicazioni di stoccaggio dell'H₂.

Il Centro di Ricerche Fiat (CRF) vanta una notevole esperienza nella progettazione CAD supportata da simulazioni termo-strutturali e fluidodinamiche, che sarà usata per un design ottimale del serbatoio contenente il materiale adsorbente. In particolare, il serbatoio sarà dotato di sensori di temperatura necessari al monitoraggio degli effetti termici legati ai processi di carico e scarico dell'idrogeno.

Infine, il secondo partner industriale (SOL Group) valuterà i cicli di carico e scarico dei differenti sistemi di stoccaggio andando ad approfondire la termodinamica del processo delle varie fasi del ciclo; studierà inoltre fenomeni di particolare rilevanza tecnologica quali la fragilità e la corrosione dei materiali delle bombole contenenti gas idrogeno ad alta pressione. Con lo sviluppo dei polimeri nanoporosi iper-reticolati (HCP) e dei carboni attivi (AC) derivati da polimeri di riciclo, ECOSTORE-H2 supererà gli attuali benchmark di mercato per lo stoccaggio e la separazione dei gas andando oltre i limiti mostrati dai materiali attualmente proposti in letteratura in termini di capacità di stoccaggio e stabilità in condizioni di lavoro reali. Nuovi approcci nella conformazione dei materiali, e nella geometria finale delle bombole per lo stoccaggio di idrogeno, permetteranno di minimizzare le perdite di prestazioni in termini di quantità di gas stoccabili passando dalla scala di laboratorio alla scala reale di utilizzo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Gatti, M. Errahli *et al.*, *Nanomaterials*, 2019, **9**, 726.
- [2] G. Paul, C. Bisio *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 5684.
- [3] I. D'Auria, F. Santulli *et al.*, *ChemCatChem*, 2021, **13**, 3303.



COBALT PERSPECTIVES

Cobalt, a transition metal with particular physico-chemical properties, is a key critical element playing an important role in the global decarbonization process with particular regard to batteries, special alloys and catalysts. The present article aims at a concise update concerning main current and future uses, production, reserves, and recycling prospects.

Cobalt has been in use for millennia as a source of brilliant pigments and today its different applications greatly contribute to develop a sustainable blue planet: Co catalysts constituted around 3% of demand in 2021 with a metal value estimated around US\$ 260 million [1].

Cobalt occurs in a widespread and dispersed form with an estimated content of the earth's crust around 0.002%. The metal is brittle, hard, silvery-white, corrosion resistant, and exhibits a bluish tint once polished. Physical properties depend on the purity and the allotropic form, which is close-packed hexagonal at room temperature with transition to face-centered cubic at 417 °C. It remains ferromagnetic up to 1121 °C and has a high melting point at 1493 °C. When heated, it is oxidized to the mixed Co (II, III) oxide (Co₃O₄) but Co (II) oxide (CoO) is the end-product at temperatures above 900 °C [2].

It belongs to group VIIIB of the periodic table and the electronic configuration of the atom ground state [Ar]3d⁷4s² leads to valency (Co²⁺) by removal of the two 4s electrons: its partially filled d orbital d⁷ is the reason for the outstanding catalytic activity. The Co²⁺ ⇌ Co³⁺ interconversion in the spinel structure of Co₃O₄ depends on the redox conditions and is important in many applications, including the uses as catalyst [3].

Unlike other commodity metals, trading of cobalt on the London Metal Exchange (LME) began only in correspondence of the demand acceleration which occurred during the last thirty years, and since 2010 the LME started a regulated market for spot and future contracts. However, the pricing mechanism remains opaque due to market concentration and vertical integration of the supply chain [4].

The Cobalt Institute (CI) - Guildford (London), UK - established in the 1950s as a private organization, is a non-profit trade association representing the entire industry and value chain: its members are producers, users, recyclers, and traders altogether covering about 80% of the global market [5].

The present note aims at a concise update about uses, production, market, and reserves.

Uses

The productive chain of cobalt subdivides end products into “metal” and “chemicals”. Metal with purity over 99.3 wt% is used for lithium-ion batteries, metallurgy, and permanent magnets; the chemicals include cobalt oxide, hydroxide, acetate and are mainly utilized for the manufacturing of batteries, catalysts, and pigments [6].

In 2022, the total cobalt demand rose to 187,000 tons, up by 21,000 tons from 2021; in 2010 it was around 70,000 tons. Batteries account for 72% of the demand and the metal properties help to increase life, stability and corrosion resistance so that cobalt containing chemistries represent a majority share. Electric (EV) and hybrid vehicles, smartphones, and portable computers depend on the energy produced by chemical reactions in rechargeable batteries. After becoming the largest end use sector for cobalt in 2021, EV gained further share rising to 40% of the total market [7]. Battery types lack standardization and cobalt contents vary between 10-30 wt% [8]: the lithium-nickel-manganese-cobalt oxide (NMC) cathodes are the main drivers of demand although the composition is being modified towards substitution for pricing reasons. Therefore, long-term forecasts should be treated with caution due to ongoing technological

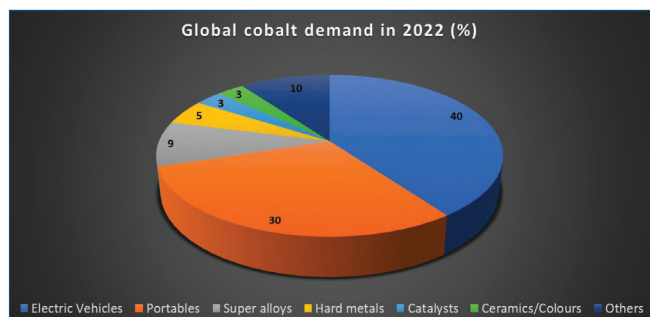


Fig. 1 - Global cobalt demand, in % (from Cobalt Market Report 2022, Cobalt Institute, May 2023)

advancements especially concerning energy density and operational reliability. In 2022, the portable electronics sector contributed with 30% of the market, while super alloys (i.e., high stability alloys employed in aerospace, nuclear power, and turbines) are the largest “traditional” sector with 9% market share. Hard metals (cutting tools, mining, drilling), catalysts, magnets, and ceramics/pigments complete the products list (Fig. 1) [9].

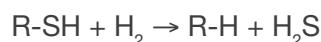
Considering the megatrends for transportation and energy technologies, the market is expected to expand significantly in the mid-term with EV being the dominant sector, followed by energy storage and superalloys [10].

Cobalt’s important catalytic activity is displayed in several fields of homogeneous (e.g., synthesis of terephthalic acid, di-methyl terephthalate, isophthalic acid, adipic acid, and hydroformylation) and heterogeneous catalysis [mainly hydrotreatment (HDT) and Fischer-Tropsch synthesis (FTS)] [11-13].

Cobalt-catalyzed reactions represent the largest group of homogeneous liquid phase oxidations in the chemical industry. Major product is terephthalic acid (TPA), a precursor in the production of polyester for textiles, recyclable plastic bottles, and packaging. Population growth and increasing per-capita consumption for polyester fibers are prominent growth factors and in 2021 TPA output was 78 million metric tons [14]. Direct liquid phase catalytic oxidation process of *p*-xylene with air in presence of cobalt and manganese acetates with acetic acid as solvent is the prevailing industrial process since the mid-1960s. Operating temperatures and oxygen pressures are 190-205 °C and 15-30 bar with *p*-xylene conversion higher than 98% and selectivity to crude TPA at 95% [15]. Catalyst recovery

rates are higher than 98% and it is estimated that global cobalt consumption for homogeneous catalysis was over 3,000 metric tons in 2022.

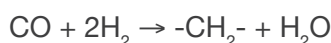
Catalytic hydrotreating (HDT) is a key process in the petroleum refining industry. It concerns the conversion and removal of organic sulfur, nitrogen, oxygen, and metals from petroleum crudes at high hydrogen pressures accompanied by hydrogenation of unsaturates and minor cracking of high molecular hydrocarbons [16]. Sulfur is the most abundant heteroatom impurity: its content generally varies between 0.1 wt% and 4 wt% and must be reduced to a few parts per million. HDT industrial capacity has been growing steadily due to crude quality, downstream processing requirements, and environmental standards for fuels. Development started from the cracking and hydrogenation processes in the 1930s and the market is expected to expand in the decade despite the progress of electric mobility. A reaction scheme is the following:



where R represents a hydrocarbon chain. Main variables and process parameters are feedstock type, reaction temperature, pressure, liquid hourly space velocity (LHSV), and H_2/Oil ratio, all differing according to the fraction. For example, temperature and pressure vary from 250 °C and 10 bar for naphtha up to 400 °C and 120 bar for vacuum gas oil. Catalysts choice is determined by specific activity, side reactions, pressure drop, and regeneration procedure: for some systems the optimum solution involves several types of catalysts in composite beds. In the case of hydrodesulfurization (HDS) cobalt and molybdenum are the most common couple of active elements and the composition is usually 8-16 wt% Mo and 1-4 wt% Co on a γ -alumina support [17]. Cobalt promoter atoms are present on the edges of the MoS_2 slabs and facilitate the formation of sulfur vacancies by weakening the interaction with adsorbed H_2S . Deactivation factors are sintering and decomposition of the active phase, fouling, coking, and metal sulfides deposits. The lifetime is 1-3 years and the volume of spent HDS catalyst is estimated to be 120,000 tons per year with a cobalt content around 2400 tons [18]. Fischer-Tropsch Synthesis (FTS), a process dis-

covered in Germany in the 1920s, concerns the production of liquid hydrocarbons and chemicals from synthesis gas (CO and H₂) and is facing one of its recurrent revivals linked to oil price spikes [19]. Global current productive volume is around 700,000 barrels per day and remains tiny compared to the total crude oil production.

The process is simplified by the following reaction:



The main products include a wide range (C₁-C₇₀₊) of hydrocarbons, primarily *n*-alkanes, linear olefins, *iso*-alkanes and cyclic hydrocarbons. The exothermic reaction can be operated in high and low temperature modes. The first is catalyzed by iron-based catalysts at 320-350 °C to produce gasoline and linear low molecular mass olefins; the second utilizes cobalt catalysts at 200-250 °C to synthesize high molecular mass, linear waxes. Reaction pressure is 30-40 bar and overheating adversely affects product selectivity and catalyst lifetime [20].

A stepwise carbon chain growth process on the catalyst surface explains the FTS product distribution and the key role of catalyst choice. Co-based catalysts contain 15-30 wt% cobalt, 1-10 wt% structural oxidic promoter (ZrO₂, La₂O₃), and 0.0-0.1 wt% reducibility promoter (Pt, Ru, and Pd) on a high surface area support (e.g., SiO₂, TiO₂, Al₂O₃). After preparation the catalyst usually contains cobalt in an oxidic form that must be activated by reduction to metallic state [21].

Several deactivation mechanisms are possible: fouling by carbon deposition, sintering, and poisoning (e.g., by S, Cl, Mg, Na). The high cost of Co catalysts requires intermediate regeneration steps and total lifetime depends on reactors type, operation conditions, and proprietary process details. Best longevity standards reach 5 years and yearly cobalt consumption for FTS catalysts is estimated above 100 metric tons.

Novel sectors of cobalt-based catalysts are related to sustainable energy and environmental applications [22].

Production & market

The global mined cobalt supply rose to 198,000 metric tons in 2022, up by 21% on a yearly basis; its production was just above 100,000 metric tons

in 2012. Large multinational and local companies dominate the business, although price and scarcity are kindling the rush of artisanal mining (ASM) [7]. Pure cobalt is not found in nature and is mainly obtained as a by-product of copper and nickel, whose prices determine the level of cobalt extraction. Even the best ores offer only low concentrations of the element: the Central African Copperbelt typically contains about 0.3 wt% Co and 3 wt% Cu, whereas nickel sulfide ores content is about 0.01-0.15 wt% Co and 1.5-3 wt%. Today, the majority of Co is produced as a by-product of Cu production, with 20 wt% as a by-product of Ni mining, and 8 wt% from either Cu or Ni operations: only about 2 wt% is derived from specific cobalt mines [23].

The element shows siderophile and chalcophile tendencies and commercially exploited minerals are sulfides and arsenides such as carrollite CuCo₂S₄, cobaltite CoAsS (Fig. 2), linnaeite Co₃S₄, and skutterudite (Co,Ni)As₃, which are commonly associated with the iron sulfides, pyrite, arsenopyrite and pyrrhotite [24].

Both open-pit and underground mines are operative. The first is typical for low-grade ores and is generally low-cost, the second necessitates capital intensive operations justified by higher grade ore. After extraction the ore undergoes usual comminution by crushing and grinding and the extraction



Fig. 2 - Cobaltite crystals from the Sudbury District (Canada). Photograph by R.M. Lavinsky, distributed under a [CC-BY 3.0 license](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/)



Fig. 3 - Satellite image of the Mutanda mine in Congo in 2018. Image by O. Barros (DSR/OBT/INPE) from www.dsr.inpe.br distributed under a [CC-BY 3.0 license](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/)

procedures vary according to the associated metal, whose market price and recovery efficiency affect overall profitability. Hydrometallurgical, pyrometallurgical, vapor-metallurgical, electrolytic processes, or combinations of them are used. Sulfide ores are treated via a combined froth flotation-pyrometallurgical route while for oxide ores a hydrometallurgical route (leaching-solvent extraction-electrowinning) is preferred. Cobalt recovery only takes place as last step after the primary metal extraction and concentration: final electrowinning of 99.95% pure cobalt is done from chloride or sulfate solutions [25].

