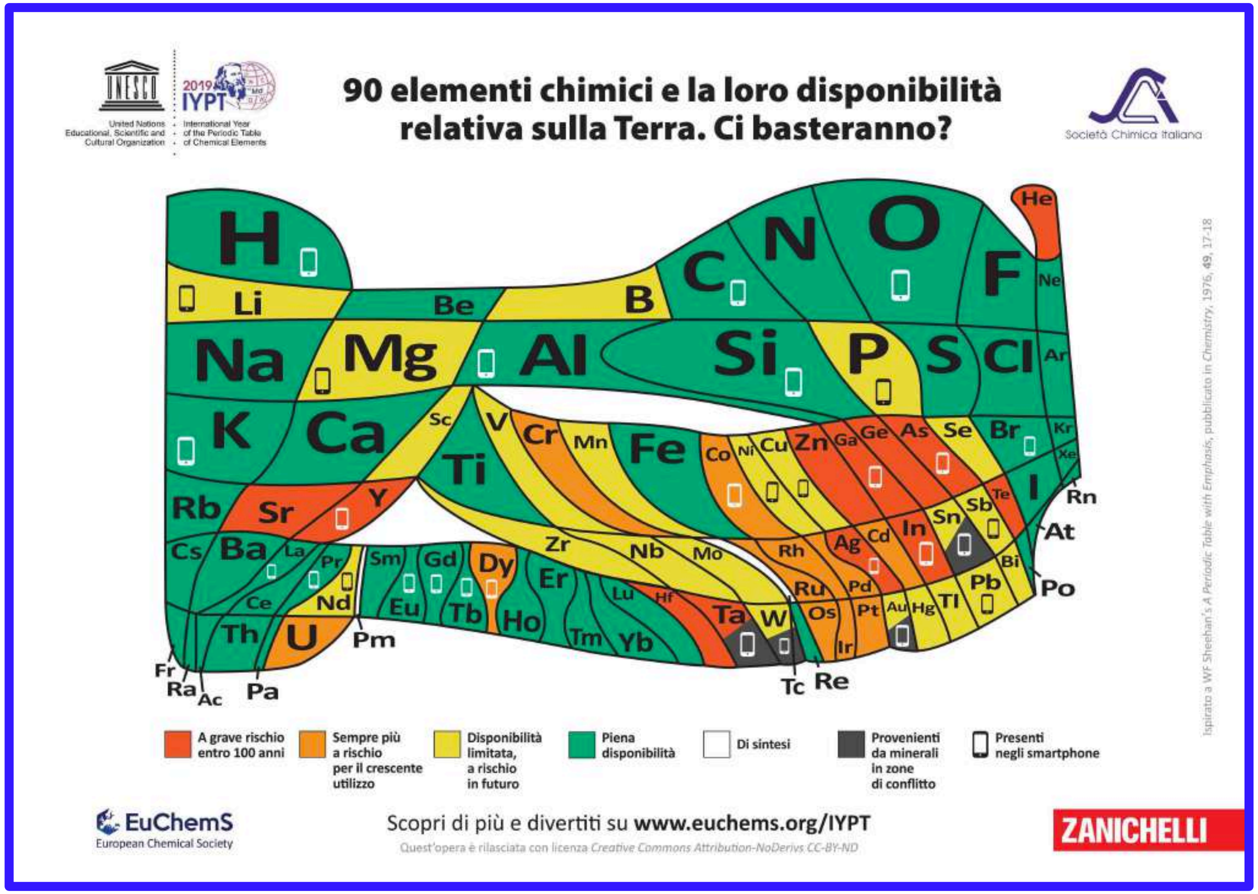
ELEMENTI CHIMICI E CIVILTÀ TECNOLOGICA: UNA QUESTIONE MOLTO INTRICATA

Nicola Armaroli
CNR – Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività
nicola.armaroli@cnr.it —— www.isof.cnr.it/armaroli-nicola

Università degli Studi di Milano - Bicocca, 5 Aprile 2019



ELEMENT SCARCITY: The EuChemS Periodic Table

- www.euchems.eu/euchems-periodic-table/
- aulascienze.scuola.zanichelli.it/2019/03/04/bastera-il-litio-chiedilo-alla-tavola-periodica/

EVOLUZIONE MATERIALE DELLA CIVILTÀ

Età del Rame (6000 a.C.) – Età del Bronzo (3000 a.C.) – Età del Ferro (1200 a.C.)

Fino a ca. **1950**

1990

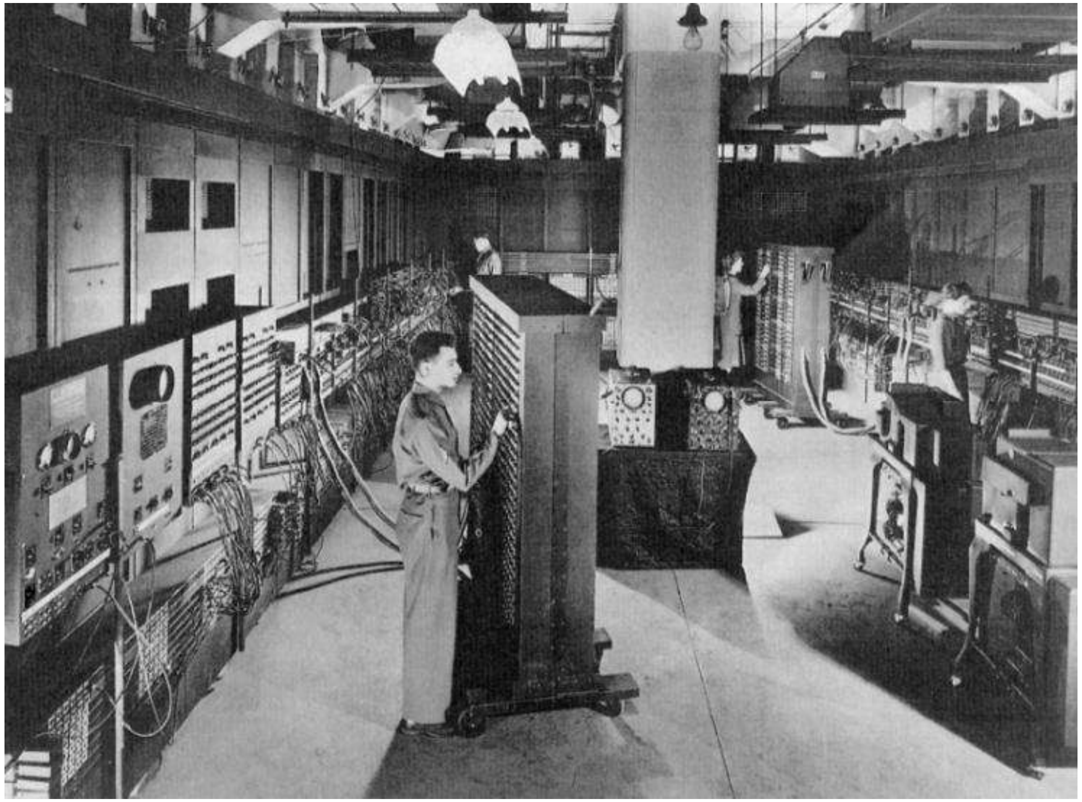
Meno di 20 elementi in un'intera casa

2019

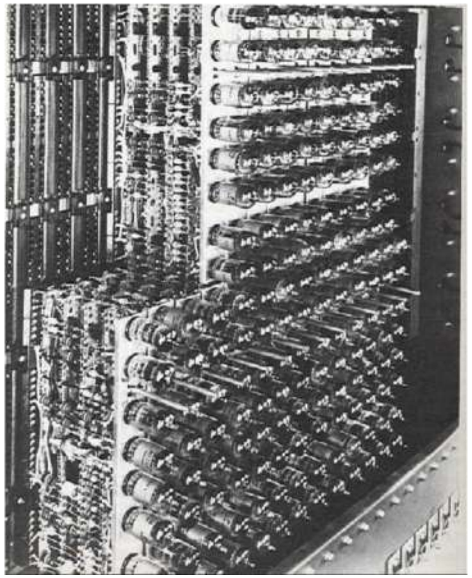
Circa 40 elementi chimici sul palmo di una mano

DEMATERIALIZZAZIONE

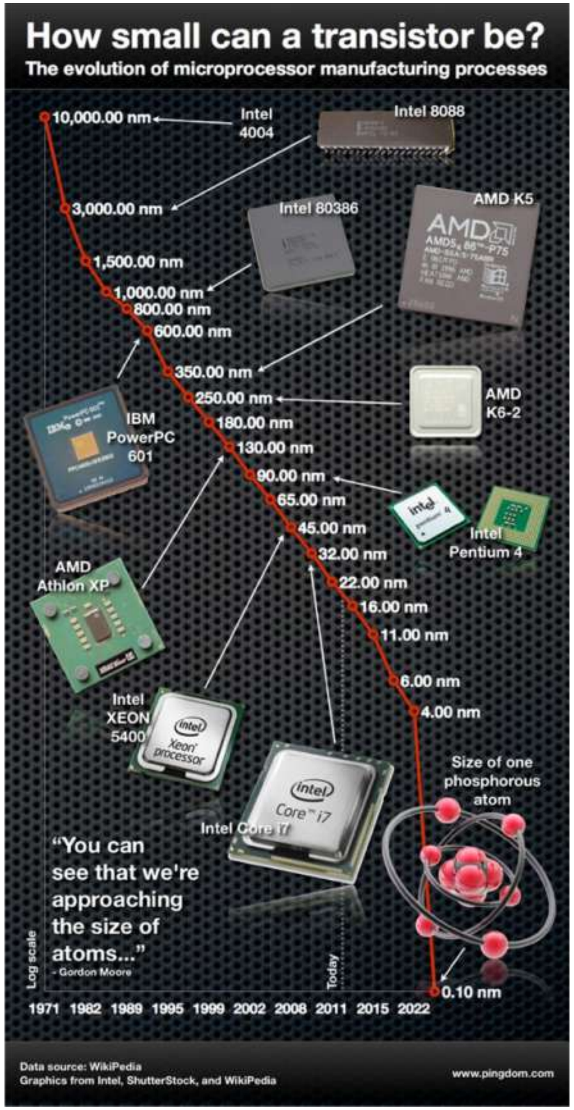
ENIAC: il primo computer elettronico (1944)



- Peso: ≈ 30 ton
- Valvole: 19 000
- Consumo: 200 000 W



QUESTO COMPUTER



Peso: 1.5 kg

Consumo: 30 W

1.3 miliardi di transistors

Dimensione media: 22 nm

IL CAMPIONE DELLA DEMATERIALIZZAZIONE

148 grammi

Nicola Armaroli, CNR-ISOF – *HorizonChem 2019* – Università di Milano - Bicocca, 5 Aprile 2019

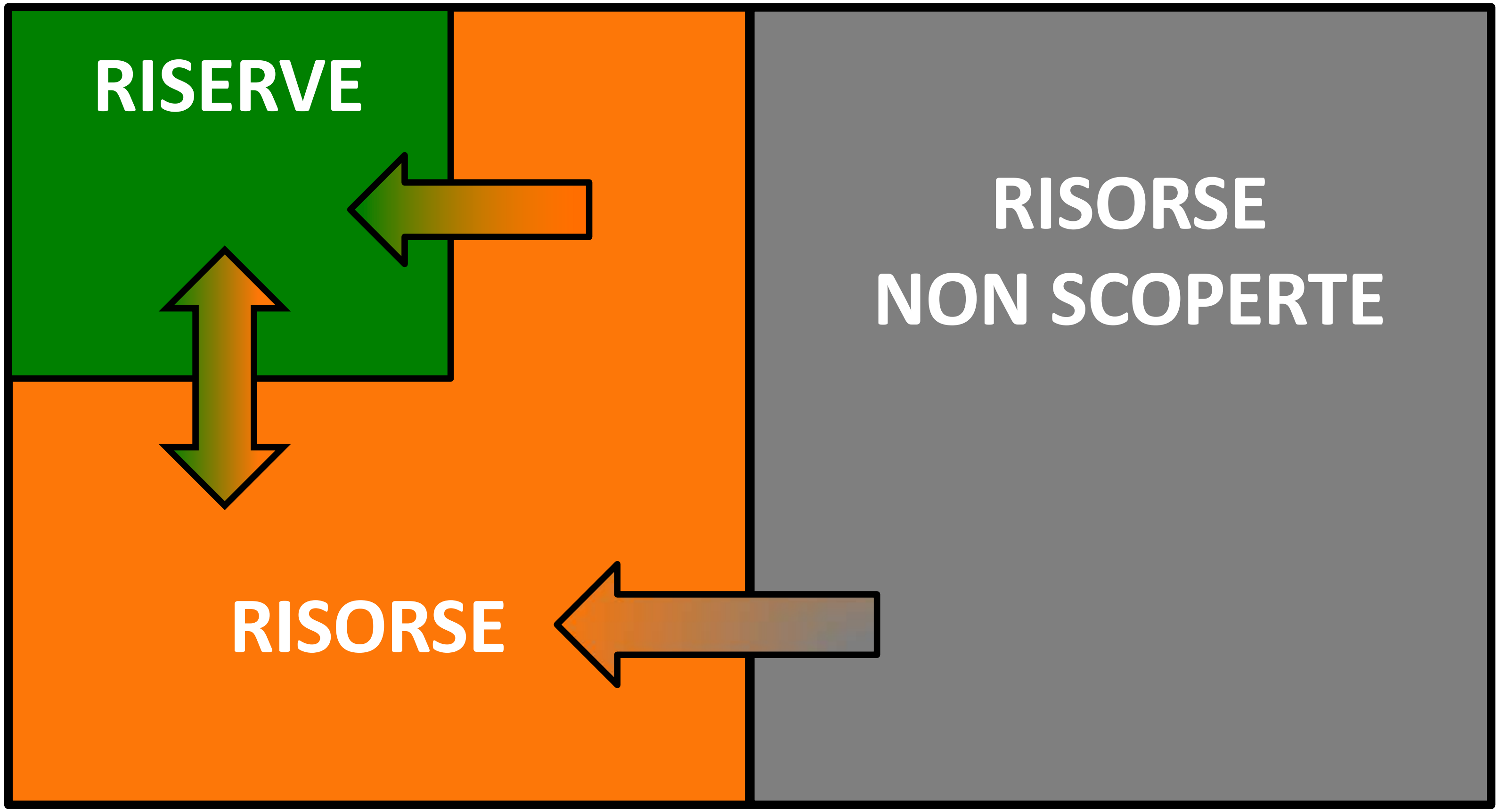
DEMATERIALIZZAZIONE

INTENSIFICAZIONE MATERIALE

LA MINIERA: IL NOSTRO MINUSCOLO PIANETA TERRA

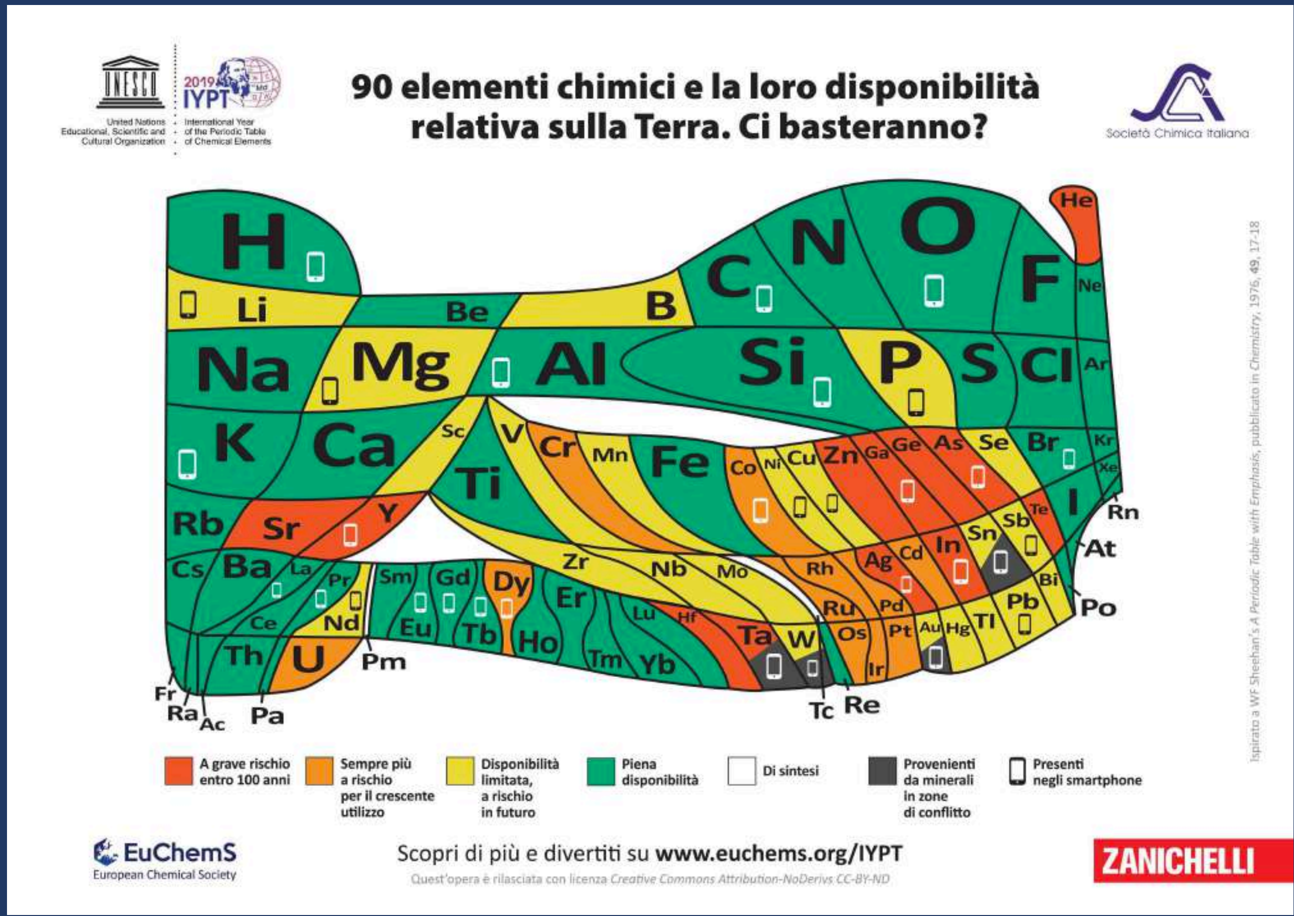
Siamo in grado di estrarre fino a circa 5 km