Congo is the major producing country with 73% of global output in 2022 and the metal is the most important national export product after copper [26]. Recovery from copper ores began in 1924, and the country has been one of the world's largest producers ever since (Fig. 3). Once, about one-third of the export went to Belgium for further processing; nowadays, many operations are fully or partially Chinese-owned and a share of ASM around 20-30% poses severe environmental and social challenges [27]. The ore deposits consist of an upper layer of carbonates and hydroxides and a lower layer of sulfides.

The second productive country, Indonesia, follows distantly with a rising 5% share and a considerable Chinese infrastructure. Refining occurs mainly in China, with about 76% of worldwide activities in 2022, followed by Finland with 10%, and only 1% in the major producing country. China is also the world's leading consumer, with about 80% of its consumption used by the rechargeable battery industry for EV development. Currently, Europe accounts

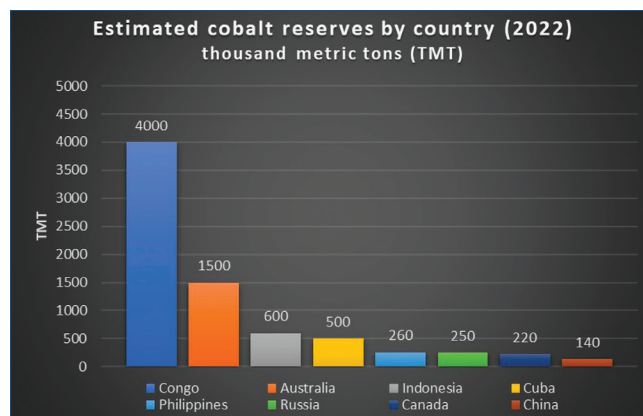


Fig. 4 - Cobalt reserves in thousand metric tons (from U.S. Geological Survey, Cobalt, Mineral Commodity Summaries, January 2023)

for 2% of mined and 12% of global refined cobalt and the shares are unlikely to change substantially. Reserves are reckoned to be around 8.3 million tons with Congo and Australia holding the main shares at 4.0 million tons (48%) and 1.5 million tons (18%) respectively. New mining and processing projects were recently started in Indonesia, ranking third with 0.6 million tons (7%) and with the potential to modify the mining distribution in the next years. Resources at a multimillion tons scale have been theoretically identified on the ocean floor: although sporadically quoted among the reserves, their exploitation remains unaccomplished (Fig. 4) [28]. Similarly to other critical elements, a restricted burn-off time of around 40 years (defined as the ratio between known reserves and average annual mining rate at the current consumption rates) can be calculated: in 1994 the ratio was over 200 years. Model curves for production indicate that maximum output of known reserves is being reached [29] and the commodity is subject to sharp price variations (e.g., peaks in Q1 2018 and Q1 2022). Since mining and refining suffer a relevant concentration which could potentially threaten a sustainable demand, the supply risk is reputed high: Japan (1984), the European Union (2010), and the US (2018) included the metal within the respective critical materials lists [30].

Recovery & sustainability

Price volatility, geopolitics, and environmental issues drive the recovery of the metal. However, recycling plays a minor role: in 2022, secondary production only accounted for around 5% of total supply, with a weak rise in the last years. Process scrap from the

manufacturing of cells accounts for the 74% of the pool, with only 26% from end-of-life materials [7]. In the future, scrap volume and primary production deficits might lead to notable growth; nowadays, integrated concepts are still to be implemented despite the regional legislative focus. In Europe, the regulation for collection and recycling of batteries dates to the EC Directive 2006/66 and was reinforced by the EU battery Regulation 2023/1542 [31, 32].

Batteries, scrap metal, and spent heterogeneous catalysts constitute the main end-of-life source, since the use as pigment is dispersive, while homogeneous catalysts, superalloys, and hard alloys are recycled within the specific industrial sectors. The product lifespan is a primary factor in recycling rates: lithium-ion batteries last 3-8 years in electronic devices, and 8-10 years in EV. Such as for other metals, achieving a high collection rate of portable devices such as smartphones is challenging, and recycling should not be regarded as a stand-alone business but rather as a closed-loop model encompassing every critical resource. Furthermore, every EV requires between five and fifteen kilograms of the metal, roughly a thousand times the amount in smartphone batteries, but specific recycling is lengthy, complicated, and safety-concerned, albeit more than 80% of the contained valuable substances is recoverable [33]. Techniques are based on the cobalt industry infrastructure with both pyrometallurgical and hydrometallurgical processes [34]. Emerging options, such as the bio-hydrometallurgical process, are reported for batteries and catalysts, but need further advancement before shift to a commercial scale. Spent heterogeneous HDS catalysts are treated for the recovery of valuable metals (Co, Mo, Ni, V) and many companies operate with proprietary techniques, but volumes are low with respect to the global business [35]. Intersectoral methods are being investigated: for example, the preparation of cobalt-manganese-acetate as homogeneous catalysts for the synthesis of terephthalic acid by hydrometallurgical recovery of Co and Mn from spent battery cathodes represents an interesting option [36].

The recycling process presents meaningful geographical differences, depending on the scrap pool: however, even in China, the world's largest EV market, the share of recycled cobalt is limited to 7% [37-39]. Cobalt derives its name from the German word Kob-

old -goblin-: in the footsteps of its eponym, the element is playing an ever-increasing role in the future of a sustainable society but only an efficient recycling phase will be able to maintain its attractiveness for green technological innovations.

REFERENCES

- [1] <https://straitresearch.com/report/cobalt-market> (accessed on 20/10/2023).
- [2] G. Gunn, *Critical Metals Handbook*, Wiley, 2014, 122.
- [3] B. Raveau, M.M. Seikh, *Cobalt Oxides*, Wiley-VCH, 2012, 3.
- [4] *The Ultimate Guide to Cobalt*, Crux Investor, January 2021.
- [5] <https://www.cobaltinstitute.org/> (accessed on 20/10/2023).
- [6] S. DeCarlo, D. Matthews, *Journal of International Commerce and Economics*, February 2019, 2.
- [7] *Cobalt Market Report 2022*, Cobalt Institute, May 2023.
- [8] T. Takami, *Functional Cobalt Oxides*, Pan Stanford, 2014, 53.
- [9] *The Cobalt Market 2022-2030F*, Cobalt Blue, April 2022.
- [10] D. Matthews, *Global Value Chains: Cobalt in Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles*, USITC, April 2020.
- [11] M. Hapke, G. Hilt, *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2020, 4.
- [12] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, 2017, 394.
- [13] W.D. Shafer, G. Jacobs, *Iron and Cobalt Catalysts*, MDPI, 2020, 179.
- [14] *Dimethyl terephthalate (DMT) and Terephthalic Acid (TPA)*, CEH, S&P Global, September 2023.
- [15] H.M. Lapa, L.M. Martins, *Molecules*, 2023, **28**, 1922.
- [16] J. Ancheyta, J.G. Speight, *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, CRC Press, 2007, 281.
- [17] H. Topsøe *et al.*, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, 1996, 29.
- [18] J. Wang *et al.*, *Tungsten*, 2021, **3**, 305.
- [19] B.H. Davis, M.L. Occelli, *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*, CRC Press, 2016, 2.



- [20] P.M. Maitlis, A. de Klerk, Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks, Wiley-VCH, 2013, 53.
- [21] J. Sà, Fuel Production with Heterogeneous Catalysis, CRC Press, 2015, 147.
- [22] S. Gupta *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2023, **661**, 119254.
- [23] C. Earl *et al.*, *Sustainability*, 2022, **14**, 4124.
- [24] E. Savinova *et al.*, *Resources, Conservation & Recycling*, 2023, **190**, 106855.
- [25] F.K. Crundwell *et al.*, Extractive metallurgy of Nickel, Cobalt, and Platinum-Group Metals, Elsevier, 2011, 357.
- [26] V. Yilanci *et al.*, *Resources Policy*, 2022, **78**, 102843.
- [27] S. Kara, Cobalt Red, St. Martin's Press, 2023.
- [28] Cobalt, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, January 2023.
- [29] H.U. Sverdrup *et al.*, *BioPhysical Economics and Resource Quality*, 2017, **2**, 4.
- [30] S. Kalatnzakos, Critical Minerals, the Climate Crisis and the Tech Imperium, Springer, 2023, 107.
- [31] M. Grohol, C. Veeh, Study on the Critical Raw Materials for the EU, Publications Office of the European Union, 2023.
- [32] K. Hund *et al.*, Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition, WBG, 2020.
- [33] Cobalt, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, January 2021.
- [34] M. Chandra *et al.*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2022, **43**, 679.
- [35] M. Marafi *et al.*, Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts, Elsevier, 2017, 291.
- [36] S. Joo *et al.*, *Metals*, 2017, **7**, 439.
- [37] A. Zeng *et al.*, *Nature Communications*, 2022, **13**, 1341.
- [38] A.A. Akcil, Critical and Rare Earth elements, CRC, New York, 2020, 115.
- [39] C. Hagelüken, D. Goldmann, *Mineral Economics*, 2022, **35**, 539.

Cobalto: prospettive

Il cobalto, metallo di transizione dalle particolari proprietà fisico-chimiche, è un elemento chiave critico che svolge un ruolo importante nel processo globale di decarbonizzazione, con particolare riguardo alle batterie, alle leghe speciali ed ai catalizzatori. Il presente articolo si propone di fornire un sintetico aggiornamento sui principali usi attuali e futuri, produzione, riserve e prospettive di riciclo.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA

 **AGICOM** S.r.l.

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it



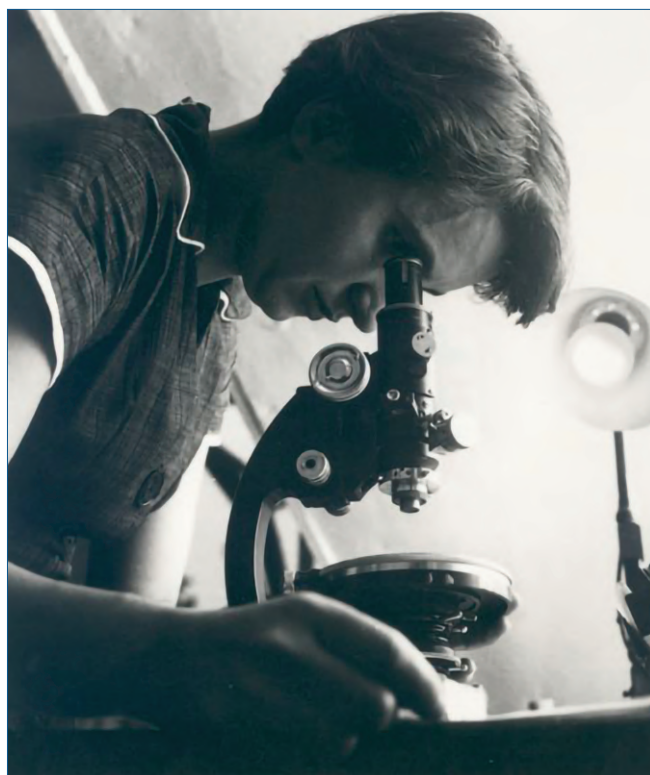


Franco Calascibetta

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
franco.calascibetta@fondazione.uniroma1.it

DIAMO A ROSALIND QUELLO CHE È DI ROSALIND

L'articolo ricorda la figura di Rosalind Franklin ed il suo coinvolgimento nelle ricerche che portarono alla determinazione della struttura del DNA. Facendoci strada nella fin troppo abbondante letteratura pubblicata, cercheremo di descrivere con oggettività i vari passaggi della vicenda.



Rosalind Franklin (1920-1958)

Introduzione

Come è noto, il Premio Nobel per la Fisiologia e la Medicina nel 1962 fu assegnato congiuntamente a Francis H.C. Crick, James D. Watson e Maurice H.F. Wilkins “per le loro scoperte riguardanti la struttura molecolare degli acidi nucleici e la sua importanza per il trasferimento di informazioni nella materia vivente”. L'articolo emblematico di tale scoperta, dal titolo “A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid”,

era stato pubblicato nell'aprile del 1953, a firma solo di Crick e Watson [1].

Nella sua Nobel Lecture [2], Wilkins sottolineò come per la scoperta fosse stato necessario mettere insieme i dati sperimentali di diffrazione di raggi X sulle fibre del DNA e la costruzione di modelli molecolari. Crick e Watson, che all'epoca operavano al Cavendish Laboratory di Cambridge, si occuparono dei modelli molecolari, mentre i diffrattogrammi furono ottenuti al King's College di Londra, all'interno di un peculiare laboratorio del Dipartimento di Fisica, in cui interagivano fisici, biologi e biochimici, diretto da J.T. Randall ed in cui si trovava appunto lo stesso Wilkins. In realtà colei che praticamente riuscì ad ottenere chiarissime e dettagliatissime foto degli spettri di fibra del DNA, su cui poterono basarsi le intuizioni di Crick e Watson, fu Rosalind Franklin. Sul ruolo che la Franklin ebbe nella scoperta è stato scritto molto [3], anche perché il suo essere donna in un mondo certo molto dominato dal patriarcato, unito oltre tutto alla tragedia che l'avrebbe vista morire improvvisamente a soli 38 anni per un tumore alle ovaie, ne ha determinato una fama che è andata, per comprensibili motivi, anche al di là di una ponderata ed oggettiva valutazione del suo ruolo nella vicenda. Cercherò sia pure sinteticamente di dare un contributo storico basato, a distanza di tanti anni, su una serena analisi dei fatti, a partire dalle fonti dirette o indirette da cui essi possono essere ricavati.