“RISORSE” E “RISERVE” MINERALI

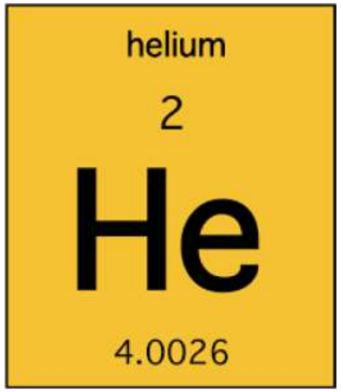


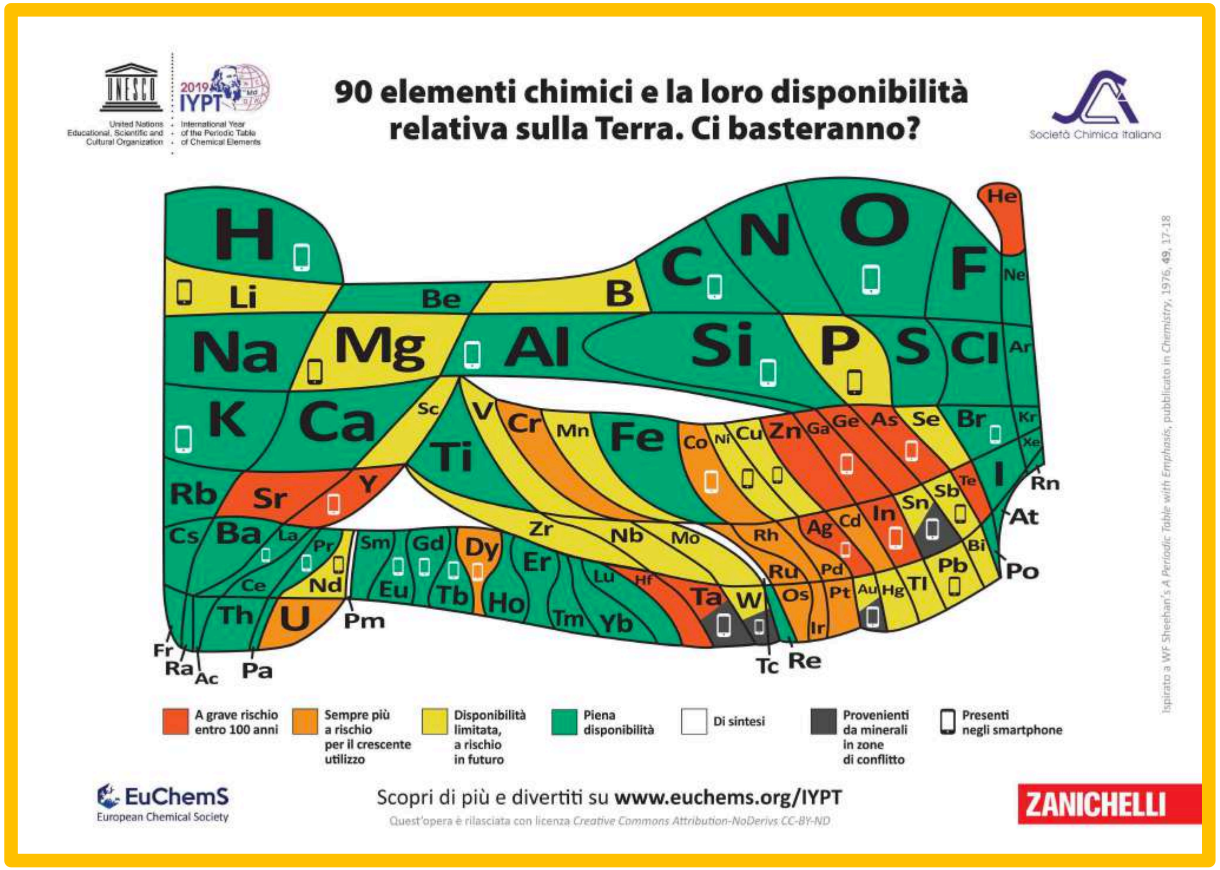
Critical Raw Materials for the EU, The European Commission, **2010**

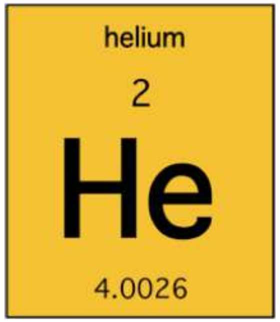
FOCUS SU ALCUNI ELEMENTI



ELIO


helium
2
He
4.0026

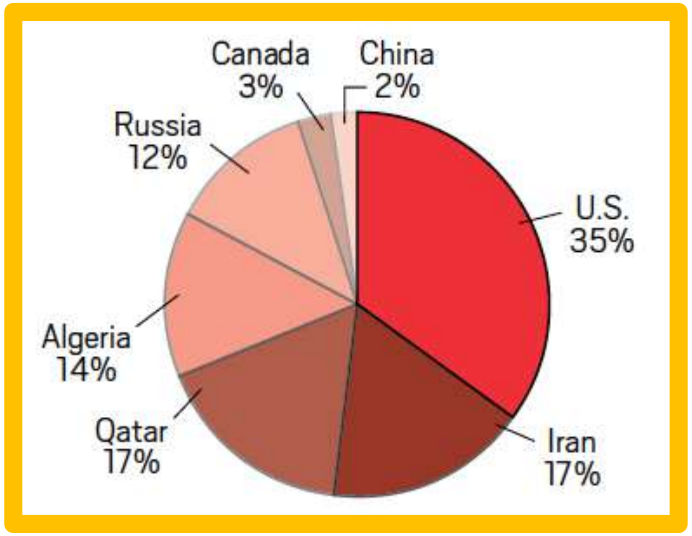

90 elementi chimici e la loro disponibilità relativa sulla Terra. Ci basteranno?
2019 IYPT
International Year of the Periodic Table of Chemical Elements
United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
Società Chimica Italiana
A grave rischio entro 100 anni
Sempre più a rischio per il crescente utilizzo
Disponibilità limitata, a rischio in futuro
Piena disponibilità
Di sintesi
Provenienti da minerali in zone di conflitto
Presenti negli smartphone
EuChemS
European Chemical Society
Scopri di più e divertiti su www.euchems.org/IYPT
Quest'opera è rilasciata con licenza Creative Commons Attribution-NoDerivs CC-BY-ND
ZANICHELLI
Ispirato a WF Sheehan's A Periodic Table with Emphasis, pubblicato in Chemistry, 1976, 49, 17-18



GAS – 2° elemento più abbondante dell'Universo
Molto raro sulla Terra, si perde nello spazio
(0.0005% del volume dell' atmosfera)

Origine: giacimenti di gas (fino al 7% in volume)

<u>Risorse</u> mondiali: 59 Gm^3

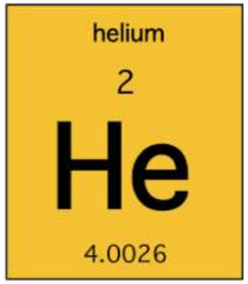


C&EN **2017**, *July 24*, 22

USA: da sempre primo detentore mondiale di riserve, grazie alla Federal Helium Reserve in Texas (in vendita …)

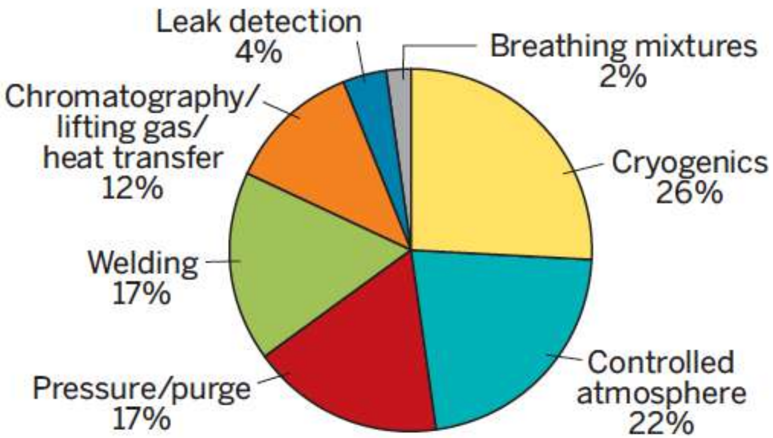
Consumo annuale: 180 Mm^3

ELIO: PROPRIETÀ FISICHE UNICHE



Punto di ebollizione: -268,93 ^{O}C (4.22 K)
Punto di fusione: -272,20 ^{O}C (0.94 K)
Sotto 4K diventa un "superfluido" senza viscosità apparente e con una straordinaria conducibilità termica.
Perfetto per utilizzi criogenici "estremi" (NMR)

UTILIZZI

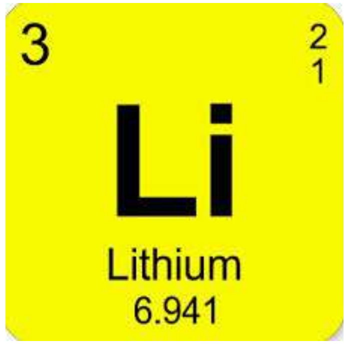


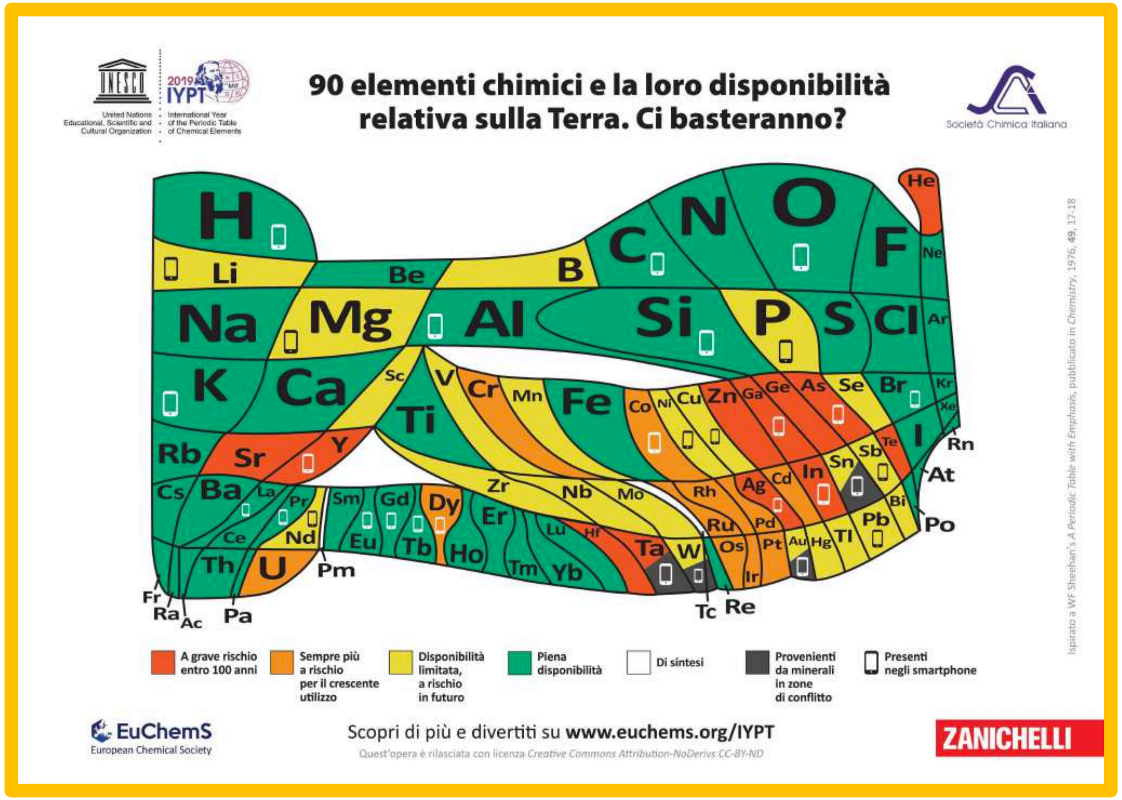
Chem. Eng. News **2015**, *July 27*

La domanda sale, l'offerta (e il prezzo) oscillano

GRANDE problema nei laboratori di ricerca e negli impianti tecnologici

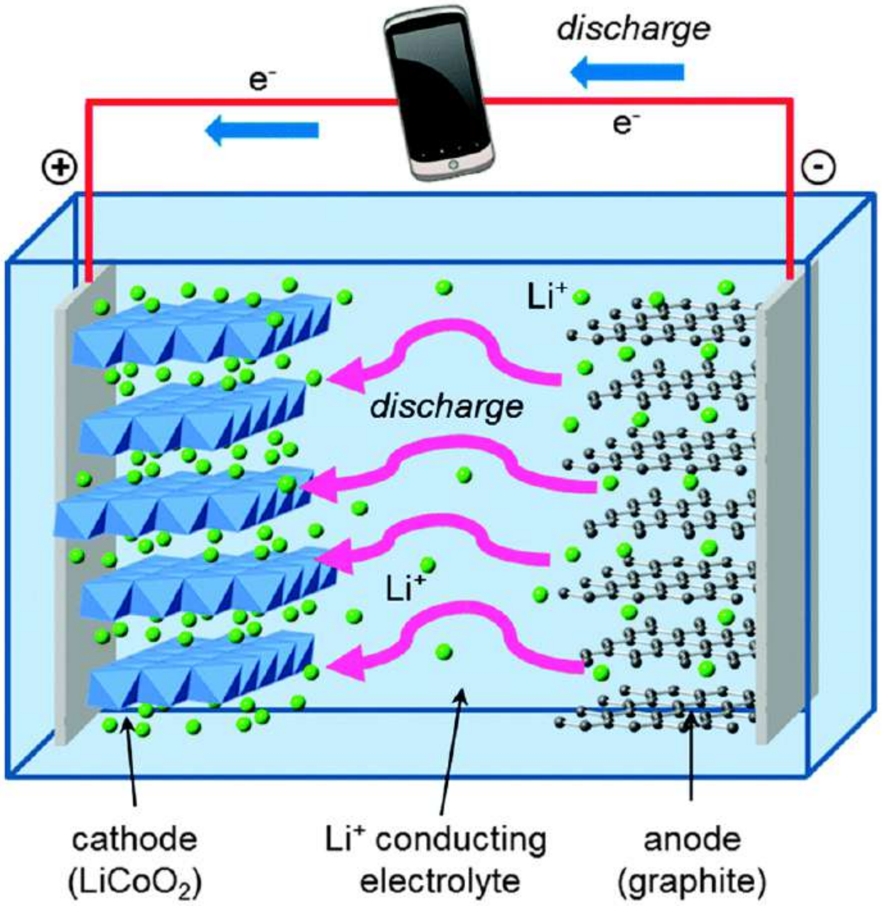
LITIO





Nicola Armaroli, CNR-ISOF – *HorizonChem 2019* – Università di Milano - Bicocca, 5 Aprile 2019

BATTERIE AGLI IONI DI LITIO



Il metallo solido più leggero e più piccolo e con uno dei più elevati potenziali elettrochimici

Elevata densità di energia
Elevata velocità di carica
Lunga durata

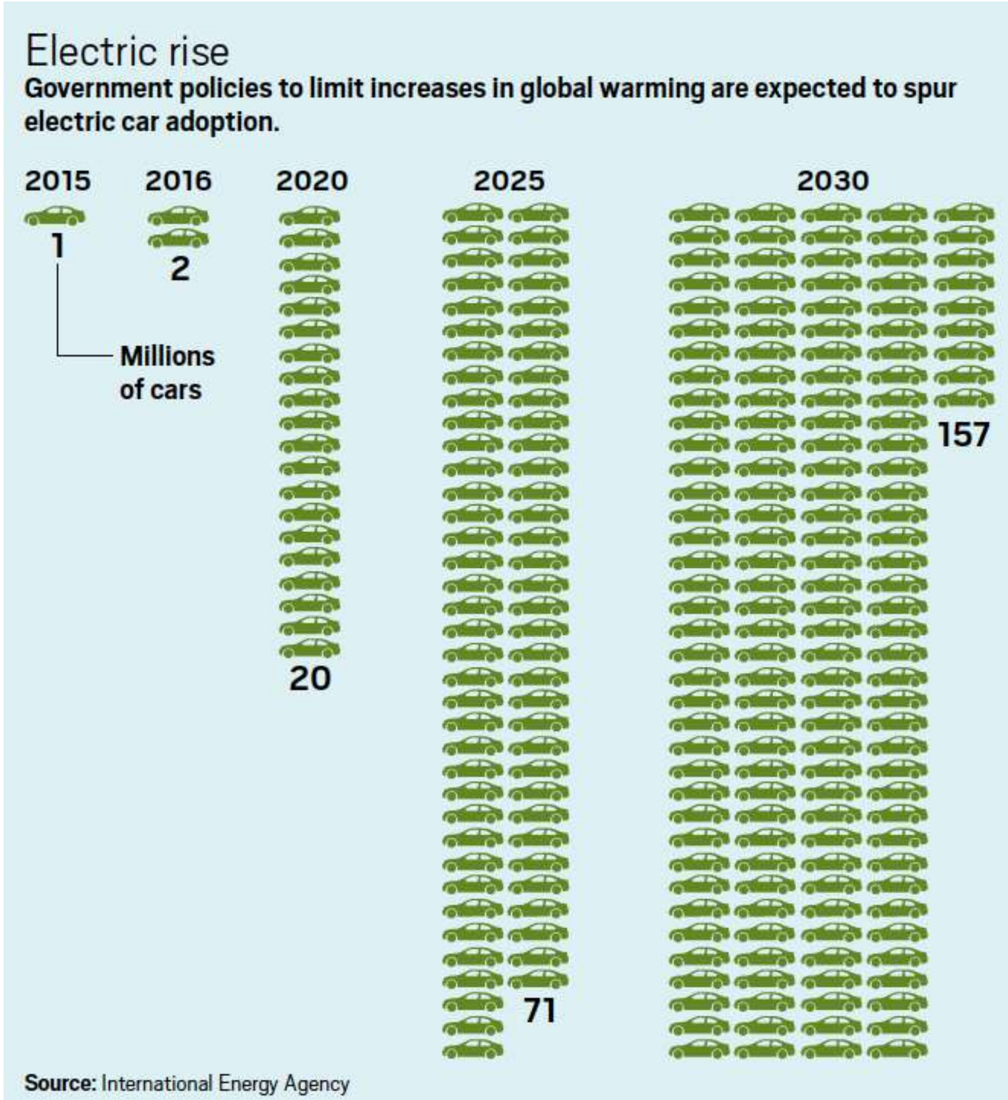
IDEALE PER LE BATTERIE

LITIO

METALLO – Molto instabile in aria e acqua.
Maggiori produttori attuali: Australia, Cile, Argentina
RISERVE stimate: 16.0 Mton; RISORSE > 53 Mton

La più grande risorsa mondiale:
Salar de Uyuni, Bolivia - 10,000 km^2

PREVISIONI DI CRESCITA AUTO ELETTRICA



Chem. Eng. News **2017**, *Sept 18*

BASTERÀ IL LITIO?

Auto vendute annualmente nel mondo: **80 milioni**

Se elettriche: **≈ 800 000 ton/a** di Litio (10 kg/auto)

Attuale produzione mondiale di Litio:
43 000 ton/anno (USGS, 2017)

Il litio non serve solo per le batterie delle auto:
Dispositivi portatili, lubrificanti, leghe, …
TRIZIO (fusione nucleare)

RICICLARE, RICICLARE, RICICLARE

MOLTO LITIO MA … POCO PETROLIO

BATTERIA CARICA AL 100%

40 kWh

Equivalentl a

4 LITRI DI BENZINA

Autonomia : 300 km

VECCHIA AUTO

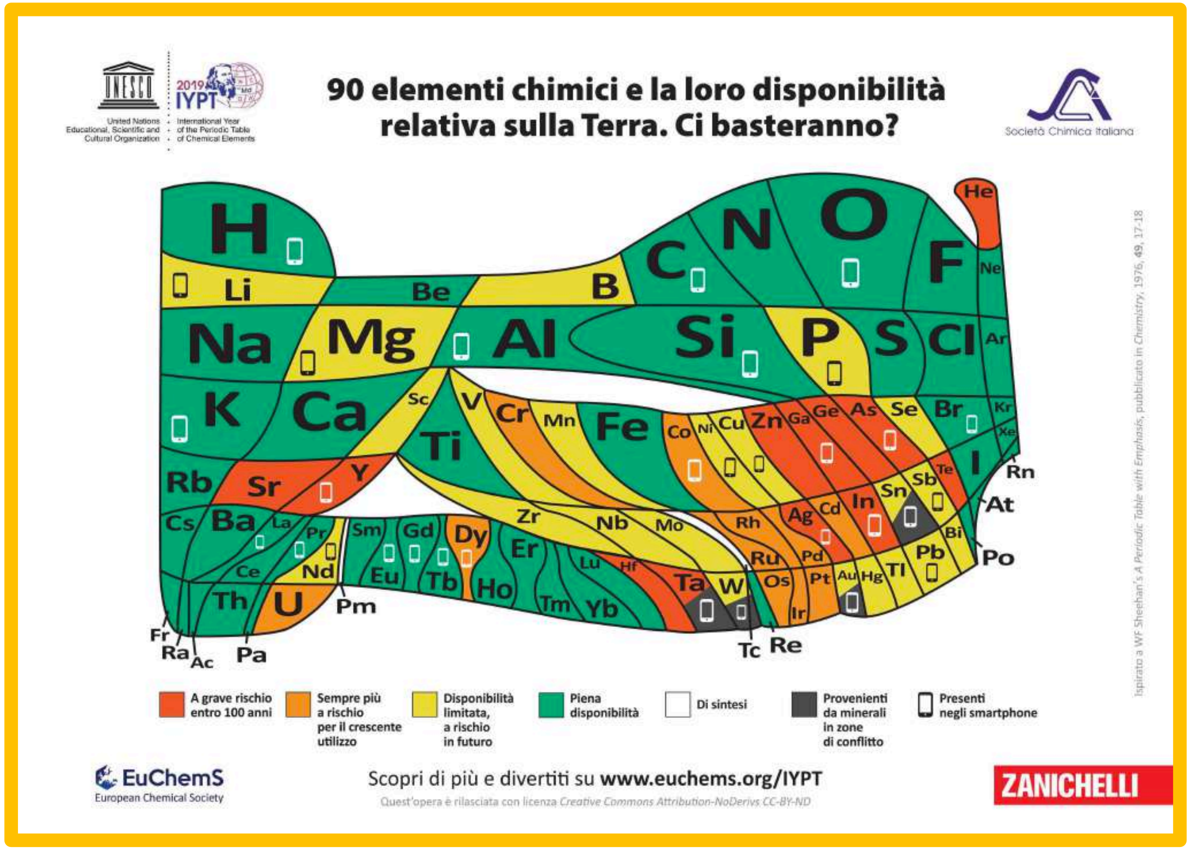
11 ton gasolio

> 7 volte il suo peso

> 21 volte il suo peso in CO_2

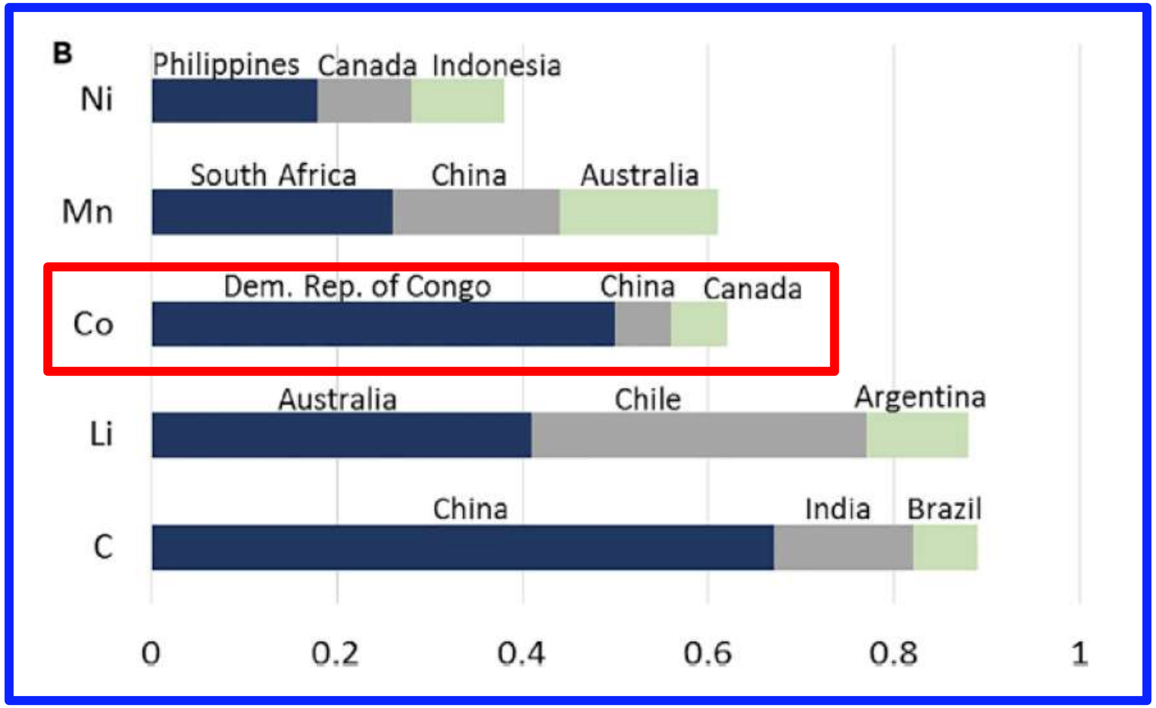
"L'AUTO DA 75 km/l" ESISTE GIÀ …

COBALTO



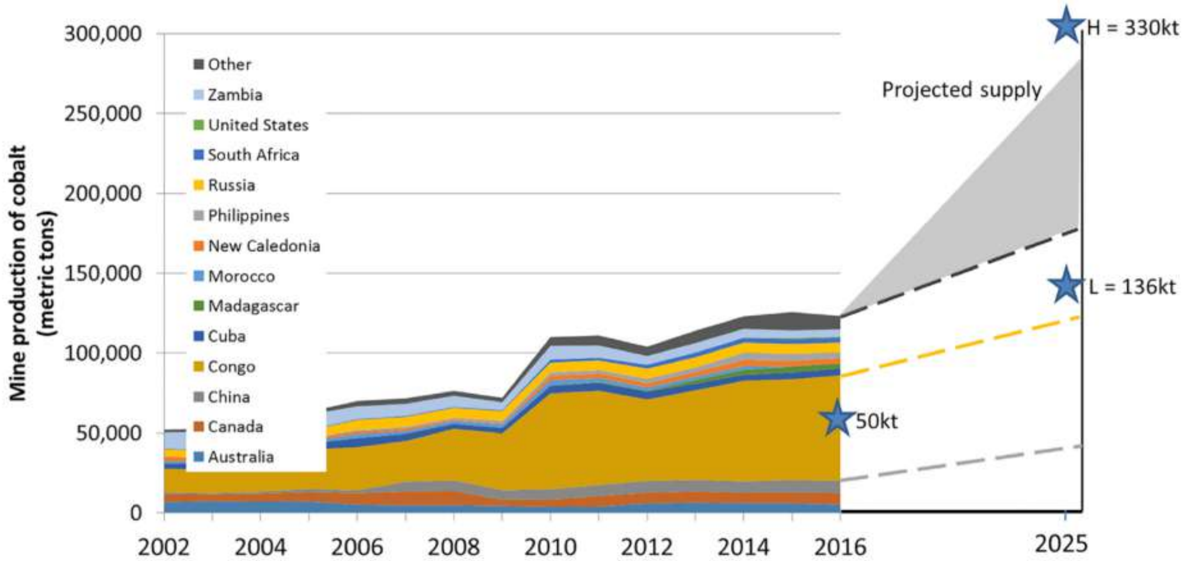
Catodo delle batterie al Litio

PROVENIENZA DEGLI ELEMENTI CHIMICI NECESSARI NELLE BATTERIE AL LITIO



Joule **2017**, *1*, 229

COBALTO: DOMANDA OGGI E DOMANI



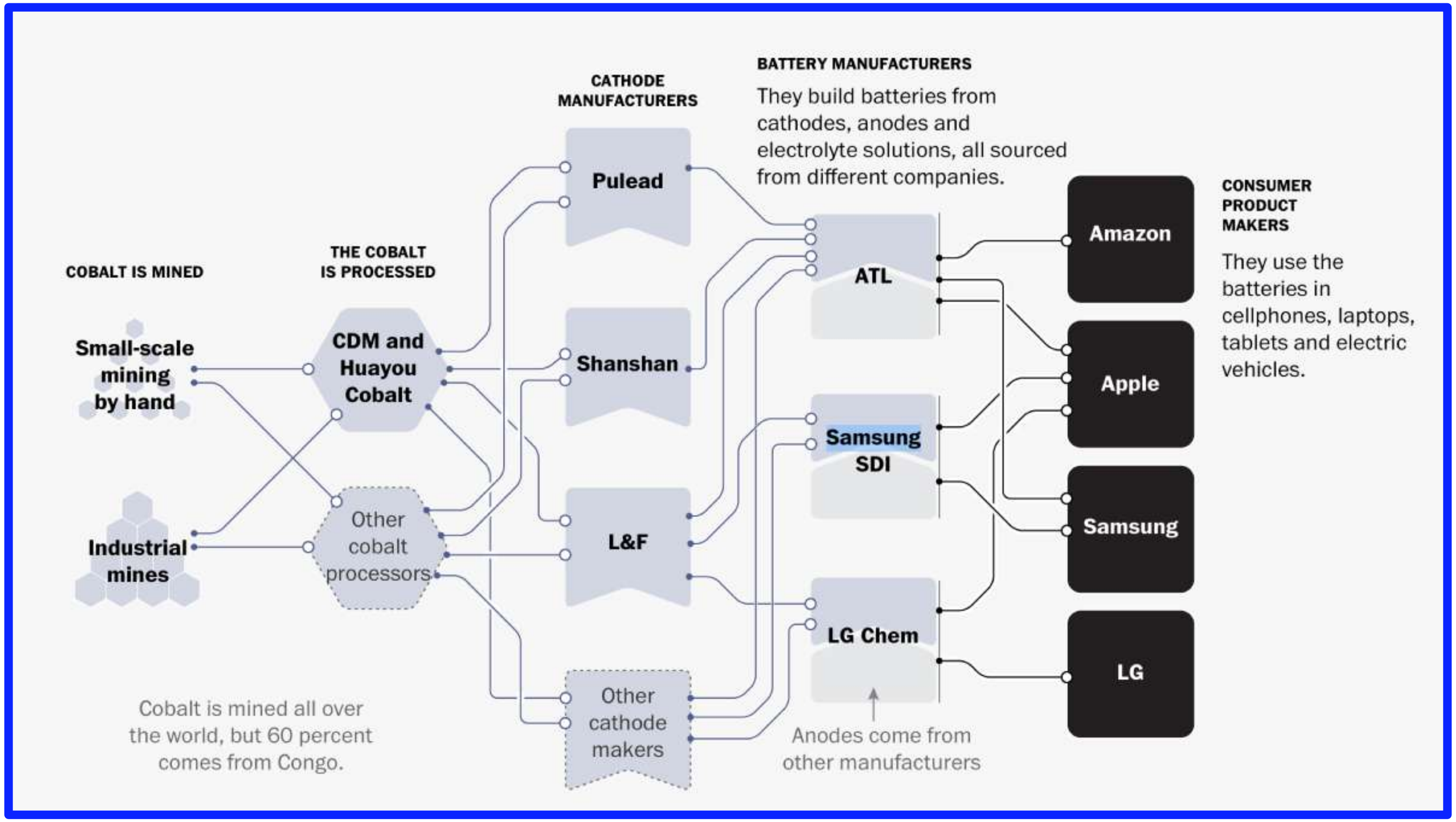
"While the supply of materials for LIBs will likely meet the demand for the near future, there are potential risks associated with the supply of Co."