Se si compie, a puro titolo di esempio, una ricerca in rete, mettendo come parole-chiave “Rosalind Franklin” e “Nobel Prize”, escono approssimativamente 105 mila risultati, 38.300 se ci limitiamo alla lingua



italiana [4]. Sarebbe impossibile e comunque inutile analizzarli tutti, ma, scorrendo alcuni titoli dei siti che si ripetono anche frequentemente, non possiamo non notarne alcuni quali “Rosalind Franklin, la struttura del Dna e lo scippo del premio Nobel”, “Rosalind Franklin: la grande rapina andò così”, “Rosalind Franklin e il Nobel negato” “Rosalind Franklin, la donna cui ‘rubarono’ il Nobel”. Questo tipo di sensazionalismo è a mio parere decisamente fuorviante, se si tiene presente la regola, sostanzialmente sempre seguita nell’assegnazione dei premi Nobel, di non attribuirli alla memoria. Nel caso in esame, come detto, il Nobel fu assegnato nel 1962, quattro anni dopo la morte della Franklin [5].

A rendere ulteriormente improponibile ogni discorso sul mancato Nobel, è poi un’altra regola in base a cui esso non può essere assegnato a più di tre persone. Quindi la questione consisterebbe al più nel chiedersi, del tutto ipoteticamente, nel caso la Franklin fosse stata ancora viva nel 1962, se sarebbe o meno stato più giusto dare a lei il premio piuttosto che a Wilkins. Dal punto di vista storico la domanda non ha ovviamente senso, ma mi dà lo spunto per provare a ricostruire meglio, nelle persone e nelle istituzioni coinvolte, il contesto in cui si arrivò alla scoperta della struttura del DNA.

DNA e non solo

Rosalind Franklin era nata a Londra nel 1920, da agiata e colta famiglia di origini ebraiche. Ottenne il bachelor in Chimica a Cambridge nel 1941. Dopo la guerra fu chiamata a lavorare in Francia presso il Laboratoire Centrale des Services Chimiques de l’Etat di Parigi, dove si specializzò nella tecnica della cristallografia a raggi X, diventando una riconosciuta esperta dello studio dei cosiddetti cristalli disordinati. Gli anni francesi furono per lei un periodo particolarmente felice sia dal punto di vista professionale che personale. Alla fine del 1950 tornò tuttavia in Inghilterra presso il Laboratorio di Biofisica del King’s College di Londra, diretto da John Turton Randall. Inizialmente era destinata ad occuparsi di proteine, ma, fin dal suo arrivo, il direttore stabilì che studiasse tramite diffrazione di raggi X le fibre del DNA. In realtà su tale argomento al King’s College lavorava già Maurice Wilkins e questa sovrapposizione finì per essere la causa di una reciproca incomprensione ed ostilità tra i due. Tra l’altro, inizialmente, la Franklin non condivise l’idea di Wilkins che

i diffrattogrammi del DNA potessero suggerire una struttura elicoidale. Ancora nel luglio del 1952, con un biglietto ironico (Fig. 1), ella derise l’idea che il DNA fosse riconducibile ad un’elica, anche se probabilmente la sua contrarietà ad accettare tale ipotesi era rivolta soprattutto alla cosiddetta forma A, meno idratata, che era quella di cui, nella divisione dei compiti stabilita da Randall, la Franklin si stava occupando. Ogni collaborazione tra i due cessò e Wilkins finì spesso per discutere delle sue ricerche con un suo vecchio amico, Francis Crick, che lavorava presso il Cavendish Laboratory di Cambridge. Lì in quei mesi era anche James Watson, un giovane statunitense, che portò, tra l’altro, l’idea di basare le ipotesi strutturali a partire da modelli tridimensionali, come aveva fatto proprio in quegli anni Linus Pauling per arrivare alla struttura alfa-elicoidale delle proteine. Verso tale approccio Rosalind Franklin restò all’epoca del tutto diffidente, preferendo basare i suoi ragionamenti solo sull’analisi sperimentale degli spettri di fibra, attraverso la cosiddetta mappa di Patterson. Fu durante i contatti con Wilkins che Crick e Watson poterono farsi un’idea degli spettri ottenuti dalla Franklin e quasi certamente averne diretta visione. Il resto lo costruirono loro stessi in una serie di passaggi che coinvolsero l’idea che le due eliche del DNA fossero antiparallele e che le basi puriniche e pirimidiniche potessero accoppiarsi tramite legami a idrogeno, una volta riportate dalla forma enolica a quella chetonica. Sarebbe ozioso chiedersi in quanto tempo eventualmente la Franklin, sarebbe potuta arrivare per suo conto agli stessi risultati. In una riflessione a posteriori si può certo solamente dire che, per la determinazione della struttura del DNA,

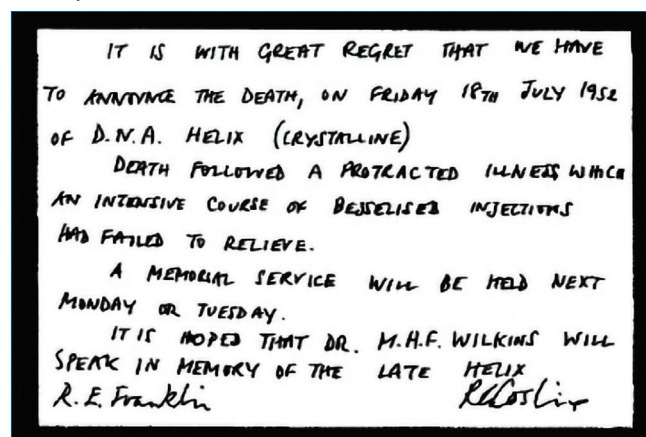
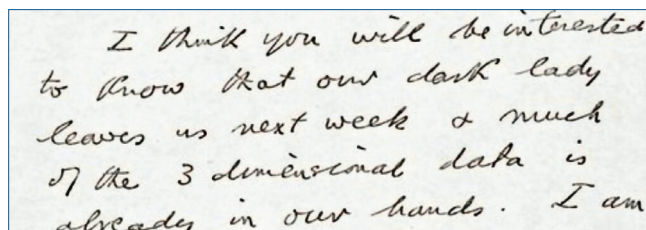


Fig. 1 - L’opinione di R. Franklin sulla struttura elicoidale del DNA nel luglio 1952 [6, pag. 172]

occorsero molti diversi contributi e quello offerto dalla Franklin e dal suo lavoro al King's College fu comunque tra i più importanti. Il riconoscimento arrivò in fondo anche dagli stessi Watson e Crick che, in più di un'occasione, fin dai mesi successivi alla loro scoperta, ripeterono in loro articoli di essere debitori nei confronti del King's College Group, sottolineando che senza i dati sperimentali della Franklin e di Wilkins "la formulazione del nostro quadro sarebbe stata molto improbabile, se non impossibile" [7]. Del resto anche nel fascicolo di *Nature* del 1953, in cui era riportata la scoperta di Crick e Watson, la nota di questi era seguita immediatamente da due altri brevi articoli. Il primo, dal titolo *Molecular Structure of Deoxyribose Nucleic Acids* [8], era firmato da Wilkins, A. Stokes e H. Wilson. L'altro aveva come autrice la stessa Franklin con R. Gosling e si intitolava *Molecular Configuration in Sodium Thymonucleate* [9]. I tre articoli erano poi racchiusi in un unico titolo riassuntivo *MOLECULAR STRUCTURE OF NUCLEIC ACIDS*.

Questo riconoscimento della compartecipazione tra Cavendish Laboratory e King's College nella ricerca, era frutto anche dell'accordo tra i due rispettivi leader delle due strutture scientifiche, William Lawrence Bragg e John Turton Randall. Da questo punto di vista si spiega anche l'assegnazione a Morris Wilkins del premio Nobel del 1962, in rappresentanza del laboratorio londinese. Questo probabilmente non sarebbe cambiato anche se Rosalind Franklin fosse stata ancora in vita, visto che la sua permanenza al King's College era terminata all'inizio del 1953, proprio nei giorni in cui Watson e Crick stavano arrivando alla loro fondamentale scoperta. Era stata lei stessa, a cercare una nuova collocazione presso il laboratorio di cristallografia di Birkbeck - Università di Londra, diretto da J.D. Bernal, un pioniere nell'uso dei raggi X applicati alla biologia molecolare. Randall non fece molto per trattenerla o forse la spinse egli stesso al passo, consapevole della situazione insostenibile ormai creatasi nel suo laboratorio. Quando il trasferimento divenne realtà, Wilkins scrisse a Crick annunciandogli che la "dark lady" se ne sarebbe andata dopo pochi giorni lasciando nelle loro mani i suoi dati (Fig. 2) [10]. Wilkins non era ancora consapevole che Crick e Watson erano già arrivati nel frattempo alla risoluzione del problema.

Il trasferimento a Birkbeck fu comunque per Rosalind Franklin l'inizio di un periodo felice per le sue ricerche e la sua carriera. Ebbe fin da subito la piena



I think you will be interested to know that our dark lady leaves us next week & much of the 3 dimensional data is already in our hands. I am

Fig. 2 - M. Wilkins, estratto da una lettera a J. Crick del 7 marzo 1953 <https://wellcomecollection.org/works/cuepapze>

stima del direttore del Laboratorio. I suoi interessi si concentrarono, sempre grazie ai raggi X, soprattutto sullo studio della struttura dei virus vegetali, in particolare del cosiddetto virus del mosaico del tabacco, Tmv. La sua fama scientifica in campo internazionale crebbe, anche grazie ad una serie di conferenze che tenne durante un suo viaggio di alcuni mesi attraverso gli Stati Uniti. Al suo rientro si formò intorno a lei un piccolo gruppo di ricercatori, tra cui emerse ben presto Aaron Klug, che sarà Nobel per la Chimica nel 1982 "per il suo sviluppo della microscopia elettronica cristallografica e la sua delucidazione strutturale di complessi acido nucleico-proteina biologicamente importanti". La Franklin si prodigò con energia per ottenere per il gruppo e i suoi componenti i finanziamenti necessari. Anche i suoi rapporti con Watson e Crick divennero via via più cordiali ed accolse tranquillamente il successo della loro ipotesi sulla struttura del DNA, a cui sapeva di aver dato comunque un contributo [11].

La morte e la memoria

In questo quadro sempre più positivo, irruppe improvvisa una malattia devastante che la portò in poco tempo alla morte. Le prime avvisaglie furono dolori lancinanti che la colpirono durante un secondo viaggio negli Stati Uniti, nell'estate del 1956. Tornata dopo alcune settimane a Londra si ricoverò in ospedale per accertamenti e le vennero diagnosticati due tumori ad entrambe le ovaie. Da lì iniziò un periodo costellato da operazioni, cure debilitanti, inframmezzate da poche parentesi in cui il male le lasciò lo spazio per occuparsi quanto più possibile delle ricerche sue e del gruppo che dirigeva. La morte la raggiunse infine il 15 aprile del 1958.

Alla sua morte Bernal in due necrologi prima sul *Times* e poi su *Nature*, illustrò ampiamente i suoi meriti di scienziata. Il principale dei suoi allievi, Aaron Klug, più volte pubblicò scritti dedicati a lei con sincero affetto e stima. In particolare nella sua Nobel Lecture del 1982, egli, ricordandola, affermò che, se



la vita della Franklin non fosse stata tragicamente interrotta, “ella avrebbe potuto benissimo trovarsi in questo luogo in un’occasione precedente” [13].

Una voce in particolare suonò dissonante rispetto a questi sinceri apprezzamenti. Nel suo vendutissimo libro, la cui prima edizione uscì nel 1968, “La doppia elica” [14], James Watson volle dare della collega defunta un ritratto ben poco lusinghiero. Ne cito alcuni passi, che si riferiscono ai mesi passati dalla Franklin al King’s College

“Maurice [Wilkins] sulle prime sperò che Rosy si calmasse, almeno ho questa impressione. Ma bastava un’occhiata per capire che la ragazza aveva il suo caratterino. Di proposito non faceva nulla per mettere in rilievo la sua femminilità. Malgrado i lineamenti un po’ marcati, non mancava di attrattive e avrebbe avuto il suo fascino se si fosse occupata un minimo del suo abbigliamento. Ma se ne guardava bene. Non metteva un filo di rossetto che facesse risaltare i capelli neri e lisci, e a trentun anni vestiva con la fantasia di un’occhialuta liceale... C’erano due soluzioni: o la ragazza se ne andava o la si metteva in riga. La prima soluzione era naturalmente preferibile perché, dato l’umore bellicoso della ragazza, Maurice avrebbe avuto le sue difficoltà a imporsi e a continuare indisturbato i suoi studi sul DNA” [14, pag. 26].

“Il vero problema insomma era Rosy. E Maurice non poteva far a meno di pensare che il posto migliore per una femminista era nel laboratorio di qualcun altro” [14, pag. 28].

“Non v’era traccia di calore o di brio nelle sue parole. Eppure aveva un suo vago fascino. Mi sorpresi a chiedermi per un momento che aspetto avrebbe avuto senza occhiali e con un’altra pettinatura” [14, pag. 68].