Joule **2017**, *1*, 229

MINIERE DI COBALTO IN R.D. CONGO

"The Cobalt Pipeline", *Washington Post,* 30 Settembre 2016

COBALTO DENTRO (E DIETRO) AI NOSTRI DISPOSITIVI

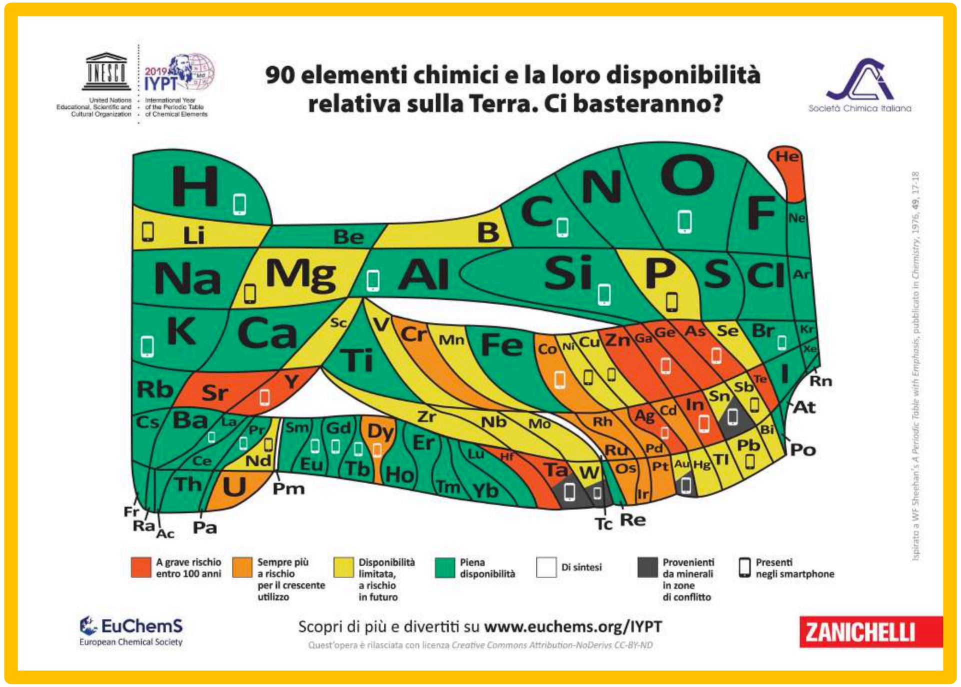


"The Cobalt Pipeline", *Washington Post,* 30 Settembre 2016

INDIO

49
$4d^{10}5s^{2}5p^{1}$
In
Indium
114.818

INDIUM
99.995

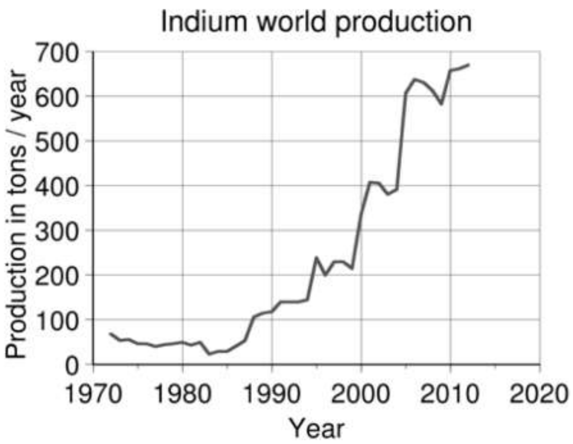


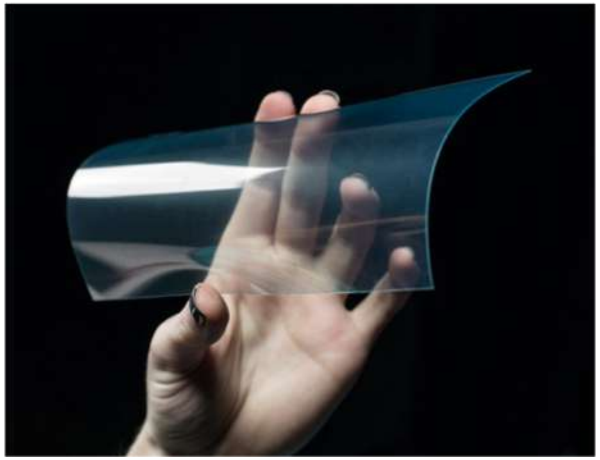
90 elementi chimici e la loro disponibilità relativa sulla Terra. Ci basteranno?
Società Chimica Italiana
A grave rischio entro 100 anni
Sempre più a rischio per il crescente utilizzo
Disponibilità limitata, a rischio in futuro
Piena disponibilità
Di sintesi
Provenienti da minerali in zone di conflitto
Presenti negli smartphone
EuChemS
European Chemical Society
Scopri di più e divertiti su www.euchems.org/IYPT
ZANICHELLI

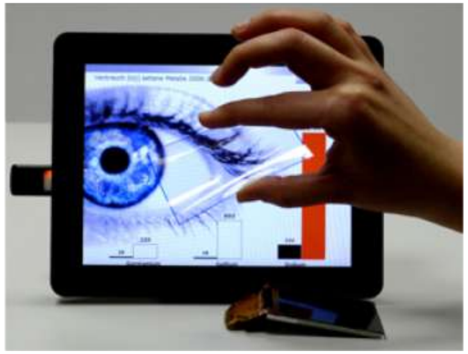
INDIO

METALLO – Tenero, stabile in aria e acqua. Principali produttori: Cina, Corea del Sud, Giappone.
Riserve stimate: ignote (USGS, 2019)

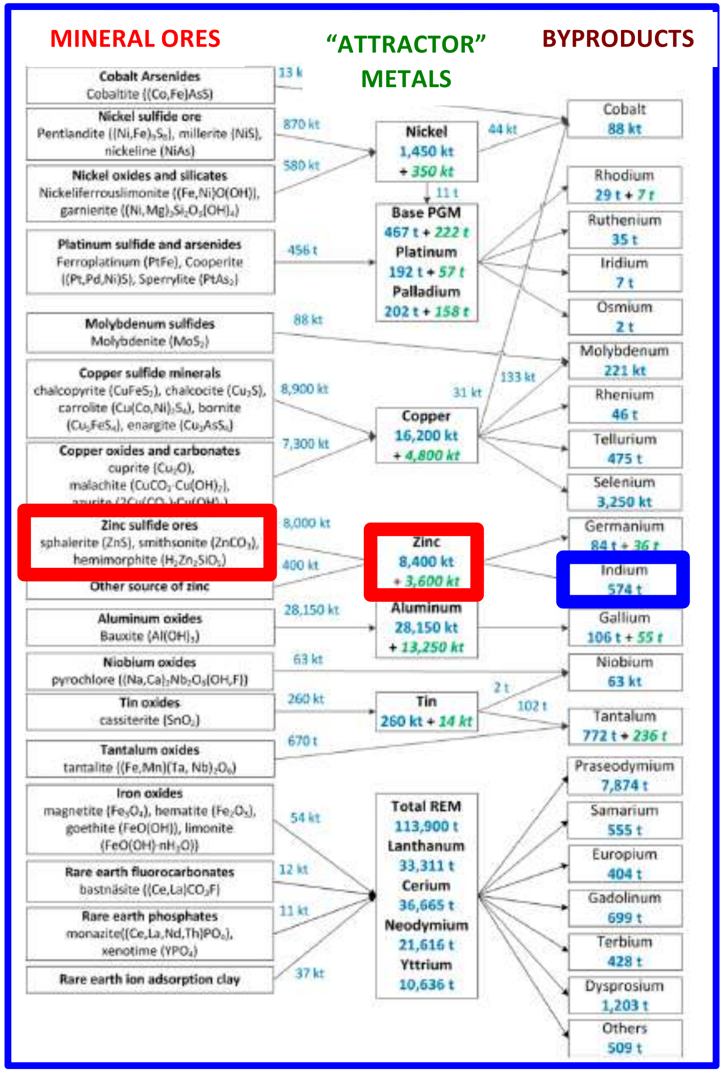
Praticamente inutile fino a 30 anni fa, poi ...







Indium Tin Oxide (ITO)
Trasparente, conduttore, si lega molto bene al vetro



Environ. Sci. Technol. **2013**, *47*, 2939

L'INDIO NON È PRODOTTO DIRETTAMENTE

METALLI "ATTRATTORI"

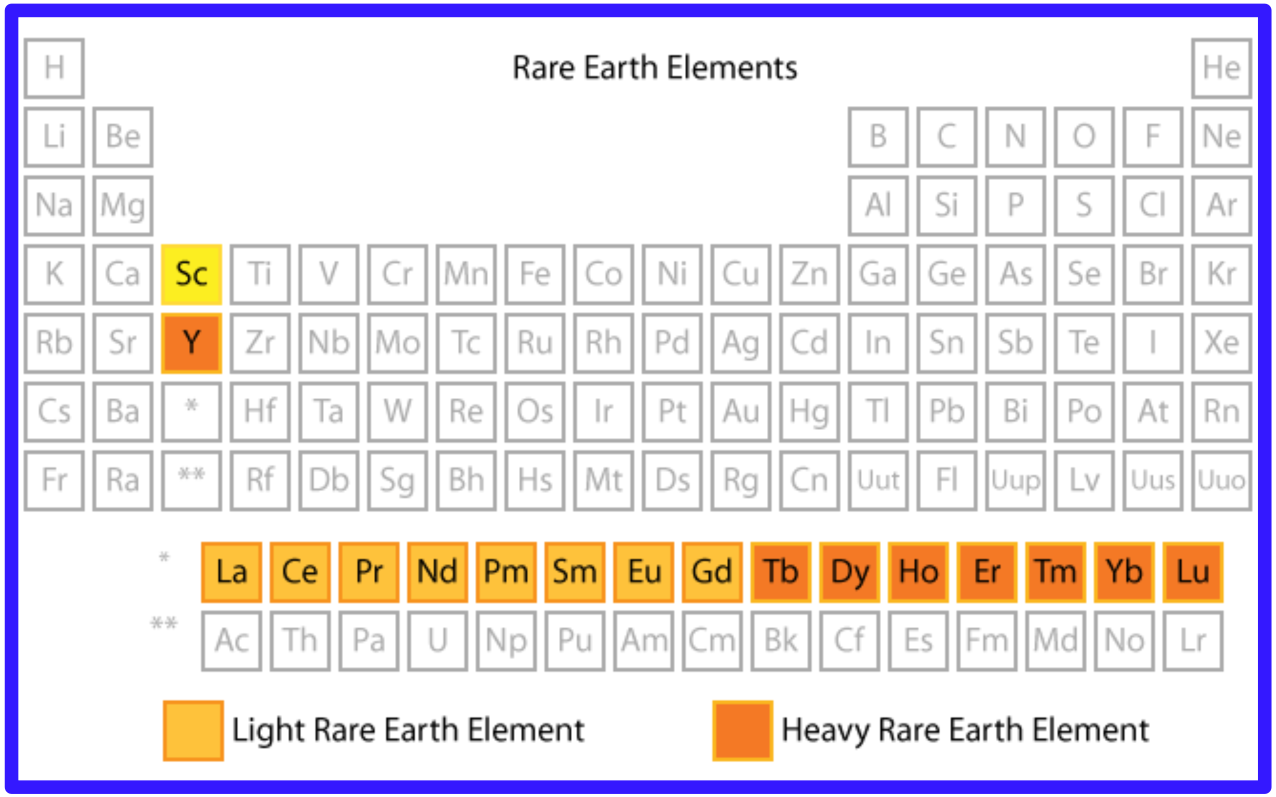
(Pt, Pd, Cu, Zn, Al, Sn, La, Ce, Nd, Y)

"AUTOSTOPPISTI"

(Co, Rh, Ru, Ir, Os, Mo, Re, Te, Se, Ge, In, Ga, Nb, Ta, terre rare pesanti)

Volatilità dei prezzi,
rischio di interruzione incontrollata delle forniture

TERRE RARE (REE)

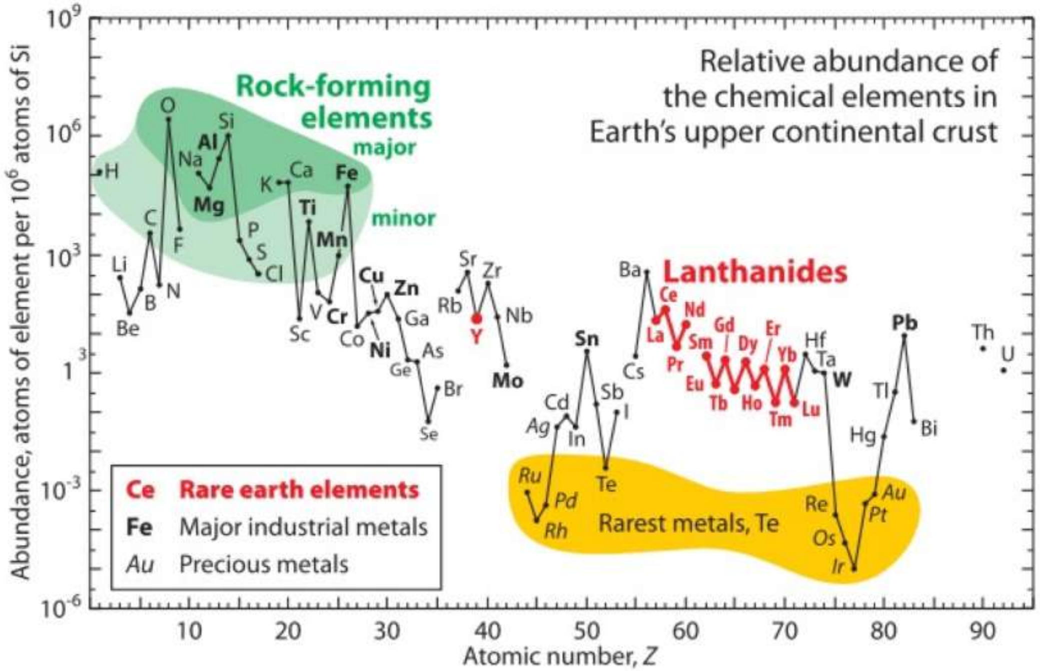


Comportamento chimico molto simile: oltre un secolo per individuarli tutti!

Proprietà
<u>MAGNETICHE</u>
<u>LUMINESCENTI</u>
<u>OTTICHE</u>
<u>CATALITICHE</u>

14 “LANTANIDI” (no Pm) + Sc and Y

CONCENTRAZIONE RELATIVA DEGLI ELEMENTI (crosta continentale superiore)

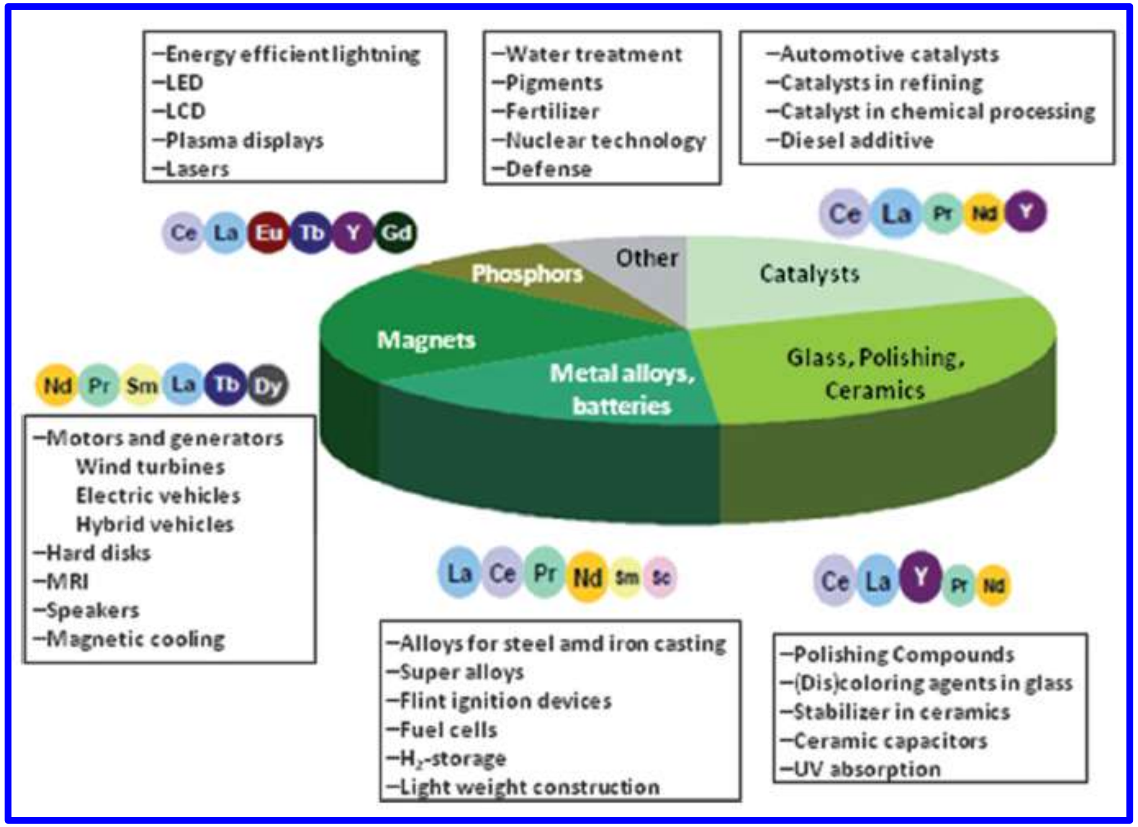


REE NON SONO COSÌ RARI, MA SONO RARAMENTE CONCENTRATI AD UN LIVELLO CHE NE PERMETTA UNO SFRUTTAMENTO ECONOMICAMENTE CONVENIENTE

Leggeri : Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu

Pesanti : Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu → **Tipicamente più rari**

REE: ESSENZIALI PER TANTISSIME APPLICAZIONI TECNOLOGICHE

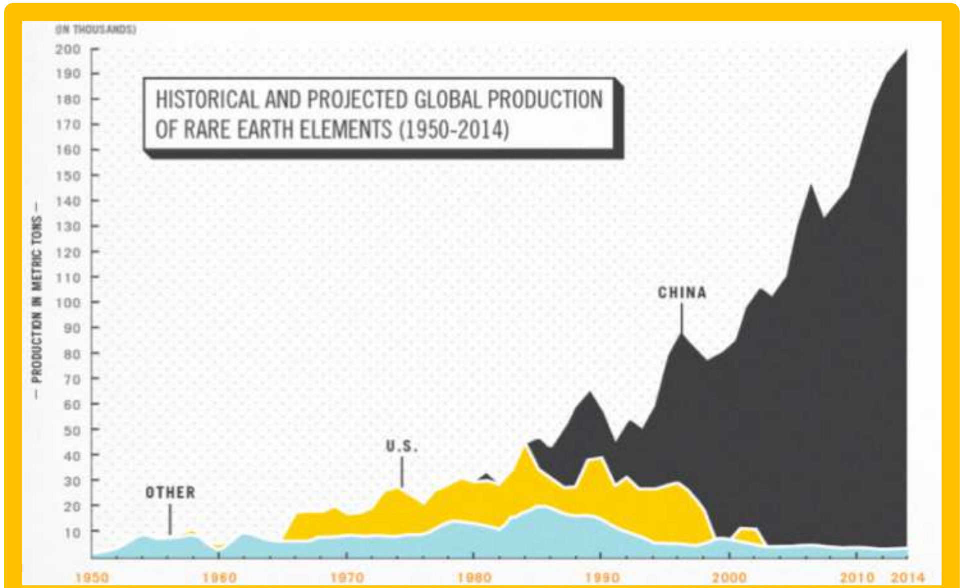


ChemSusChem **2013**, *6*, 2045

REE NEGLI SMARTPHONE

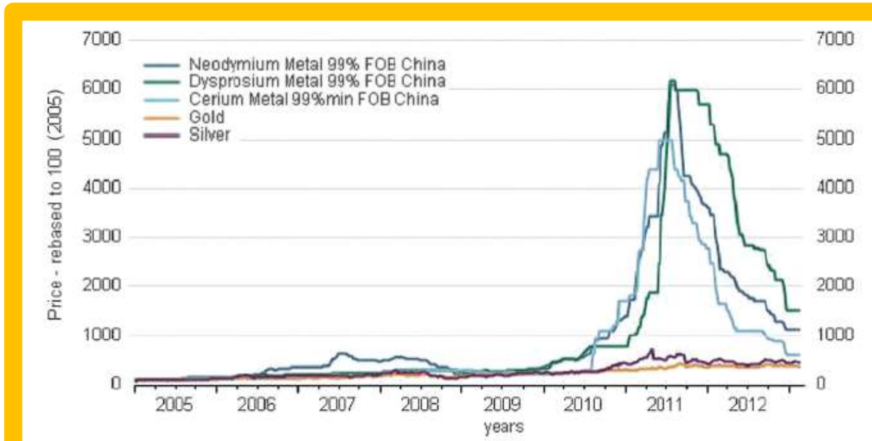
http://www.rareelementresources.com

REE: PRODUZIONE MONDIALE DOMINATA DALLA CINA

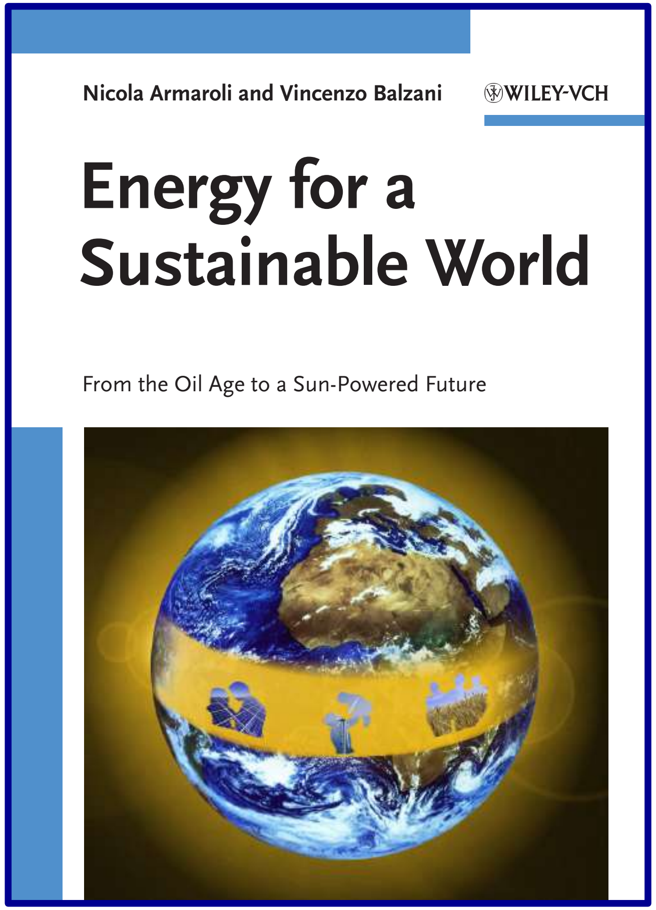


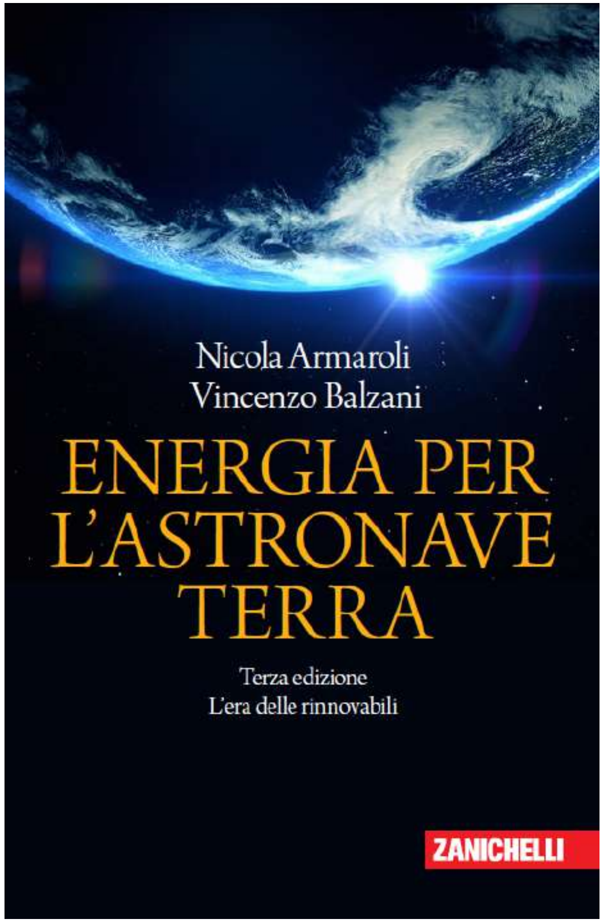
https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/

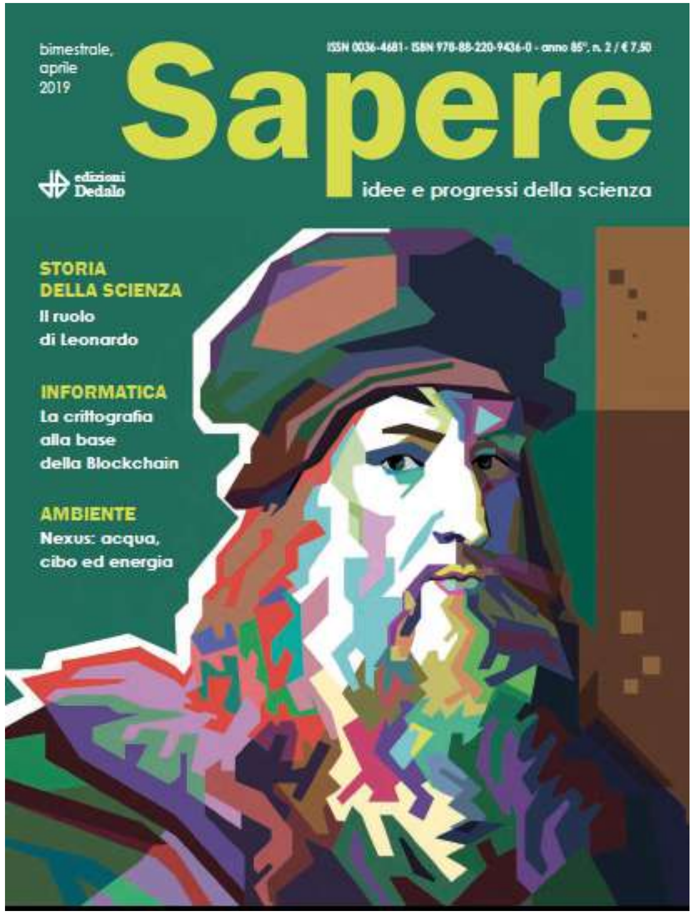
La crisi del 2010-2011 (ora superata)



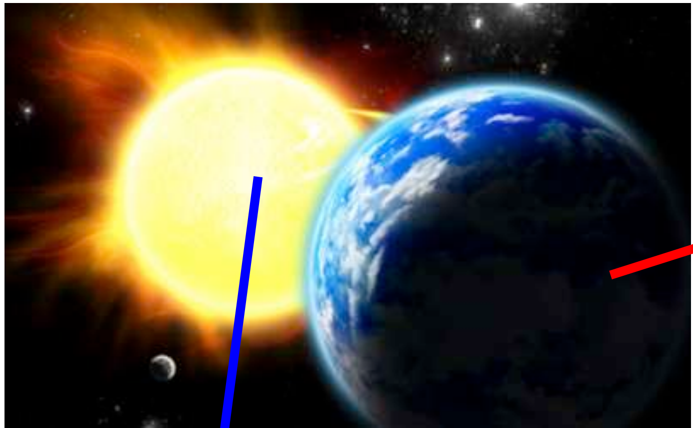
ELEMENTI CHIMICI IN PERICOLO E LA TRANSIZIONE ENERGETICA







LE TECNOLOGIE RINNOVABILI SONO AD ELEVATA "INTENSITÀ MATERIALE"



Occorrono **CONVERTITORI E ACCUMULATORI** DI ENERGIA SOLARE: fatti di materiali "terrestri", quindi disponibili in modo limitato

ENERGIA SOLARE
Input "extraterrestre"
largamente superiore al nostro fabbisogno

ELEMENTI CHIMICI NELLE TECNOLOGIE ENERGETICHE, EFFICIENTI E DIGITALI

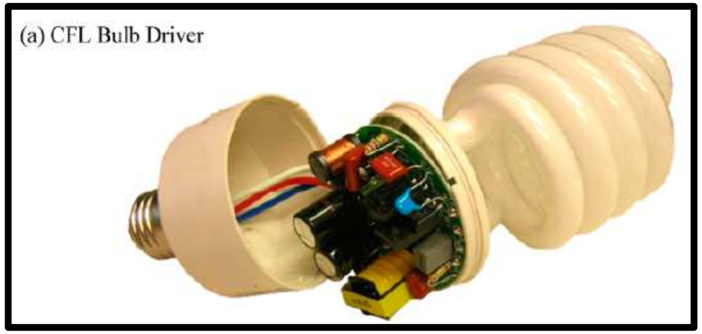
Nd, Pr, Dy

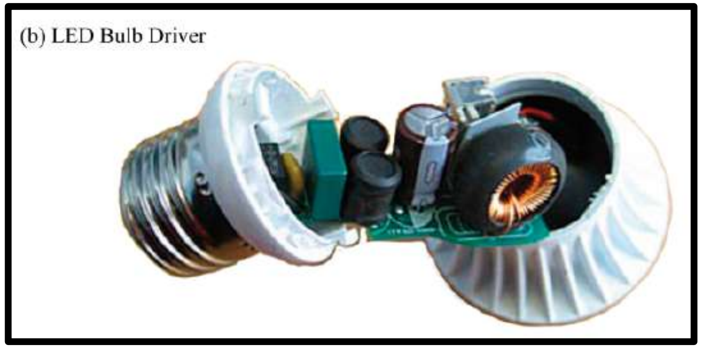
Nd, Pr, Dy, La, Ce; Li, Co

CIRCA 40 ELEMENTI!