Francamente non riesco a capire come Watson non abbia compreso che, scrivendo una simile sequela di sciocchezze, stava squalificando innanzi tutto sé stesso, al di là dell’oltraggio gratuito rivolto alla collega defunta, ostinatamente indicata come Rosy, diminutivo che lei esplicitamente odiava. Molti colleghi e colleghe, molti lettori e lettrici, si sono sentiti naturalmente indignati per le sue parole. Le ultime righe del libro in cui affermava di essersi poi reso conto “delle lotte che una donna intelligente deve affrontare per essere accettata nel mondo scientifico, che spesso considera le donne nulla più che un piacevole diversivo dal lavoro serio” [14, pag. 199] sembrano solo una debolissima maniera di provare

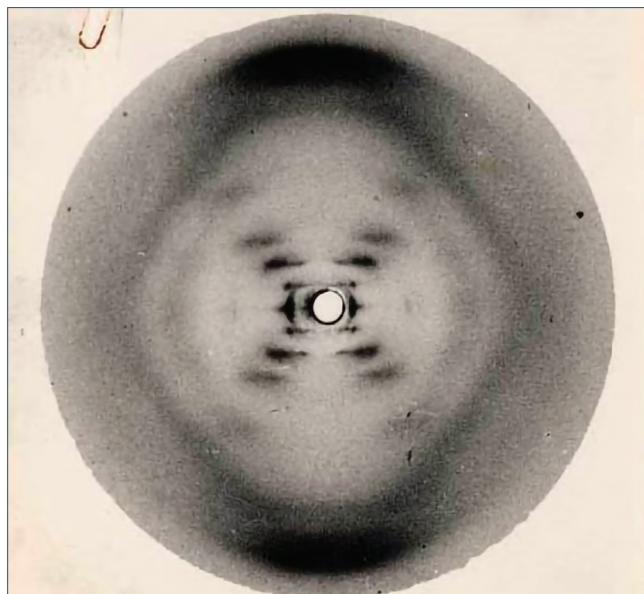


Fig. 3 - La celebre “Foto 51”: immagine di diffrazione dei raggi X della struttura a doppia elica della molecola di DNA, scattata nel 1952 da Rosalind Franklin e dal suo allievo Raymond Gosling [6, pag. 182]

a metterci una pezza.

A leggere i passi sopra riportati, può veramente ancor oggi venire la tentazione di promuovere petizioni per l’assegnazione di un Nobel alla memoria per la Franklin, a parziale riparazione dell’ostracismo che dovette evidentemente subire in quegli anni passati al King’s College. Ma, a rifletterci meglio, la figura di Rosalind Franklin, non ha bisogno di alcuna pietistica ricompensa postuma. Fu certamente una grande scienziata ed il suo non è il solo caso di non attribuzione del famoso premio, a cui forse diamo spesso troppa importanza. Comunque, per lei, così come per Moseley [5], possiamo con una certa qual ragione pensare che sia stata solo la morte ad impedirgli, prima o poi, di raggiungere quello od altro meritato riconoscimento.

BIBLIOGRAFIA E NOTE

- [1] F.H.C. Crick, J.D. Watson, *Nature*, 1953, **171**, 737.
- [2] M.H.F. Wilkins, <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/wilkins-lecture.pdf>
- [3] Fonti sovrabbondanti e non tutte di paragonabile attendibilità. Lo studio più accurato resta certamente quello di Brenda Maddox [6].
- [4] Un confronto che a me, chimico, è venuto inevitabile, è quello con Gilbert N. Lewis, tra i maggiori chimici del novecento, nominato per il Nobel ben 41 volte, senza esserne mai

vincitore. Una corrispondente ricerca porta “solo” a 9290 risultati, 3250 se ci limitiamo all’italiano (N.B.: le ricerche sono state fatte su Google in data 2 maggio 2024).

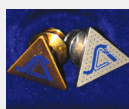
- [5] Le eccezioni a questa norma sono state due in tutta la storia del Nobel. Il Premio per la Letteratura del 1931 fu assegnato a Erik Axel Karlfeldt e il Premio per la Pace del 1961 fu assegnato al Segretario Generale delle Nazioni Unite Dag Hammarskjöld. Entrambi, peraltro, erano morti solo pochi mesi prima del riconoscimento. Mi viene al proposito di ricordare anche il caso del fisico Henry Moseley, che, pur presente tra le proposte per il Nobel nel 1915, non ebbe tale riconoscimento né quell’anno, né negli anni successivi, a causa della sua scomparsa in combattimento nel corso della Prima Guerra Mondiale.
- [6] B. Maddox, Rosalind Franklin. La donna che scoprì la struttura del DNA, Mondadori, Milano, 2004.
- [7] F.H.C. Crick, J.D. Watson, *Proceedings of the Royal Society A*, 1954, **223**, 80.
- [8] M.H.F. Wilkins *et al.*, *Nature*, 1953, **171**, 738.
- [9] R. Franklin, R. Gosling, *Nature*, 1953, **171**, 740.
- [10] La lettera è riportata in <https://wellcomecollection.org/works/cuepapze>
- [11] In un articolo su *Scientific American*, nel 1954 [12], Crick aveva tra l’altro citato ancora una volta i diffrattogrammi che avevano consentito a lui e Watson di arrivare alla struttura del DNA, pubblicandone il più riuscito (la cosiddetta Foto n° 51), di cui la Franklin era indicata come autrice (Fig. 3).
- [12] F.H.C. Crick, *Scientific American*, 1954, **191**(4), 54.
- [13] A. Klug, <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/klug-lecture.pdf>
- [14] J.D. Watson, *La doppia elica*, Garzanti, Milano, 1968.

Let us give to Rosalind what is Rosalind’s

The article recalls the figure of Rosalind Franklin and her involvement in the research that led to the determination of the structure of DNA. Making our way through the all too abundant published literature, we will try to objectively describe the various passages of the story.

VETRINA SCI

Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto da un lato in tinta, dall’altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell’Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l’emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell’apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d’emissione, una cartolina dell’Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



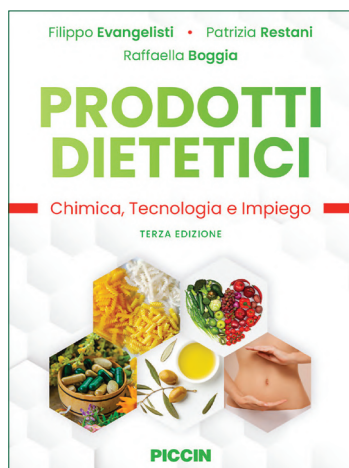
Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell’alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un’etichetta che riporta “Mantero Seta per Società Chimica Italiana” a conferma dell’originalità ed esclusività dell’articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio8, simone.fanfoni@soc.chim.it



PRODOTTI DIETETICI. CHIMICA, TECNOLOGIA E IMPIEGO 3^a Edizione

F. Evangelisti, P. Restani, R. Boggia
Piccin Editore
Pag. 648, brossura, 40 euro
ISBN 9788829934775



La terza edizione di “Prodotti dietetici” si avvale della competenza di Raffaella Boggia, in aggiunta a quelle di Filippo Evangelisti e Patrizia Restani, editori consolidati delle precedenti due edizioni del 2003 e del 2011. Altri 12 autori e collaboratori hanno contribuito alle 615 pagine che costituiscono i 25 capitoli del volume. Come specificato dagli Autori, il titolo può apparire ormai superato, data la progressiva e grandissima diversificazione del settore alimentare degli ultimi 10 anni, ma lo si è voluto mantenere solo per comprensibili motivazioni editoriali. In realtà, i capitoli del libro descrivono le classi di prodotti secondo le catalogazioni più attuali e con un utile, anche se sintetico, riferimento all’aspetto normativo e legislativo ed a quello igienico-sanitario, che, oggi, contribuiscono concretamente a definire la qualità, ma soprattutto la sicurezza degli alimenti. Il volume è indirizzato ad un’utenza di studenti universitari con un approccio che lo rende utile alla didattica di più corsi di laurea, essendo sempre in numero crescente quelli che trattano o potrebbero trattare questi contenuti, sia in materie di base che caratterizzanti, ma anche come riferimento per corsi post-laurea e per una professionalità estremamente attuale. Inoltre, la

trattazione, che va dalle basi chimiche, biologiche, mediche, alle tecniche per produrre alimenti particolari che contribuiscano ad una crescita salutare, dal divezzamento all’anzianità in salute, ma anche ad affrontare disordini metabolici e patologie collegate all’alimentazione, con un linguaggio rigoroso, pur nella indispensabile sintesi, data la vastità degli argomenti trattati, fa del volume un utile strumento di conoscenza per un consumatore che sempre di più oggi vuole conoscere i prodotti che usa.

È particolarmente utile la parte della Sezione 2 “Chimica e tecnologia degli alimenti particolari”, perché avverte sull’attenzione, che cresce quotidianamente, che occorre prestare alle potenziali modifiche, nella fattispecie riguardo la qualità dei principali macronutrienti, indotte dalle tecnologie impiegate nei processi di lavorazione di alimenti. La Sezione 6 “Prodotti alimentari con valenza salutistica” fornisce un utile contributo al dibattito attuale sul ruolo effettivo di probiotici e prebiotici e di integratori alimentari.

Paolo Ciambelli

AIRTEMMISA ASIMMETRIA

M. Gruttadauria
Edizioni Effetto
Pag. 184, brossura, 16 euro
ISBN 9788832195484



La chimica è una disciplina intrinsecamente complessa. Lo è perché i tre piani in cui si collocano i suoi concetti, submicroscopico, macroscopico e simbolico, si intersecano continuamente, talvolta

confondendosi e confondendo. Questa è probabilmente una delle ragioni per le quali la chimica non è, almeno a scuola, una materia apprezzata dagli studenti ed è considerata difficile ed inutile, pur essendo strumento indispensabile per conoscere il mondo che ci circonda.

La sfida di Michelangelo Gruttadauria in questo libro è quella di riuscire a rendere semplice uno fra gli argomenti più indigesti per gli studenti di chimica, ma anche quello più affascinante: la stereochimica. Partendo da questo nucleo centrale, il racconto si allarga per arrivare a discutere delle origini dell'Universo e della vita.

Michelangelo Gruttadauria è un chimico organico, impegnato e attivo nella ricerca scientifica. Si occupa di progettazione, preparazione e caratterizzazione di catalizzatori ibridi per la sintesi organica. Docente impegnato in numerosi insegnamenti per diversi corsi di studio, da qualche anno è Presidente del Sistema Museale dell'Ateneo di Palermo. Questa sua opera prima è, come dichiara lui stesso, "il libro che avrebbe voluto leggere e che non ha trovato".

L'autore sceglie, per dipanare le sue argomentazioni, il racconto fantastico di cui sono protagoniste una ragazzina e la sua gattina. La storia trae ispirazione, come viene dichiarato sin dalle prime pagine, dal racconto delle avventure di Alice che attraversa lo specchio. Ma il racconto puramente fantastico di Lewis Carroll qui diventa uno spunto per trattare con un approccio scientifico l'omochiralità del mondo in cui viviamo, la possibilità della vita in un mondo speculare al nostro, l'importanza dell'asimmetria per la vita.

Airtemmisa/Asimmetria e Anna passeggiano per le stanze di un museo immaginario dove sono raccolte meravigliose opere d'arte, si trovano circondate da molecole volteggianti e danzanti, parlano con un atomo di carbonio, viaggiano fra comete, asteroidi e meteoriti, spostandosi nello spazio, ma anche nel tempo. L'uomo comune, rappresentato da Airtemmisa/Asimmetria, cerca di risolvere i suoi dubbi e le sue curiosità, grazie alla Scienza, rappresentata dalla gatta Anna, che l'accompagna amorevolmente e pazientemente. Ad Anna l'autore affida anche il compito di far comprendere al lettore la modalità

di funzionamento della scienza stessa, i suoi limiti e le sue sfide costanti. L'aver scelto una ragazzina come protagonista del racconto non è casuale. Privi di sovrastrutture i bambini sono più liberi di manifestare i loro dubbi e le loro curiosità.

Nonostante la scelta stilistica l'autore non deroga mai al rigore scientifico, supportato da numerosi dati e una corposa bibliografia.

Il racconto ha tanti piani di lettura: si può leggere come un racconto seguendo le avventure delle due protagoniste, ma è anche un saggio breve e divulgativo sulla stereochimica e un compendio di storia sull'argomento. Per questa ragione riesce ad accontentare tutti, il lettore curioso, lo studioso che ne vuole sapere di più, lo storico della scienza e il divulgatore. Ci si può avvalere anche del diritto di saltare qualche pagina, non perché il racconto diventi noioso, ma perché talvolta l'argomento diventa troppo specifico. Sicuramente un testo che mancava.

Antonella Maggio

L'AZOTO, IL FOSFORO E LA CHIMICA NUOVA Storie di luce e combustione (1774-1799)

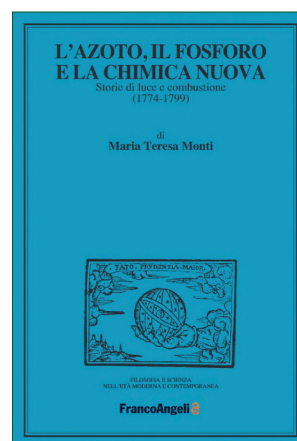
M.T. Monti

Franco Angeli

Pag. 367, open access

<https://series.francoangeli.it/index.php/oa/catalog/view/1071/937/6130>

ISBN 9788835157120



Il libro, per dirla con le parole dell'autrice Maria Teresa Monti, "racconta storie di luce e teorie della combustione nell'ultimo scorcio del Settecento. Lo fa tuttavia dalla parte dell'azoto, cioè di quei tre quarti dell'aria comune che non consentono gli scambi quantitativi propri della combustione medesima e non innescano la risposta luminosa del fosforo, da sempre il reattivo dotato di maggior spettacolarità".

Il libro tratta, innanzitutto, della confutazione che Lazzaro Spallanzani fece negli anni 1795-96 delle teorie da poco pubblicate di J. Götting, basate sulle sue osservazioni sul comportamento del fosforo in azoto, indice, secondo l'autore, di una notevole reattività. Spallanzani descriveva i dati presentati dal chimico tedesco con le seguenti parole: "[Secondo Götting] Il fosforo non manda luce di sorta quando è circondato dal gaz ossigeno puro... manda qualche luce nel gaz ossigeno impuro, e luce assai bene nei gaz azotico puro... Questo gaz azotico è per lui il vero generatore della luce". A partire da tali osservazioni Götting aveva costruito un'intricata chimica pneumatica, in moltissime parti diversa da quella lavoisieriana.

Spallanzani aveva per più di un anno ripetuto gli esperimenti descritti da Götting, diversificandoli ed accoppiandoli con ulteriori esperienze, applicandosi "con quella oculatezza, diligenza e studio, di che sono capace". Il risultato di tale lavoro fu la completa confutazione dei risultati di Götting, che lo scienziato italiano pubblicò in un libro dal titolo *Chimico esame degli esperimenti del Sig. Götting professore a Jena*.

Può ad alcuni apparire inaspettato che Spallanzani, che tutti conoscono più abitualmente interessato alla biologia, si cimenti in età avanzata in studi ed esperienze chimiche. In realtà le sue ricerche sulla respirazione lo avevano condotto negli anni ad occuparsi anche dei vari gas e delle loro diverse proprietà. In questo ambito, allorché si imbatte con le teorie di Götting, del tutto estranee alla nuova chimica da lui condivisa, Spallanzani, decide di sottoporle a verifica. Come scrive Maria Teresa Monti, per far ciò "Lo scienziato italiano non è, ma si costruisce chimico professionale... Apprendista in terra che gli è largamente incogni-

ta, egli diventa con rapidità padrone di procedure e strumenti, anzi li modifica e ne allestisce di perfettamente originali".

Spostando la nostra attenzione sull'autrice del libro, si trova un'analogia nel percorso suo e di Spallanzani. Maria Teresa Monti, professore ordinario di Storia della Scienza presso l'Università del Piemonte Orientale (Dipartimento di Studi Umanistici, Vercelli), si è occupata nel corso degli anni soprattutto di storia delle scienze della vita in età moderna. Ha pubblicato saggi su intellettuali scientifici (Haller, Spallanzani e Vallisneri). Qualche anno fa, uscì una sua monografia intitolata *Storie di animali chiusi nell'aria. Spallanzani e la respirazione in vita e in morte*. Come furono le ricerche condotte intorno alla respirazione a portare Spallanzani agli studi e agli esperimenti di tipo chimico, similmente sono stati gli anni di lavoro compiuti da Maria Teresa Monti sulle carte in cui tali ricerche erano riportate a spostare la sua attenzione sulla chimica pneumatica e sulle relative procedure sperimentali descritte negli *Opuscules physiques et chimiques* di Lavoisier, nel *Beytrag zur Berichtigung der anti-phlogistischen Chemie* di Götting e nel *Chimico esame degli esperimenti del Sig. Götting* di Spallanzani.

Il libro analizza teorie, ma si occupa soprattutto della pratica sperimentale creativa e fa storia di protocolli e di strumenti. Quanto avvenne all'interno sia del partito francese, sia della chimica flogistica, indica in effetti che la corretta comprensione del rapporto tra fosforo e azoto richiese principalmente esattezza nell'analisi dei gas e affidabilità dei dispositivi.

Questo libro non è (o non è solo) un libro per specialisti; esso ha il merito di fare storia nel presente di chi ci visse e operò, non cerca nel passato errori e precorrimenti più o meno bizzarri, ma personaggi che faticano con la mente e con le mani e costruiscono edifici complessi.

In conclusione, posso solo augurarmi che questa felice "escursione" dell'autrice in campo chimico non resti un fatto isolato, ma che ci siano in futuro ulteriori occasioni di vederla cimentarsi nella storia della nostra disciplina.

Franco Calascibetta



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica

Università di Milano

silvia.cauteruccio@unimi.it

monica.civera@unimi.it

Metodi di frammentazione molecolare per accelerare la progettazione di farmaci guidati da IA

La tecnica di *Fragment-Based Drug Discovery* (FBDD) è emersa come un potente strumento nella ricerca di nuovi agenti farmaceutici. Questo approccio si è evoluto come alternativa al metodo tradizionale di identificazione di composti *lead* attraverso lo screening ad alto rendimento (HTVS) di grandi librerie di composti. Sfruttando ligandi a basso peso molecolare (~150 Da), il FBDD permette di esplorare lo spazio chimico in modo efficace con un numero limitato di molecole, identificando più facilmente le principali interazioni ligando-proteina e consentendo lo sviluppo efficiente di molecole ottimizzate per il riconoscimento del target. I modelli emergenti di *Generative Pre-trained Transformers* (GPT), sviluppati per l'apprendimento *pre-trained* di unità linguistiche (caratteri o parole), possono trovare interessanti applicazioni anche nel campo del FBDD. Infatti, possono essere applicati alla progettazione di nuove molecole sostituendo i caratteri e le parole con il concetto di frammenti molecolari. In una recente review [S. Jinsong *et al.*, *Commun. Chem.*, 2024, DOI: [10.1038/s42004-024-01109-2](https://doi.org/10.1038/s42004-024-01109-2)], gli autori affrontano il problema legato alle diverse possibilità di frammentazione delle molecole. Esistono diversi strumenti sviluppati per questo scopo che si differenziano per la divisione in strutture specifiche (solitamente strutture cicliche e acicliche, doppi legami e gruppi funzionali), la conservazione delle informazioni di frammentazione e l'incorporazione di librerie di frammenti predefinite. Ad esempio, il metodo RECAP (*Retrosynthetic Combinatorial Analysis Procedure*), introdotto da Degen (*ChemMedChem: Chem. Enabling Drug Discov.*, 2008, DOI: [10.1002/cmdc.200800178](https://doi.org/10.1002/cmdc.200800178)), è il primo approccio nella sua categoria ad applicare 11 regole distinte per la frammentazione delle molecole attive, basate su alcune reazioni chimiche comuni che provocano la formazione e quindi rottura di legami specifici. La presenza di questi 11 legami predefiniti assicura che i frammenti risultanti siano adatti alla possibi-

lità di sfruttare una sintesi combinatoriale. Degen ha inoltre sviluppato anche il metodo BRICS, basato su 16 regole per il riassetto dei frammenti, derivato dall'identificazione di sottostrutture chimiche retrosinteticamente interessanti (Fig. 1). L'approccio considera ampiamente l'ambiente chimico di ciascun legame di rottura e le sue sottostrutture circostanti ed è stato implementato nel software RDKit.

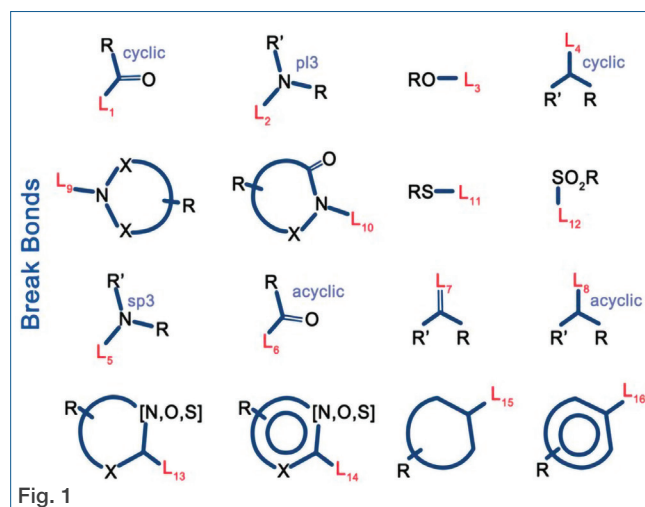


Fig. 1

Diao *et al.* introducono MacFrag (*Bioinformatics*, 2023, DOI: [10.1093/bioinformatics/btad012](https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btad012)), estendendo il metodo BRICS anche alla rottura di sistemi ad anello e quindi permettere una maggiore variabilità e diversità.

Il primo passaggio di MacFrag è quello di riconoscere tutti i legami di rottura e tagliare la molecola nei mattoni più piccoli. La molecola viene poi trasformata in un grafo non direzionale i cui nodi, ovvero i sottografi, rappresentano i frammenti e le connessioni sono i legami. I frammenti della molecola vengono ricostruiti da questo grafo.

Processi catalitici per la conversione di alcoli in olefine

I processi di conversione delle biomasse lignocellulosiche in prodotti combustibili e molecole ad alto valore aggiunto sono sempre oggetto di grande interesse e si pongono come valida alternativa energetica e chimica all'utilizzo delle fonti fossili.





Tra questi, la conversione catalitica della biomassa in idrocarburi insaturi, quali, ad esempio, i derivati olefinici, è un argomento di ricerca altrettanto attuale, soprattutto nell'ambito delle bioraffinerie per la produzione di bio-oli. I derivati olefinici sono infatti ottenuti su scala industriale principalmente dal petrolio tramite processi di *cracking*, mentre la loro produzione dalle biomasse risulta ancora difficoltosa a causa dell'elevato contenuto di ossigeno che si ritrova nei composti derivanti dalle biomasse stesse. L'obiettivo di questi processi punta a diminuire il rapporto O/C dei derivati delle biomasse al fine di renderli dei combustibili superiori e con prestazioni del tutto simili a quelle possedute dai derivati provenienti dalla distillazione del petrolio. In questo contesto, la reazione di deossi-disidratazione (*deoxydehydration*, DODH) di dioli vicinali ad olefine rappresenta una strategia molto promettente. Le DODH sono promosse da specie riducenti, soprattutto H₂, e sistemi catalitici omogenei o eterogenei a base di renio [S. Liu *et al.*, Deoxydehydration (DODH) of Biomass-Derived Molecules, in M. Schlaf, Z. Zhang, (Eds.), Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion II, Green Chemistry and Sustainable Technology, Springer, Singapore, https://doi.org/10.1007/978-981-287-769-7_1]. Maggiore attenzione è stata rivolta ai catalizzatori eterogenei, dove il renio si trova supportato su CeO₂ o TiO₂, e in combinazione con metalli quali palladio, oro o argento che fungono da metalli "promotori" andando ad attivare l'idrogeno molecolare. Nel tentativo di ridurre i costi del sistema catalitico, è stato recentemente studiato un sistema catalitico

eterogeneo a base di molibdeno supportato su titanio in combinazione con il rame quale metallo promotore e idrogeno molecolare come riducente (MoOx-Cu-Na/TiO₂) [J. Gan *et al.*, *Green Chem.*, 2024, DOI: [10.1039/d4gc02006e](https://doi.org/10.1039/d4gc02006e)]. Tale sistema è in grado di promuovere la conversione ad olefine di un diverso numero di dioli vicinali lineari e ciclici con conversioni e selettività del tutto paragonabili a quelle ottenute utilizzando metalli promotori a base di Au e Ag al posto di Cu. La caratterizzazione completa di questo sistema catalitico, tramite le tecniche STEM, XRD e XAFS, indica che il rame si presenta sotto forma di particelle metalliche mentre il Mo(VI) si ritrova sulla superficie del catalizzatore. In analogia con altri sistemi precedentemente studiati, il sito attivo del molibdeno subisce la riduzione da +6 a +4 durante l'attivazione di H₂ a sua volta promossa dal rame.

Nell'ambito di un progetto tra Europa e Giappone (4AirCRAFT), che ha come obiettivo lo sviluppo di carburanti per l'aviazione da fonti rinnovabili, è stato messo a punto un processo sostenibile di produzione di olefine a media catena (C₆-C₁₂) a partire dai corrispondenti alcoli primari [H. Gröger *et al.*, *Green Chem.*, 2024, DOI: [10.1039/d4gc01038h](https://doi.org/10.1039/d4gc01038h)]. Tale processo vede come passaggio chiave la disidratazione degli alcoli primari nei corrispondenti alcheni in presenza di sistemi catalitici a base di acidi di Lewis, quali i triflati metallici a base di afnio e titanio (esempio per l'1-esanolo, Fig. 2). Nel caso dell'1-esanolo, quest'ultimo può essere ottenuto da fonti rinnovabili attraverso la conversione di CO₂ in syngas e successiva fermentazione [T. Haas *et al.*, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 32].