EFFICIENZA NELL'ILLUMINAZIONE: COSTO MATERIALE

INC.	LED	CFL
60 W	10 W	13 W
1200 h	25000 h	10000 h
1 g	170 g	10 g





CONTENUTO DI METALLI

Environ. Sci. Technol. **2013**, *47*, 1040

L’ESTRAZIONE DI MINERALI PRODUCE RIFIUTI

Prelievi minerari e produzione di scarti (Mton/y)

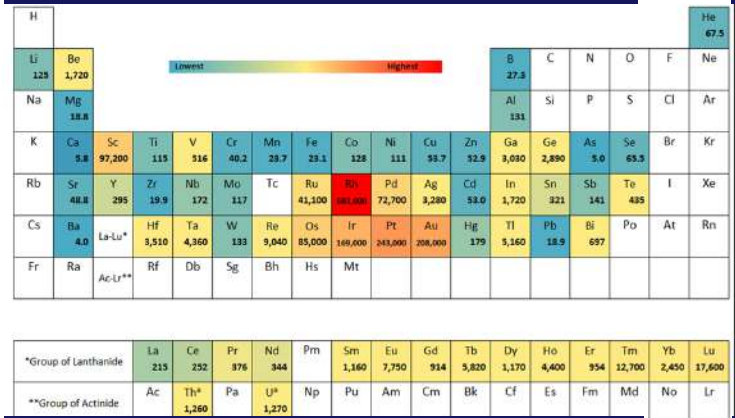
(estrazione totale: > 50 miliardi ton/anno)

Mining activity	Total	Refined product	Waste
Coal	18,444	3,787	14,657
Building stone	14,186	10,430	3,756
Lignite	9,024	930	8,094
Copper	4,190	9.3	4,181
Petroleum	3,489	3,065	424
Iron	3,138	604	2,534
Gold	2,138	0.002	2,138
Phosphate	477	119	358
Nickel	403	0.72	402
Aluminum	302	101	201

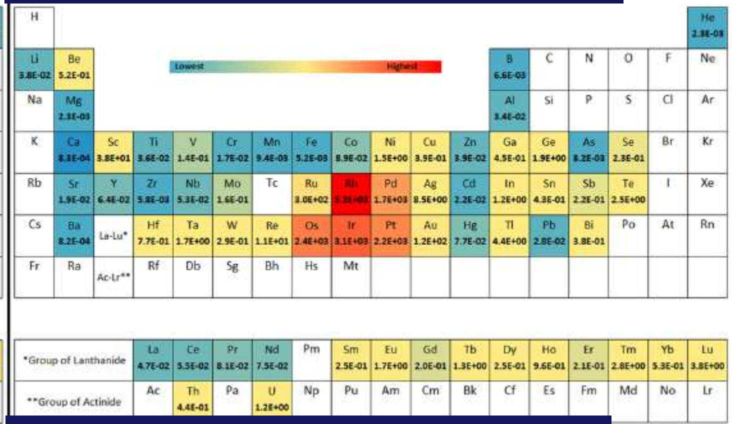
Annu Rev. Environ. Resourc. **2010**, *35*, 109

LA TAVOLA PERIODICA DELL'IMPATTO AMBIENTALE

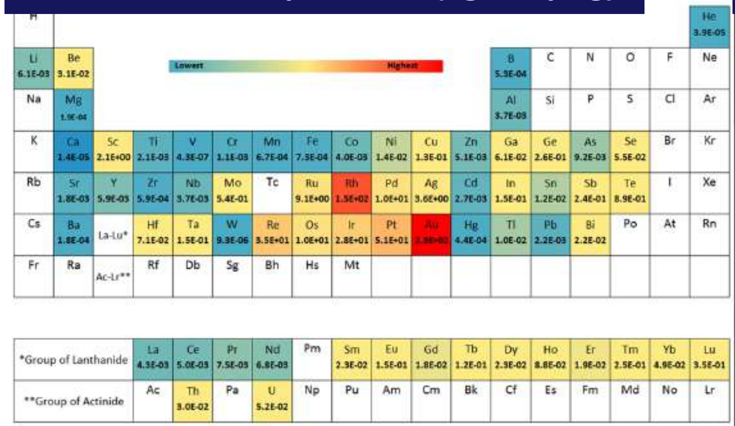
Cumulative energy demand (Mj-eq/kg)



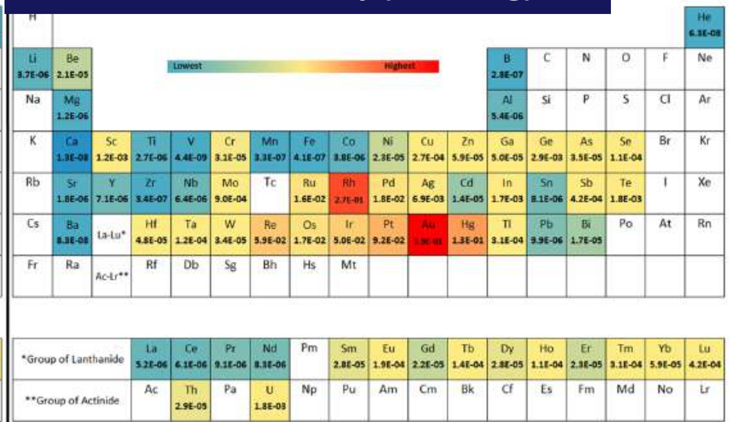
Terrestrial acidification (kg SO_2-eq/kg)



Freshwater Eutrophication (kg P-eq/kg)

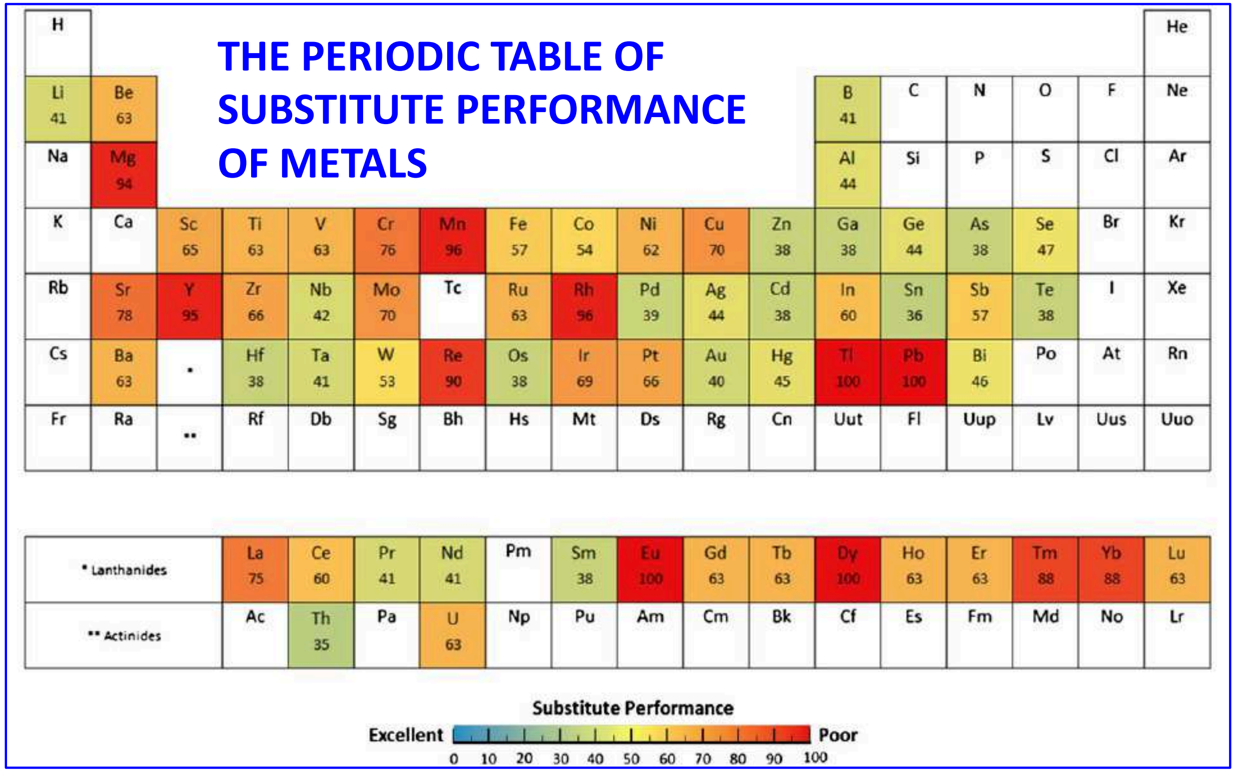


Overall Human Toxicity (CTUh/kg)



PLOS One **2014**, *9*, e101298

SOSTITUZIONE? SPESSO NON (ANCORA) POSSIBILE



Proc. Natl. Acad. Sci. USA **2015**, *112*, 6295

0 : esistono esempi di sostituti per TUTTI gli usi principali

100 : NO esempi di sostituti con performance adeguate per tutti gli usi principali

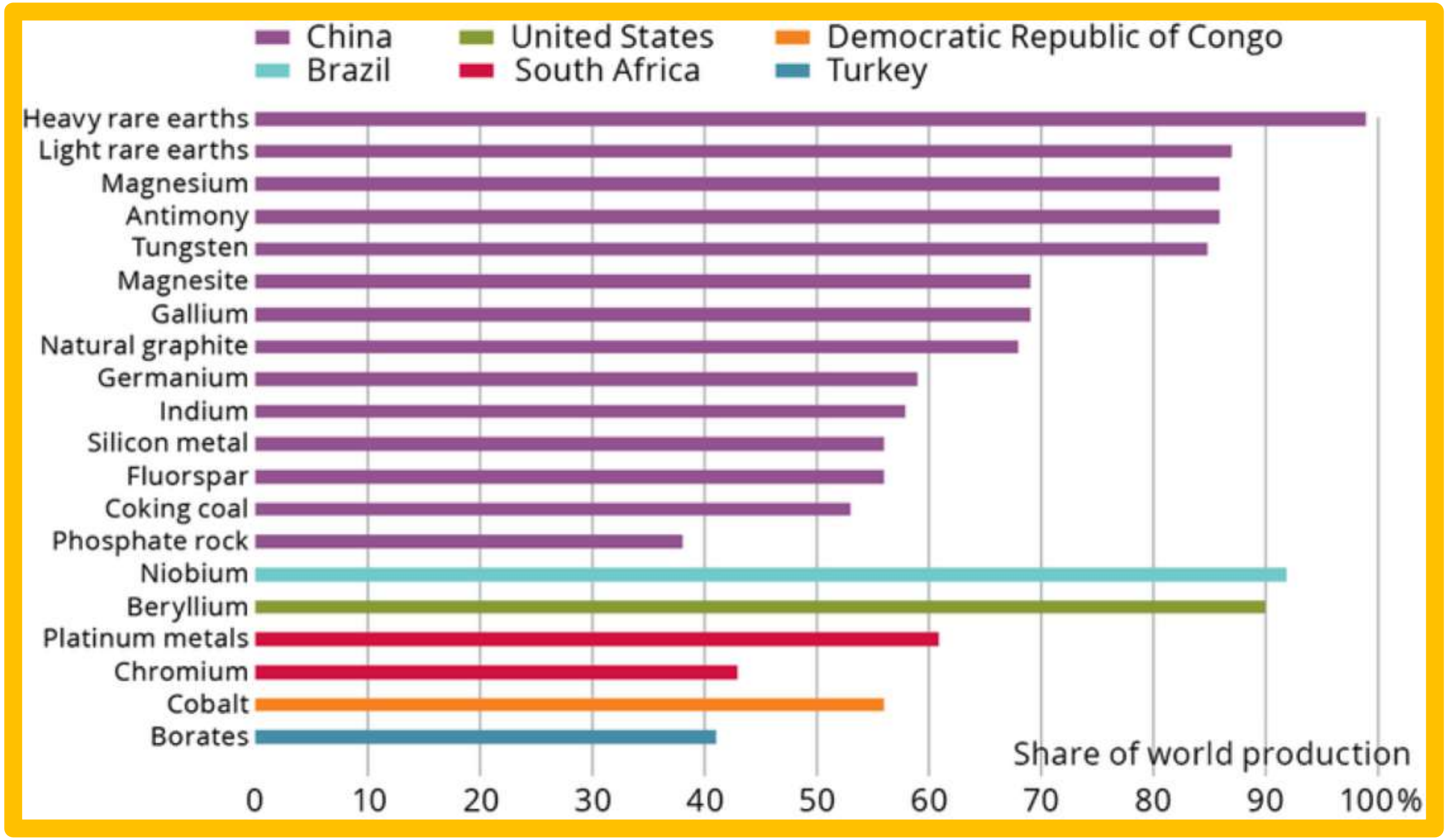
E L'EUROPA?

I 27 MATERIALI CRITICI PER L'ECONOMIA EU

2017 CRMs (27)			
Antimony	Fluorspar	LREEs	Phosphorus
Baryte	Gallium	Magnesium	Scandium
Beryllium	Germanium	Natural graphite	Silicon metal
Bismuth	Hafnium	Natural rubber	Tantalum
Borate	Helium	Niobium	Tungsten
Cobalt	HREEs	PGMs	Vanadium
Coking coal	Indium	Phosphate rock	

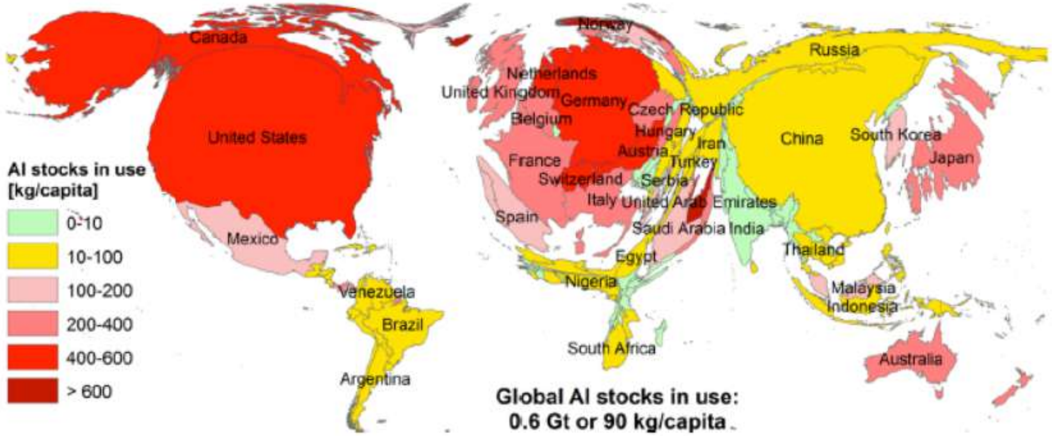
http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en