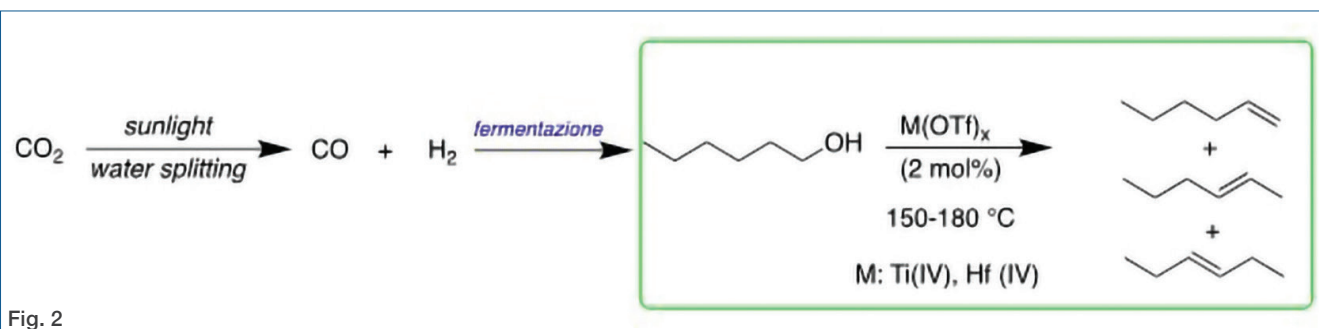


Fig. 2



Claudio Della Volpe
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
claudio.dellavolpe@unitn.it

FOTOVOLTAICO SENZA RETORICA

Durante lo scorso mese di maggio il titolo di migliore 'pannello fotovoltaico commerciale' è stato attribuito ad un prodotto capace di trasformare in energia elettrica la luce solare incidente **con un'efficienza del 24,9%**. Il produttore di Singapore, che è uno dei maggiori al mondo, ne indica il tasso di riduzione dell'efficienza dello 0,2% annuo, dunque, allo scadere della garanzia, **che arriva a 40 anni**, il pannello dovrebbe avere una efficienza residua pari a poco meno del 23. Sono dati di tutto rispetto se si pensa che un pannello monogiunzione è in grado di convertire teoricamente non più del 33,7% (**il limite di Schockley Queisser**), stiamo quindi parlando di un'efficienza che inizialmente supera il 70% di quella teorica e che non scende sotto il 66% per 40 anni. Nulla vieta di usarlo per un periodo più lungo. Abbiamo cioè un dispositivo di conversione energetica che ha le medesime caratteristiche di una centrale tradizionale di altissimo profilo, ma con una flessibilità enorme, potendo assicurare queste prestazioni per qualunque dimensione si scelga. Questi dati ci dicono che il fotovoltaico è una tecnologia ormai matura che si scontra ad armi pari con tutte le altre (ovviamente col vantaggio di non introdurre gas serra durante il funzionamento).

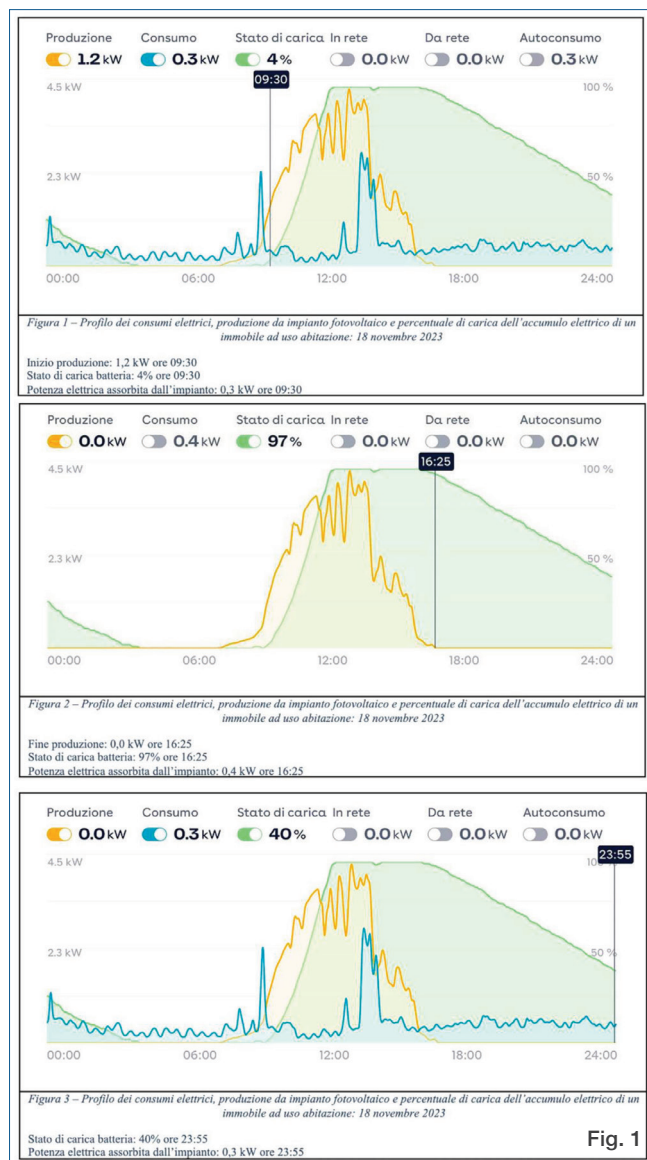
È da dire che il pannello in questione ha un prezzo al dettaglio ben superiore a quello che spesso leggiamo in rete. Se per un momento trascuriamo i prezzi cosiddetti *spot*, ossia i più favorevoli ottenuti pagando sull'unghia i prodotti disponibili in fabbrica (con condizioni particolari su trasporto, tasse e dogana) e che vengono spesso citati nei report o nei lavori scientifici, con valori che arrivano a 0,1-0,3 €/W_p (ossia 100-300 €/kW_p!!), ma ci rifacciamo ai prezzi al dettaglio per i pannelli, troviamo comunque una situazione complessa. I pannelli del tipo che abbiamo indicato all'inizio, disponibili solo in alcuni paesi europei, costano al momento **fra 1 e 2 €/W_p**, sempre al dettaglio. Precisiamo che non serve usare i pannelli ultimo modello: per esempio

Altroconsumo indica per il suo pannello migliore un prezzo dell'ordine di 0,5 €/W_p (ossia 500 €/kW_p), **ma lo Sharp indicato ha un'efficienza del 20% ed una garanzia di "soli" 25 anni.**

Però non serve comprare la Rolls-Royce per avere il FV!

Per esempio **un marchio nazionale ENEL** pubblica un impianto da 3 kW_p installato (senza accumulo) per meno di 6.000 euro, tasse ed installazione inclusi; qui abbiamo però un pannello al 20% che è garantito 12 anni sul servizio, 25 sull'efficienza e questa diminuisce dello 0,6% all'anno. Fatevi i conti esatti: sono 2 €/W_p ma compresi tasse, inverter e installazione.

Ovviamente come ogni tecnologia il FV ha i suoi punti di forza e di debolezza. E il principale punto di debolezza del FV non sono i prezzi, che tendono comunque a ridursi rapidamente e costantemente, ma è certamente il basso fattore di capacità, ossia il rapporto tra l'energia elettrica effettivamente prodotta in un determinato periodo di tempo e la potenza di generazione nominale dell'impianto. Un altro modo di esprimere il fattore di capacità è la percentuale di ore di potenza equivalente in un anno. Tale valore per la latitudine ed il clima italiano è inferiore al 14% in media, ossia sulle 8.760 ore dell'anno solo 1.216 ore sarebbero coperte a piena potenza. In effetti la cosa è ancora più complessa, in quanto l'impianto funziona raramente a piena potenza (solo nelle ore centrali di una giornata estiva) e, in genere, lavora a potenza parziale. Nel 2020 (**ultimo anno per cui è disponibile una curva di durata**) sono state oltre 4.500 le ore dell'anno in cui la pur considerevole potenza installata non ha prodotto nulla (nel 2020 eravamo attorno ai 21 GW_p con una produzione attorno al 9% della produzione totale, mentre ora - dati 2023 - siamo oltre i 30 GW_p e una produzione di oltre 30 TWh). Chiariamo bene: il grosso di quelle ore è stato di notte, ovvio che non si produca. Tuttavia non solo. **Secondo ENEA** (articolo di novembre 2023, Fig. 1)



in una giornata tipo di novembre, un impianto fotovoltaico domestico standard da 4,5 kW riesce ad assicurare la massima potenza elettrica di progetto tra le ore 11 e le 14, mentre dopo le 16:30 non produce energia. Inoltre, è emerso che alle ore 12 il sistema di accumulo dell'energia prodotta è già completamente carico, per cui sarebbe opportuno, da quel momento in poi, consumare tutta l'energia elettrica prodotta.

Se ne può concludere subito che il FV deve essere integrato in un sistema di generazione rinnovabile comprendente altre tecnologie e che, comunque, occorre soprattutto un ragionevole surdimensionamento della generazione con impianti di accumulo capaci di ridurre e preferibilmente annullare i periodi non coperti ma anche un cambio della modalità

di consumo. Non intendo fare una discussione generale su questi problemi né esaurire l'argomento perché necessiterebbe di ben altri spazi ma solo individuare alcuni problemi.

Come accumulare l'energia in esubero stagionale o circadiana e riusarla di notte o d'inverno? Se rimaniamo nei territori della chimica (e non entriamo per esempio nelle utopie "razionali" come la rete elettrica mondiale sognata da Buckminster-Fuller) la risposta non può che essere o elettrochimica (batterie) o sostanze di sintesi come idrogeno o suoi "equivalenti" (metano, ammoniaca o anche **vettori organici** come la coppia naftalene/decalina).

Di queste possibilità le batterie sono già oggi una realtà commerciale ma NON sulla scala necessaria; i costi dell'accumulo al litio diventano rapidamente inaccettabili; per accumulare un consumo medio settimanale (stimabile PER I SOLI CONSUMI ELETTRICI ATTUALI in 30-40 kWh a famiglia) il costo supera abbondantemente **quello di un impianto da 3 kW_p**. E teniamo presente che l'accumulo necessita di un surdimensionamento dell'impianto per ottenere l'energia che serve al processo di accumulo.

Tuttavia proprio in questo periodo sta emergendo una nuova tecnologia, già commerciale, quella a sodio-ione, che offre sicuramente delle prospettive diverse: a patto di accettare una minore densità energetica le batterie sodio-ione offrono costi decisamente inferiori. Ma ci vorrà tempo prima che questa tecnologia entri massicciamente sul mercato.

Le sodio-ione funzionano come le litio-ione ma non solo usano il sodio al posto del litio, ma **NON necessitano di metalli critici** (cobalto per esempio), accontentandosi di composti del ferro per il catodo (bianco di Prussia, ossia la forma completamente ridotta e sodica del ben più noto blu di Prussia). Comunque non illudiamoci: non basterà la tecnologia, per quanto sofisticata, per risolvere il problema energetico. Anche con un fotovoltaico ancora più economico (su grande scala già ora un impianto *utility scale* - >1 MW_p - installato costa tra i 600-700 euro/kW_p, ossia 0,6-0,7 €/W_p), casomai basato sulle future celle tandem perovskite/silicio (**in sviluppo da Enea**) ed accumuli al sodio-ione, sarà necessario ripensare completamente il nostro modo di produrre e consumare (si vedano per esempio i due documenti **Scetur** e **Scetur2** di Aspo Italia).

Da leggere per chi vuole installarsi un impianto i consigli **del post ENEA**.



SCI 2024



Dal 26 al 30 agosto 2024 si è svolto il XXVIII Congresso Nazionale SCI2024 'Elementi di futuro', di cui si tratterà diffusamente sul n. 6 de *La Chimica e l'Industria online*, grazie ai contributi dei chair delle varie sessioni.

Al link <https://sci2024.org/press/> è possibile vedere le foto scattate durante i cinque giorni del Congresso.

Nel corso della cerimonia di apertura sono state conferite le tradizionali medaglie della Società Chimica Italiana. Si riportano di seguito premiati e motivazioni.

Medaglia Cannizzaro: Gianfranco Pacchioni

Motivazione: Per il pionieristico lavoro nel campo delle scienze dei materiali, che ha aperto nuove prospettive verso la comprensione di processi catalitici e fotocatalitici di grande importanza applicativa ed ha illustrato magistralmente la rilevanza degli approcci teorico-computazionali nella risoluzione di problemi chimici complessi.

Medaglia Natta: Aldo Roda

Motivazione: Per il rilevante contributo scientifico nelle scienze chimiche ed in particolare per il lavoro pionieristico ed innovativo nel campo della bioanalitica e della biosensoristica basata su chemiluminescenza anche con impiego di sistemi cellulari ingegnerizzati. Questa ricerca ha aperto nuove frontiere nello sviluppo di metodologie e strumentazioni miniaturizzate per la diagnostica clinica e farmaceutica, coniugando rigore metodologico con una spiccata originalità.

Medaglia Illuminati: Carlo Fiorentini

Motivazione: Carlo Fiorentini, persona di grande

valore culturale, sia scientifico-epistemologico che pedagogico didattico, si è distinto nella Didattica della Chimica per il rinnovamento dell'insegnamento scientifico testimoniato da pregevoli pubblicazioni, per la partecipazione a Commissioni e Gruppi di lavoro nazionali su attività di formazione e di didattica e per la divulgazione della Chimica a diversi livelli.

Medaglia Pisani: Maria Cristina Menziani

Motivazione: Per l'eccellente attività scientifica volta alla razionalizzazione ed interpretazione di dati sperimentali riguardanti sistemi di interesse biologico e farmacologico, basate sullo sviluppo di innovative strategie di modellistica molecolare funzionali alla progettazione di nuovi farmaci e biomateriali, contribuendo significativamente al progresso della ricerca in campo terapeutico.

Medaglia Piria: Maurizio Prato

Motivazione: Per la sua visione antesignana che ha elevato studi fondamentali di Sintesi Organica a ricerca interdisciplinare di frontiera con eccezionale impatto scientifico e di grandissimo potenziale biomedico e tecnologico in molteplici aree di medicina rigenerativa e nanomedicina e per la conversione dell'energia solare con processi e materiali sostenibili portando lustro alla Scuola italiana di Chimica Organica e Materiali Organici.

Medaglia Paternò: Luca Prodi

Motivazione: Per l'eccellente contributo allo sviluppo di sistemi luminescenti nanostrutturati, capaci di permettere la rilevazione di molecole di grande rilevanza in sistemi biologici, ambientali e alimentari. Il suo lavoro rappresenta un efficace connubio tra ricerca fondamentale e applicata e il loro trasferimento tecnologico.

Medaglia Tiezzi: Damià Barceló Culleres

Motivazione: Per il contributo originale all'avanzamento significativo delle scienze chimiche con lo sviluppo di metodologie analitiche innovative per l'identificazione, quantificazione e mitigazione di contaminanti ambientali nelle risorse idriche e per l'eccellenza e la transdisciplinarietà delle sue ricerche che hanno stimolato il dialogo su standard di sicurezza ambientale più stringenti, influenzando le politiche pubbliche a livello nazionale e internazionale.

Medaglia Marotta: Armida Torreggiani

Motivazione: Per il contributo significativo nella sperimentazione di nuove modalità di comunicazione delle scienze chimiche, valorizzando gli aspetti interdisciplinari con le altre discipline STEAM e per la capacità di attrarre finanziamenti per l'organizzazione di eventi di divulgazione scientifica di grande successo.

Nella giornata conclusiva del 30 agosto sono stati premiati i migliori poster:



I premiati con il Comitato Organizzatore

Premi Chemistry Europe: buono libri del valore di 150 euro

- 1) Benedetta Di Erasmo con il poster "Hydrodeoxygenation of Phenols Via Hydrazone Chemistry: A Valuable Solution To Access Arene Derivatives".
- 2) Francesca Sechi con il poster "Synthesis of Bioprintable Polymers for the Development of Lung Cancer Tissue Mimetics".
- 3) Maria Petrone con il poster "New Promising Curcumin Mimics as Neurodegenerative Hallmarks Rescuers".
- 4) Francesca Boccato con il poster "Modulation of the Aspartic Acid Scaffold to Identify a New Septin-4 Covalent Binder with Anti-Metastatic Activity in a Mouse Model of Melanoma".
- 5) Federico Casti con il poster "Pi-Coniugated Functionalized Wood Towards Sustainable Optoelectronics".

Ha consegnato il premio Anne Nijs, Editor-in-Chief del *European Journal of Organic Chemistry*.

Premio American Chemical Society

I cinque premiati riceveranno l'accesso elettronico personale alla ACS Guide to Scholarly Communication:

- 1) Roberta Listro con il poster "The potential of (S)-Usnic Acid derivatives as antifungal agents".

- 2) Lucia Zanetti con il poster "Towards a more Sustainable and Circular Production of Hydrogen".
 - 3) Giuseppe Amante con il poster "Novel Theoretical and Computational Approaches for Modelling Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfer Reactions in Complex Environment".
 - 4) Daniela Porcu con il poster "Bronze Disease: Synthesis and Characterization of New Recycled Polystyrene-Based Coatings".
 - 5) Eleonora Colombo con il poster "Direct Enantioselective Photocatalytic α -Functionalization of Aldehydes with Nitrogen-Lactam Radicals".
- Ha consegnato il premio Marta Plebani, Regional Sales Manager del Sud-Europa per la American Chemical Society.

Premio Royal Society of Chemistry

Gli 8 premiati ricevono un attestato della casa editrice:

- 1) Erika Manicone per la rivista *CrystEngComm* con il poster "Multiscale Characterization and Imaging of nano/bio-materials by X-ray microdiffraction and microscopy".
 - 2) Giorgia Salerno per la rivista *Dalton Transaction* con il poster "Tailored metal-porphyrin based electrocatalysts for artificial nitrogen fixation to ammonia".
 - 3) Elena Betti per la rivista *PCCP* con il poster "How Machine Learning enhances simulation of energy transfer in Light-harvesting Complex".
 - 4) Giulia Cazzador per la rivista *RSC Applied Interfaces* con il poster "Innovative Electroanalytical Platforms for Wearable Sensors".
 - 5) Bianca Martinengo per la rivista *RSC Advances* con il poster "Pharma from food".
 - 6) Giusy Dativo per la rivista *New Journal of Chemistry* con il poster "High-added value chemicals production by a photothermo-catalytic CO₂ reduction with modified phyllosilicates".
 - 7) Agostino Attinà per la rivista *Chemical Science* con il poster "A paper-based vapoluminescent chemosensor based on a zinc(II) salen-type complex for the selective and sensitive detection of *n*-butylamine vapours".
 - 8) Chiara Mongiovì per la rivista *Chemical Communications* con il poster "Coffee for energy storage devices: a new tool for the energy transition".
- Ha consegnato il premio Pierangelo Metrangolo delegato dalla Royal Society of Chemistry.

Premio Rotary Club - Morimondo Abbazia

Lorenzo Secundo con il poster "Development of sensors for halogenated pollutants".



Giovanni Villani

Coordinatore del Gruppo Interdivisionale della Società Chimica Italiana
Epistemologia e Storia della Chimica
Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM-CNR Pisa)
villani@pi.iccom.cnr.it

LA NASCITA DEL GRUPPO DI EPISTEMOLOGIA E STORIA DELLA CHIMICA

La nascita nella Società Chimica Italiana del Gruppo Interdivisionale Epistemologia e Storia della Chimica è un'operazione pratica dalla quale ci si aspetta iniziative concrete, ma è anche un'operazione culturale. Non esiste, infatti, un analogo gruppo nelle altre società scientifiche. Gli aspetti storici sono considerati con interesse anche nelle altre discipline scientifiche, ma un termine come "epistemologia" è generalmente off limits.

La Società Chimica Italiana (<https://www.socchim.it/>) è la più antica delle società scientifiche disciplinari italiane. Con circa cinquemila soci rappresenta buona parte dei chimici italiani impegnati nell'insegnamento e nella ricerca in questa disciplina. Essa è articolata in Sezioni territoriali, Divisioni tematiche e Gruppi Interdivisionali. La nascita del Gruppo Interdivisionale Epistemologia e Storia della Chimica (<https://www.socchim.it/it/gruppi/epistemologia/home>) è, quindi, un evento di una

certa rilevanza per la chimica italiana. Io sono stato eletto come Coordinatore di questo gruppo per il prossimo triennio. È da tempo, infatti, che, accanto alle mie ricerche chimiche specifiche, mi occupo degli aspetti generali, oserei dire filosofici, della nostra disciplina con articoli e libri (Fig. 1). La nascita di tale Gruppo e l'incarico di Coordinatore mi hanno portato a riflettere sul valore, in scienza in generale e in chimica in particolare, degli ambiti "epistemologico" e "storico".



Fig. 1 - I due ultimi libri pubblicati dall'autore sugli aspetti generali della chimica

Questo lavoro ha un duplice scopo. Da un lato una “problematica interna” agli ambiti scientifici: rivendicare l’importanza degli aspetti storico ed epistemologici per tutti gli “operatori” scientifici. Dall’altro una “problematica esterna”: valorizzare gli aspetti generali e culturali della scienza nella società.

Riguardo alla problematica interna alle discipline scientifiche, spesso si ritiene che gli ambiti epistemologico e storico non servano al ricercatore. Essi, forse, potrebbero essere “utili” nell’insegnamento scientifico, ed in particolare nella Scuola Secondaria, se i “tanti concetti disciplinari da insegnare” riuscissero a lasciare a queste considerazioni uno “spezzone” di tempo. La frase più “gettonata” è, infatti, “è difficile aggiungere un approccio storico-epistemologico nello studio della scienza perché il tempo a disposizione per insegnare queste discipline è ridotto”. Qualche insegnante è disposto a concedere del tempo alle problematiche storico-epistemologiche nell’insegnamento scolastico delle scienze, ma solo con lo scopo di “motivare” gli studenti, raccontando loro qualche “fatto” relativo agli scienziati e alle loro scoperte scientifiche.

Questa posizione generale sull’epistemologia e la storia delle scienze è il portato culturale di una visione filosofica della scienza. In ambito filosofico, questa visione viene chiamata “ingenuamente realista”. Essa si basa sull’idea che lo scienziato non è, e non deve essere, “creativo”, ma deve solo trovare e riportare dei “fatti” oggettivi, delle verità sperimentali. Posta la verità scientifica in questa veste, ha poca importanza allargare il campo dei fatti sperimentali e inserirli in una cornice storico-epistemologica; queste “aggiunte” divengono delle “curiosità”, un’informazione in più da fornire se c’è tempo. La storia e l’epistemologia della scienza che si chiede quando, in che contesto e perché è stata fatta una specifica scoperta scientifica perde in questo caso un suo valore oggettivo.

D’altra parte, questa posizione filosofica è già implicita nel termine “scoperta” scientifica. Le verità scientifiche non sono un’invenzione (quelle, in questo ambito, le si lascia alla tecnica), ma un “portare fuori”, un “disvelare” una realtà oggettiva.

La posizione ingenuamente realistica è largamente diffusa nella società ed è figlia di un insegnamento scientifico nozionistico. Non dobbiamo, infatti, mai dimenticarci che i cittadini di oggi (studenti di ieri) hanno tutti studiato materie scientifiche per tanto tempo. Se il risultato ottenuto è “l’analfabetismo scientifico” spesso riscontrato nei sondaggi e una

visione distorta della reale pratica scientifica, qualche domanda sul metodo di insegnamento delle discipline scientifiche dovremmo pure farcela.

Aderiscono, purtroppo, alla posizione ingenuamente oggettivista della verità scientifica anche molti scienziati che, così facendo, sviliscono il loro stesso lavoro, rendendolo esclusivamente “tecnico” e senza valore culturale. Essi si occupano di “un atomo di verità”, scorrelato da tutto il resto. Un’ovvia conseguenza di ciò è la difficoltà poi di molti scienziati a “comunicare” la loro ricerca a un pubblico generalista.

Qui arriviamo alla seconda problematica, quella verso l’esterno della scienza, quella di valorizzare nella società gli aspetti generali e culturali della ricerca scientifica e dare di essa una corretta immagine.

Che la società moderna sia impregnata di problematiche scientifiche conseguenti alle applicazioni tecnologiche è un dato di fatto difficilmente controvertibile. Non passa giorno che non sentiamo parlare di sostenibilità ambientale, di cambiamento climatico o delle leopardiane “magnifiche sorti e progressive” dell’Intelligenza Artificiale. Quali siano i termini specifici di tali problematiche è, ovviamente, al di fuori della portata del pubblico generalista. Poter riempire queste problematiche di concetti generali e di immagini corrette, riuscire a seguire i ragionamenti degli “esperti”, poter esprimere un parere critico/informato su queste problematiche che modellano anche la nostra vita è, invece, una competenza generale che dovrebbe avere il cittadino dopo anni di studi scolastici scientifici, dopo tanti libri pubblicati e la crescente attenzione dei media a tali problematiche. Questo scopo si può raggiungere con un duplice sforzo: quello dei cittadini, ovviamente, a informarsi e a riconoscere le fonti di informazioni attendibili e quello dei “tecnici” a ritrovare e valorizzare il substrato culturale che muove e direziona la loro specifica ricerca scientifica.

In conclusione, voglio sottolineare che la nascita all’interno della Società Chimica Italiana del Gruppo Interdivisionale Epistemologia e Storia della Chimica è, ovviamente, un’operazione pratica dalla quale ci si aspetta iniziative concrete, ma è anche un’operazione culturale per la Chimica e la scienza in generale. Non esiste, infatti, un analogo gruppo nelle altre società scientifiche. Certamente gli aspetti storici sono considerati con interesse anche nelle altre discipline scientifiche, ma un termine come “epistemologia” (in questo contesto, sinonimo di “filosofia della scienza”) è generalmente *off limits*.

European Chemical Societies Publishing



Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Which co-own 20 scholarly journals
- Over 19 million downloads in 2022
- Over 120,000 articles published since 1995
- With 128 Chemistry Fellows and 8 Honorary Fellows recognized for excellence in chemistry

www.chemistry-europe.org

Analysis & Sensing

Analytical Science Advances 

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem 

ChemistryEurope 

Chemistry - A European Journal

Chemistry - Methods 

ChemistryOpen 

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem

Electrochemical Science Advances 

European Journal of Inorganic Chemistry

European Journal of Organic Chemistry

 Open Access



RECUPERO DEI METALLI STRATEGICI E CRITICI DAI CATALIZZATORI ESAUSTI, DAGLI SFRIDI DI PRODUZIONE DI BATTERIE E DAGLI SCARTI DI PRODUZIONE DEI FRENI

Introduzione

Nel dicembre del 2019, per far fronte alle sempre più importanti emergenze causate dai cambiamenti climatici fu annunciato il Green Deal Europeo, il tentativo della EU di diventare il primo continente *climate neutral* entro il 2050. Visti gli effetti sul pianeta e sulle popolazioni, si scelsero tempistiche molto strette. I tre punti cardine, difficilmente non condivisibili, sono 1) azzeramento delle emissioni dei gas serra, 2) dissociare la crescita economica dall'uso delle risorse, 3) nessuna persona e nessun luogo siano trascurati. Furono stanziati ingenti risorse economiche, pari a circa 600 miliardi di euro. In quest'ottica si inseriscono i regolamenti e le proposte come il Circular Economy Plan (CEAP) 2020/98, che ha per obiettivo di ridurre la pressione sulle risorse naturali e creare crescita sostenibile, accompagnata da occupazione e ricchezza; il piano si occupa di tutta la filiera del prodotto, dalla progettazione al fine vita, promuove i processi di economia circolare, incoraggia il consumo sostenibile, mira a prevenire gli sprechi e a mantenere le risorse utilizzate all'interno dell'economia UE il più a lungo possibile.