MATERIALI CLASSIFICATI COME CRITICI DALL'UNIONE EUROPEA: PERCENTUALE DI PRODUZIONE DA UNA SINGOLA NAZIONE



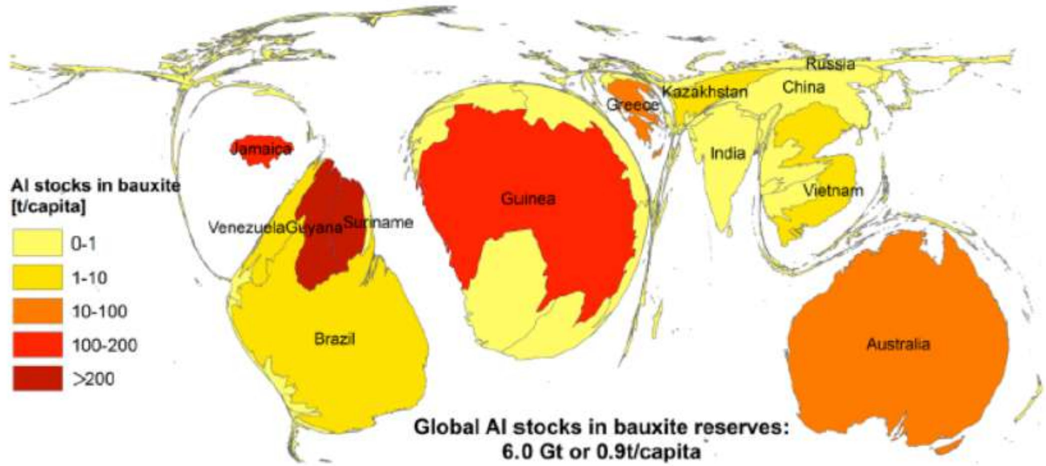
European Environment Agency, **2015**

Largo impiego, no stock: il caso dell'ALLUMINIO



IN USE

90 kg/capita

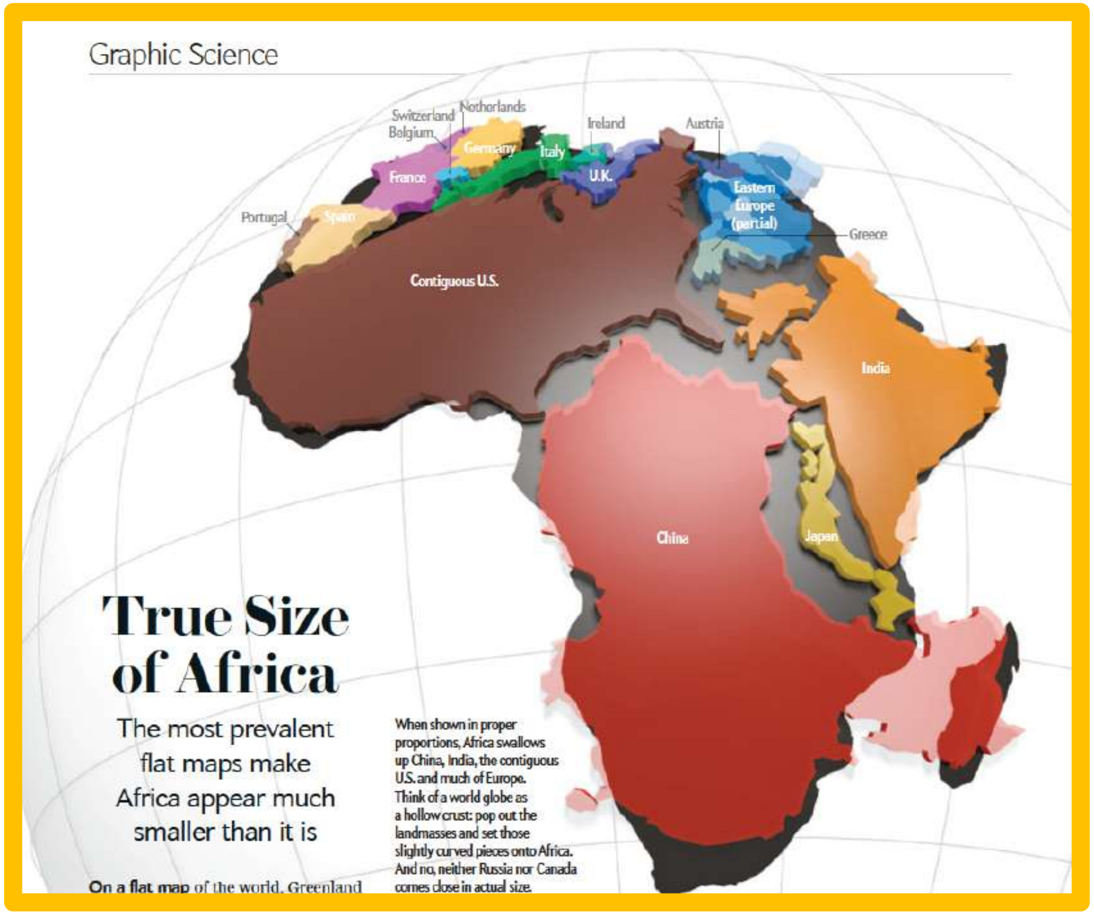


RESERVES IN BAUXITE

900 kg/capita

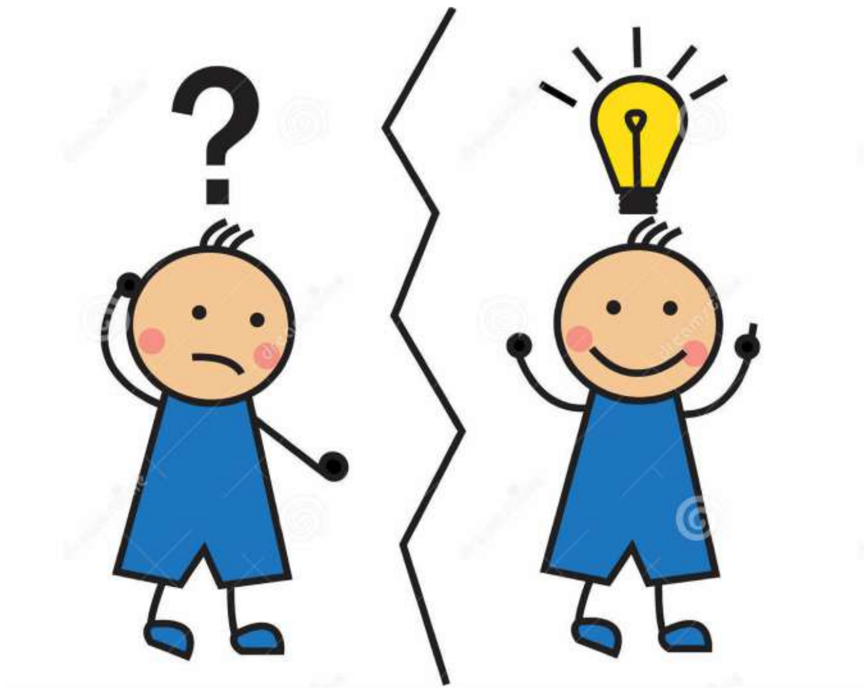
Environ. Sci. Technol. **2013**, *47*, 4882

AFRICA: IMMENSA E PIENA DI RISORSE



Sci. Am. **2015**, *July 2015*, 80

SOLUZIONI?



ASTEROIDI COME MINIERE?

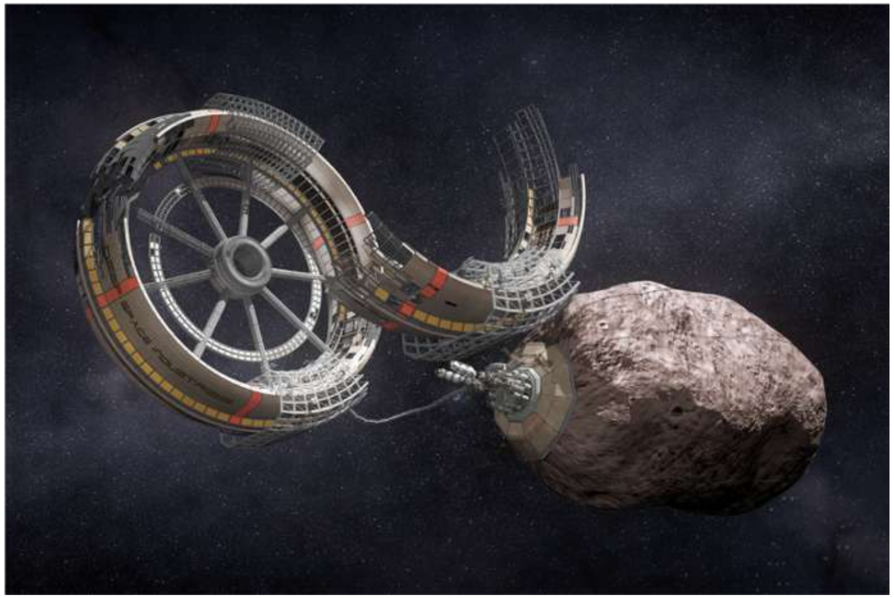


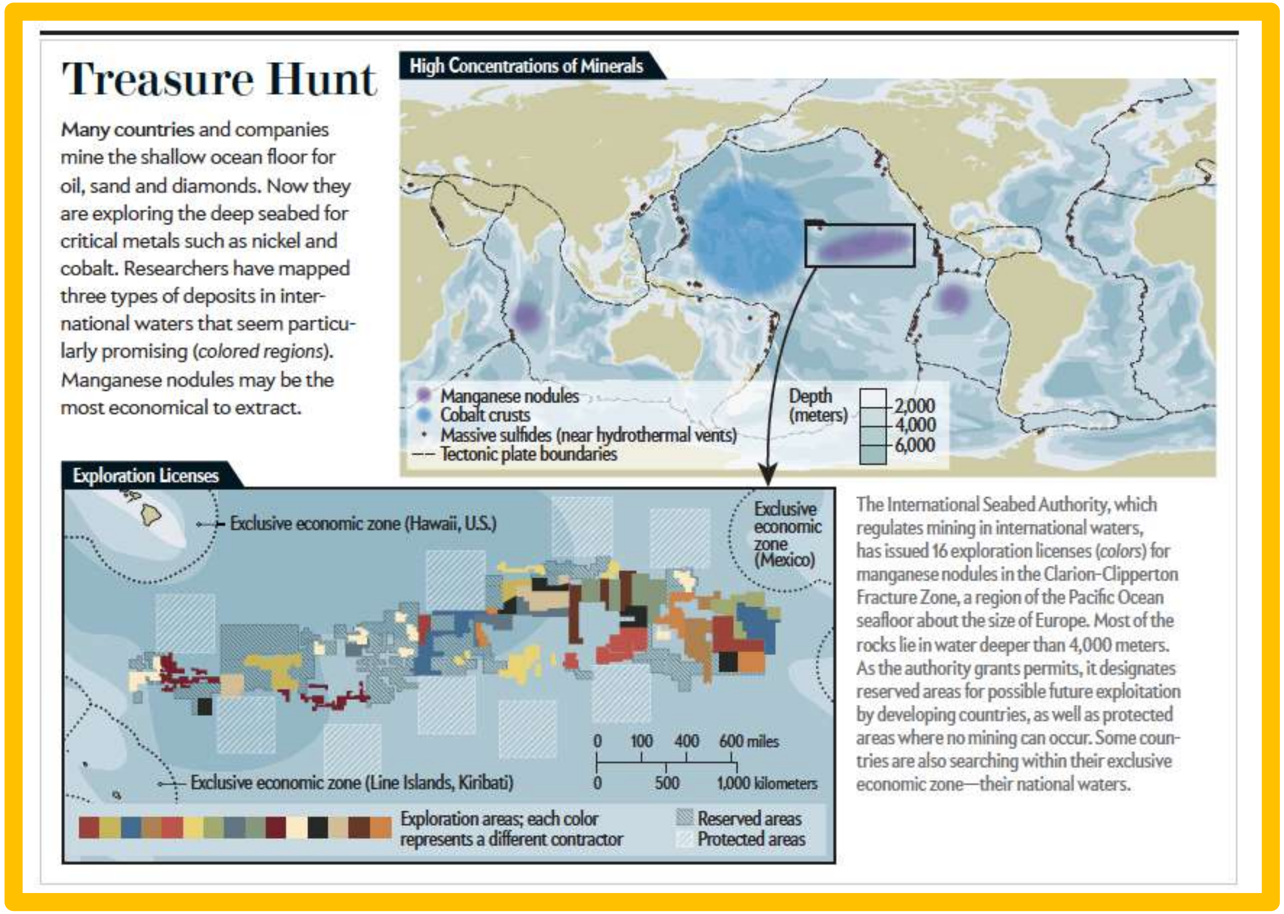
Photo Credit: National Geographic

CONCENTRAZIONE (ppb)

	Terra	Asteroidi
78 Pt Platinum 195.08	5	1400
77 Ir Iridium 192.22	1	760
46 Pd Palladium 106.42	15	870
79 Au Gold 196.967	4	215

<u>NON</u> è una opzione realistica!

MARE PROFONDO (Mn, Co)?



International Seabed Authority

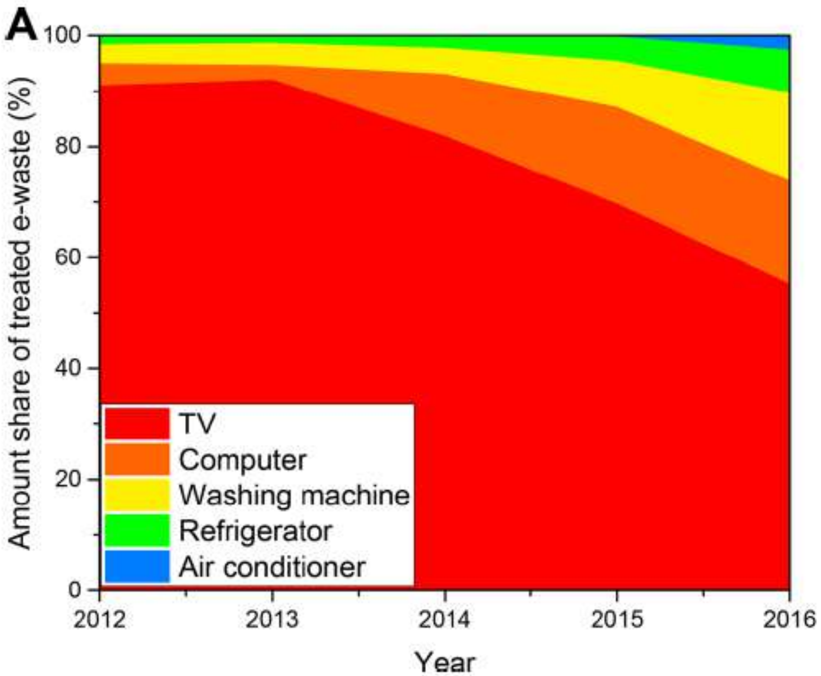
Opzione FUTURIBILE(?)

Sci. Am. **2018**, *318 (5)*, 72

MINIERE URBANE ("URBAN MINING")

Urban Mining of E-Waste is Becoming More Cost-Effective Than Virgin Mining

Xianlai Zeng,† John A. Mathews,*,‡ and Jinhui Li*,†



"In this work, we demonstrate utilizing real cost data from e-waste processors in China that **ingots of pure copper and gold could be recovered from e-waste streams at costs that are comparable to those encountered in virgin mining of ores**."

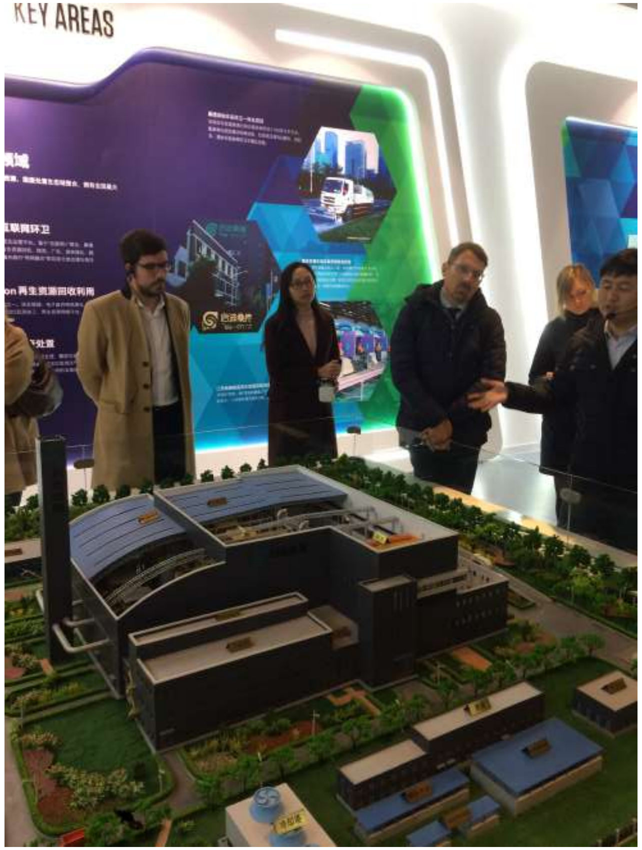
Environ. Sci. Technol. **2018**, *52*, 4835

RIFIUTI ELETTRONICI IN CINA

格林美
锰
Manganese
镍片
Nickel Plate
钴片
Cobalt Plate
氧化铈
氧化镧
Lanthanum Oxide
氧化钼
Molybdenum Oxide
Tantalum Oxi

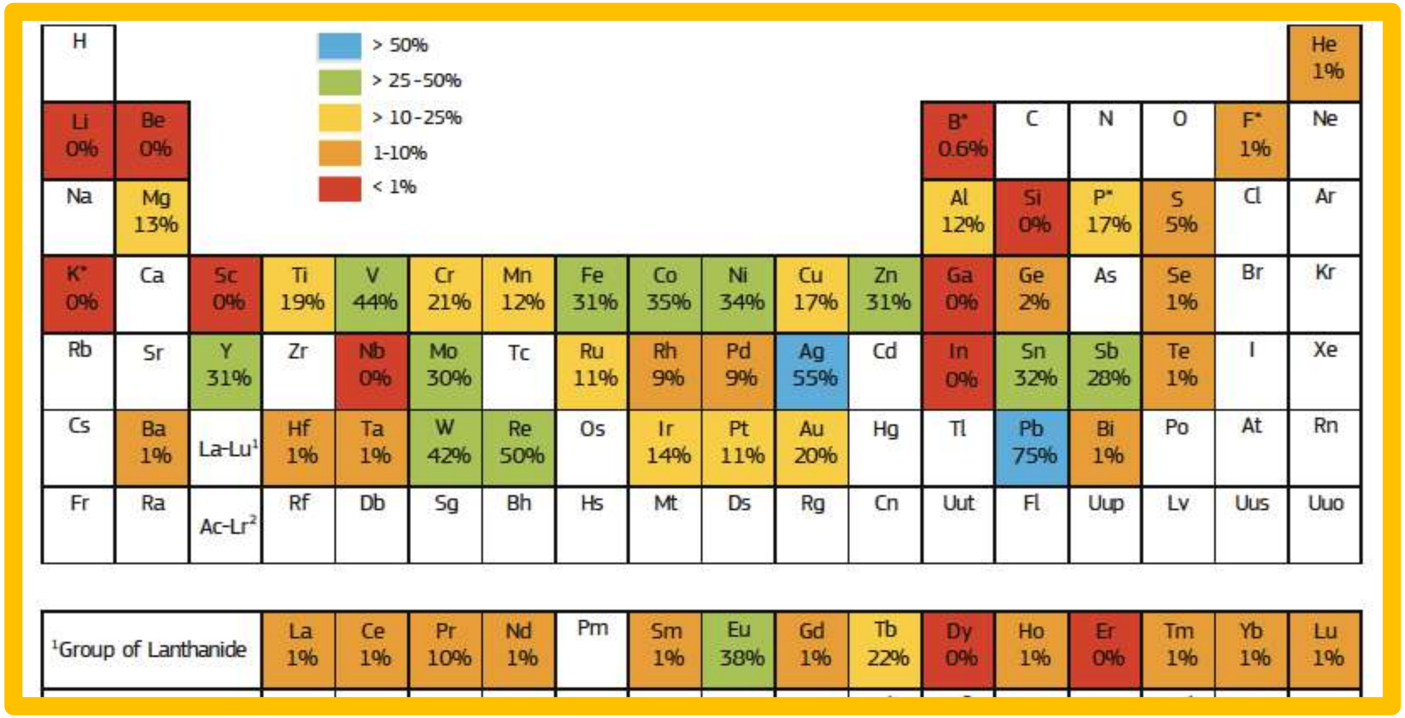
钯
Palladium
锗
Germanium
铟
Indium
银
Silver
金
Gold

SONO IMPIANTI VERI!



http://en.tusholdings.com

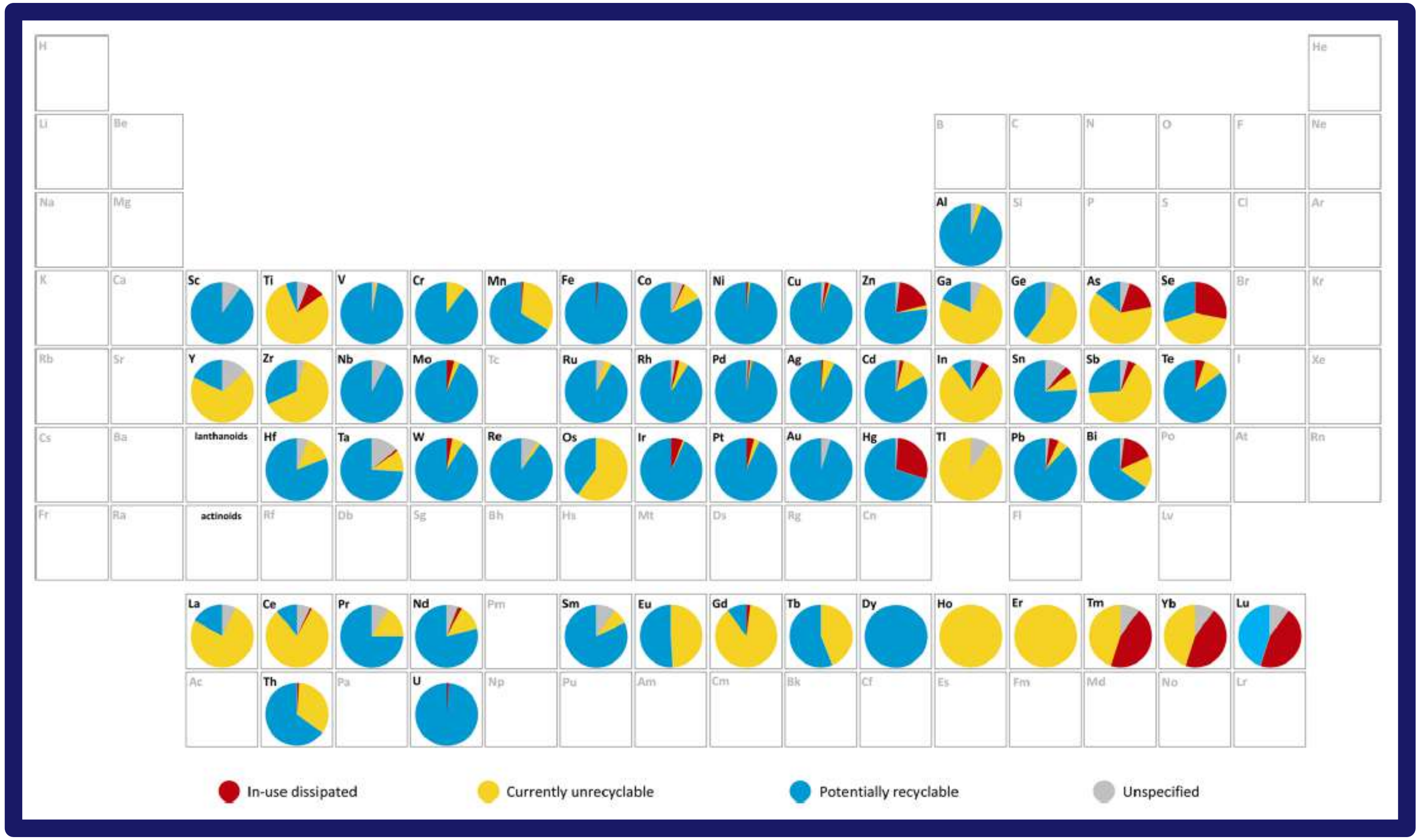
EU-28, TASSO DI RICICLO A FINE VITA



Raw Materials Scoreboard,
The European Commission, **2018**

Gli attuali tassi di riciclo sono TOTALMENTE insostenibili

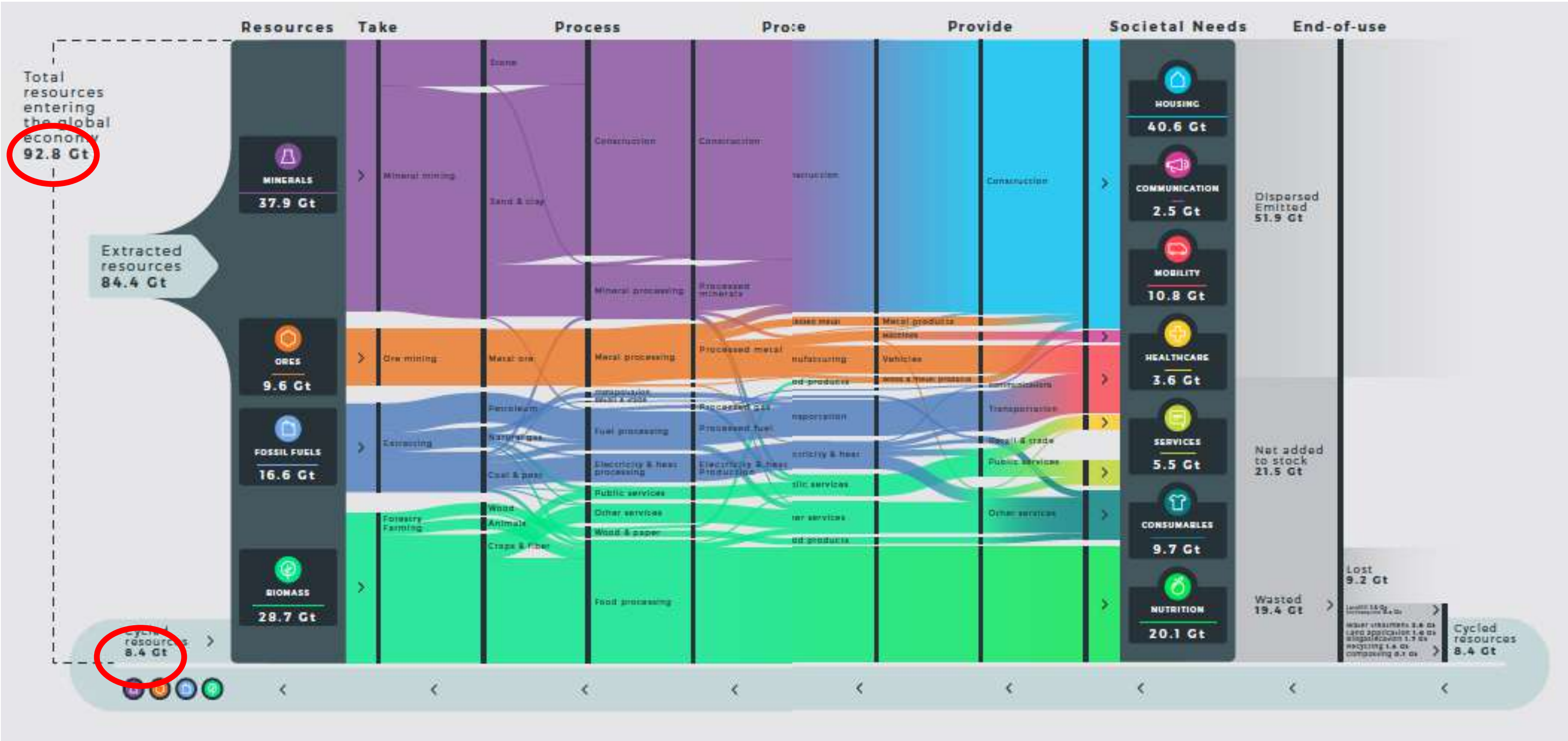
NB: IL RICICLO HA DEI LIMITI



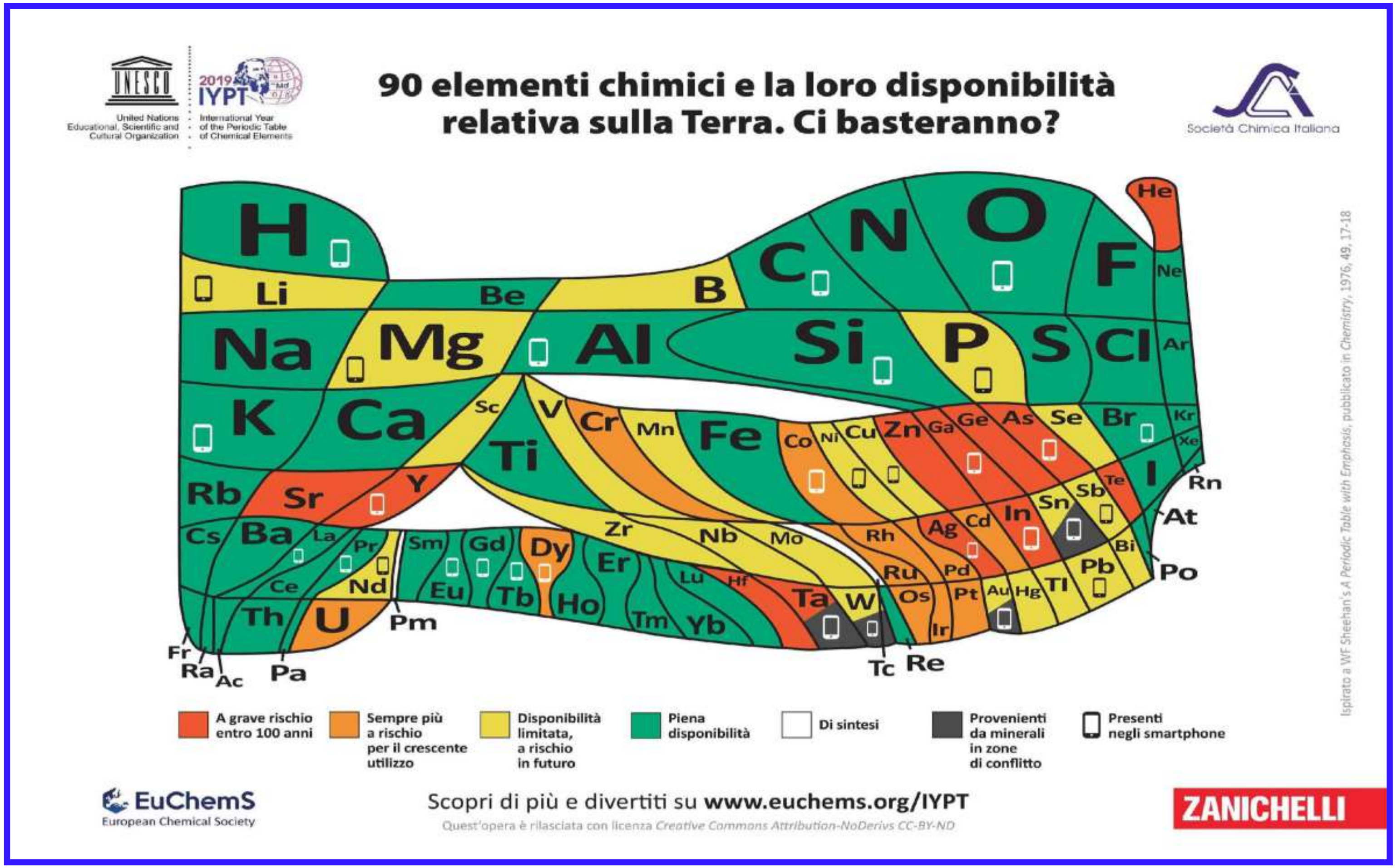
L. Ciacci et al. "Lost by Design", *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 9443

IMPORTANZA CRUCIALE DEL DESIGN DEGLI OGGETTI

L'ECONOMIA MONDIALE È CIRCOLARE AL 9%



The Circularity Report Gap, *The Platform for Accelerating the Circular Economy (PACE),* **2019**


UNESCO
United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
2019 IYPT
International Year of the Periodic Table of Chemical Elements
90 elementi chimici e la loro disponibilità relativa sulla Terra. Ci basteranno?
Società Chimica Italiana
A grave rischio entro 100 anni
Sempre più a rischio per il crescente utilizzo
Disponibilità limitata, a rischio in futuro
Piena disponibilità
Di sintesi
Provenienti da minerali in zone di conflitto
Presenti negli smartphone
Ispirato a WF Sheehan's A Periodic Table with Emphasis, pubblicato in Chemistry, 1976, 49, 17-18
EuChemS
European Chemical Society
Scopri di più e divertiti su www.euchems.org/IYPT
Quest'opera è rilasciata con licenza Creative Commons Attribution-NoDerivs CC-BY-ND
ZANICHELLI