Successivamente, lo Zero Pollution Action Plan 2021/400 fornisce un nuovo strumento per il controllo delle emissioni di inquinanti in aria, acqua e terreno. Sono pianificati gli obiettivi di riduzione dell'inquinamento nei suoi vari aspetti, tra i quali quello dell'aria (-55% delle morti premature), e una significativa riduzione dei rifiuti generati, con specifico interesse per il riciclo e la reintroduzione nell'economia di materie prime seconde.

Ulteriormente, il 2023 ha visto la presentazione della bozza del Critical Raw Material (CRM) Act 2023/160, basata sull'ultima edizione della lista di *materiali critici* per approvvigionamento ed importanza, prodotta dalla commissione

ogni tre anni sin dal 2011. Sono anche stati aggiunti i *materiali strategici*, come il rame, che hanno un limitato rischio di approvvigionamento ma sono particolarmente importanti nei compartimenti green, digitali, difesa ed aerospazio. Questa ultima proposta ha imposto percentuali per l'estrazione (10% del consumo EU), il processing (40%) ed il riciclo (15%) delle materie prime indicate nella lista, tra i quali ci sono molibdeno, vanadio, nichel, litio, rame, alluminio.

Infine, il nuovo Regolamento per le Batterie 2023/1542, entrato in vigore il 18/08/2023, impone, tra le altre cose, che le batterie commercializzate in Europa siano costituite da una percentuale sempre crescente di materie prime riciclate, un aumento della frazione riciclata di batterie a fine vita, sia per uso domestico che industriale, e di materie prime riciclate come litio, rame, piombo, cobalto e nichel.

È in quest'ottica che si pone ORIM, che con le sue metodologie innovative punta all'estrazione di materie prime secondarie critiche e strategiche da prodotti che altrimenti verrebbero smaltiti. Tale processo consente di ridurre notevolmente l'impatto ambientale a paragone dell'estrazione da miniera, con importante riduzione di consumo di energia e acqua e una limitata emissione di GHG. In questo articolo ci focalizziamo sui processi di recupero dei catalizzatori esausti, delle batterie a fine vita e degli scarti della manifattura dei freni.

Catalizzatori esausti

Nel nostro impianto vengono trattati catalizzatori esausti dall'industria chimica, petrolchimica e farmaceutica. Queste tipologie di catalizzatori contengono metalli che rientrano nella categoria dei CRM, il che rende vantaggioso il loro recupero

PROCESS	METALS EXAMPLES
Desulphurisation, Hydrotreating, Hydrocracking	Ni - Mo - Co - (V)
Hydrogenation	Ni - Mo - Pt - Pd - Rh
De-hydrogenation	Ni - Pt - Mo - Cu - Zn
Reforming	Ni - Pt - Re - Ir
Polimerization	V, Mo, Co, Ni;
Isomerization	Pt
Exhaust gas catalytic converter	Pt - Pd - Rh
Alcohols Production	Cu - Co
Fatty Nickel and Nickel Raney	Ni
Methanol steam reforming	Cu - Zn
Hydrogenation of Acetylene, Olefins	Pd
Production of ethylene oxide, Hg removal	Ag

Tab. 1 - Tabella dei catalizzatori

sia da un punto di vista economico che da un punto di vista di sostenibilità ambientale. La flessibilità del nostro impianto ci permette di affrontare il recupero di un determinato catalizzatore con diverse tecnologie e modalità che uniscono l'idrometallurgia, la pirometallurgia e l'elettrometallurgia (Tab. 1). Per quanto riguarda i catalizzatori petrolchimici, quando il gasolio o l'olio pesante vengono trattati una quantità significativa di metalli di transizione rimane nei catalizzatori spenti (il contenuto di Mo varia dal 4 al 12% in peso, V dallo 0,5 al 15% in peso, Ni dall'1 al 5% in peso e Co dallo 0,5 al 3% in peso), che sono molto più ricchi rispetto alla maggior parte dei minerali grezzi, e quindi presentano un valore di riciclo molto elevato. La Fig. 1 riassume la composizione dei tipici catalizzatori usati in tutto il mondo, suggerendo chiaramente che una quantità significativa di metalli di transizione è arricchita nei catalizzatori [J. Zhang *et al.*, *Nat. Comm.*, 2021, **12**, 6665].

Il nostro processo parte con un trattamento termico atto alla rimozione dei contaminanti organici e alla trasformazione chimica dei metalli di nostro interesse. Stiamo provvedendo al revamping del nostro forno rotativo con l'introduzione di un secondo forno completamente elettrico, dove andremo a

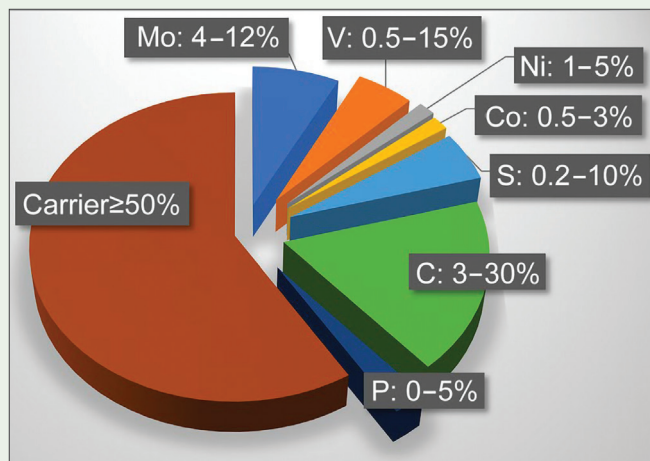


Fig. 1 - Grafico della composizione catalizzatori

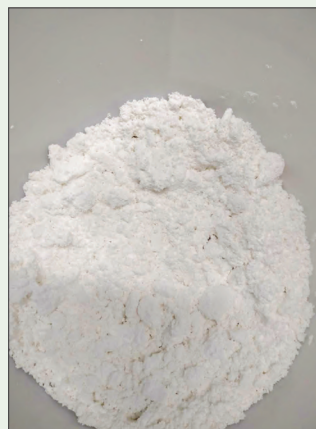


Fig. 2 - Sale di molibdeno



Fig. 3 - Sale di vanadio

sfruttare la corrente prodotta da un impianto fotovoltaico al fine di ridurre al minimo l'impatto ambientale. Anni di studi, supportati anche dall'Università dell'Aquila, ci hanno permesso di perfezionare il processo idrometallurgico che, attraverso una serie di trasformazioni chimiche, ci porta alla separazione completa dei metalli come il vanadio e il molibdeno, sotto forma di sali o di ossidi che possono essere reintrodotti nella filiera industriale (Fig. 2, 3).

Le soluzioni esauste verranno gestite interamente dall'impianto di trattamento che permetterà di completare il recupero dei metalli eventualmente residui nelle soluzioni e permetterà un riutilizzo dell'acqua all'interno del processo, al fine di abbassare anche i consumi idrici.

Sfridi di produzione degli elettrodi di batterie al litio per EV

Gli accumulatori al piombo costituiscono un importante esempio di come una filiera possa autosostentarsi declinando il concetto di sostenibilità alla produzione e rigenerazione. Infatti, il 98% del piombo negli accumulatori proviene da batterie esauste. Sarà necessario trasferire lo stesso concetto alle batterie al litio, che contengono importanti quantità di materiali critici e strategici (Fig. 4).

Il mercato delle batterie al litio sta vedendo una esplosione sia per usi industriali e stazionari che per la mobilità elettrica. Dalla manifattura provengono quantità molto importanti di scarti: per motivi di segreto industriale le quantità precise non sono disponibili ma se si considera che l'industria delle batterie ha una alta percentuale di scarti stimata al 10% (fonte <https://www.waste360.com/>) significa che già oggi in Europa sono disponibili 37 000 ton di scarti di produzione (sia nella forma di celle non funzionanti che di ritagli di elettrodi, fonte *iea.org*). Parte di questi scarti sono già divisi per catodo ed anodo. Andando ad operare direttamente su questi scarti è quindi pos-

		Weights for a typical 60kWh EV battery by chemistry					
		NMC	NMC811	NMC523	NMC622	NCA	LFP
Li		6 kg	5 kg	7 kg	6 kg	6 kg	6 kg
Co		8 kg	5 kg	11 kg	11 kg	2 kg	0 kg
Ni		29 kg	39 kg	28 kg	32 kg	43 kg	0 kg
Mn		10 kg	5 kg	16 kg	10 kg	0 kg	0 kg
G		52 kg	45 kg	53 kg	50 kg	44 kg	66 kg
Fe		5 kg	0 kg	0 kg	0 kg	0 kg	41 kg
Cu		20 kg	20 kg	20 kg	19 kg	17 kg	26 kg
Al		35 kg	30 kg	35 kg	33 kg	30 kg	44 kg
Steel		20 kg	20 kg	20 kg	19 kg	17 kg	26 kg
active material (exc. casing)		135 kg	119 kg	140 kg	131 kg	112 kg	153 kg
casing (steel+30kg Al)		50 kg	50 kg	50 kg	49 kg	47 kg	56 kg
total		185 kg	169 kg	190 kg	180 kg	159 kg	209 kg

Fig. 4 - Composizione delle batterie

sibile ottenere dei prodotti che non presentino una contaminazione incrociata: ad es. dall'anodo, generalmente costituito da un foglio di rame e un rivestimento di grafite (Fig. 5), sarà possibile ottenere una grafite non contaminata da metalli pesanti o elettrolita.

ORIM è risultata vincitrice di un bando europeo LIFE (programma per il finanziamento dei progetti riguardanti la salvaguardia dell'ambiente e la transizione ecologica) dal nome GRAPhiREC per lo sviluppo di un impianto per la separazione a secco degli scarti della manifattura delle batterie ed il trattamento ad umido della grafite fino ad ottenere un prodotto che possa essere usato direttamente nella manifattura di nuove celle. Il finanziamento di circa 4 500 000€ sarà condiviso con un consorzio di partners variegato, vedendo la partecipazione di PMI, grandi gruppi multinazionali, università e una associazione di categoria degli utilizzatori di grafite europei. Insieme alla grafite verrà recuperato il rame, un altro elemento strategico, prodotto con un grado di purezza del 95% e facilmente



Fig. 5 - Anodo di grafite

raffinabile. Si tratta di un impianto quasi Zero Waste, ovvero dal ciclo completo non vengono generati rifiuti grazie ad una alta efficienza di separazione e il recupero dei liquidi di lisciviazione tramite elettrolisi ed evaporazione.

In futuro lo stesso impianto verrà utilizzato per il trattamento degli sfridi di catodi, con la separazione del materiale catodico dal substrato di alluminio. Il materiale catodico potrà poi essere ulteriormente processato per l'estrazione dei metalli (Li, Ni, Co o P e Fe) oppure utilizzato tal quale per la produzione di nuovo materiale catodico.

Polveri da manifattura freni

Nel 2023 in ORIM è stato completato un impianto per il trattamento di polveri derivanti dalla manifattura dei ferodi dei freni che prima venivano smaltite direttamente in discarica. Dalla capacità di 4000 t/anno, tratta polveri con una percentuale di rame che varia dal 5% al 15%, eliminando la frazione ferrosa con efficienze fino al 98% e concentrando il rame fino all'80%. Con concentrazioni di metallo così alte, il prodotto ottenuto può essere facilmente trattato ulteriormente per raggiungere purezze tali da renderlo materia prima pronta per essere reintrodotta nella filiera industriale. La resa di recupero è del 90-95% a seconda della concentrazione iniziale.

In un'ottica di miglioramento continuo, stiamo lavorando su una nuova linea idrometallurgica per la lisciviazione del concentrato di metallo e successiva purificazione con impianto elettrolitico di nuova generazione ad alta efficienza. Avendo ottenuto buoni risultati di lisciviazione con acido solforico il passo successivo è l'uso di acido metansulfonico, che sebbene abbia un costo superiore presenta migliori caratteristiche di riciclo e una ridotta impronta ambientale.

Conclusioni

ORIM SpA è, fin dalla sua nascita oltre quarant'anni fa, focalizzata sul recupero ed il riciclo di metalli preziosi, critici e strategici. Studi scientifici hanno mostrato come le concentrazioni di metalli nei rifiuti siano molto più alte paragonate alla maggior parte dei minerali dei flussi estrattivi. Ciò rende il processo estrattivo molto meno impattante sull'ambiente in termini di kg di CO₂ emessa per kg di materiale ed uso di acqua ed energia. È in quest'ottica che si pone l'azienda, in pieno allineamento con le politiche ambientali dettate dall'Unione Europea, con i suoi impianti di riciclo per catalizzatori, scarti di batterie e polveri da manifattura ferodi.

Il progresso della **SCIENZA** parte da qui.



6 buoni motivi per associarsi alla SCI

1 VOCE UNICA

Rappresentiamo e valorizziamo ogni singolo membro della comunità chimica

3 FORMAZIONE

Progettiamo attività di formazione per docenti, insegnanti, ricercatori e professionisti

5 PUBBLICAZIONI

Valorizziamo l'eccellenza nella ricerca e la comunicazione della nostra scienza in Italia, in Europa e nel mondo

2 NETWORKING

Organizziamo attività congressuali ricche di opportunità e relazioni

4 OPPORTUNITÀ

Agevoliamo percorsi scientifici e professionali con borse di studio, progetti e diffusione di informazione

6 NUOVE GENERAZIONI

Ogni anno ideiamo iniziative per appassionare gli studenti alla bellezza e all'importanza della Chimica



Associati subito

www.soc.chim.it