



*«Il progetto LIFE BITMAPS per la gestione di sostanze pericolose esauste quale opportunità di sviluppo sinergico tra privato ed istituzioni»*

*Ida DE MICHELIS*

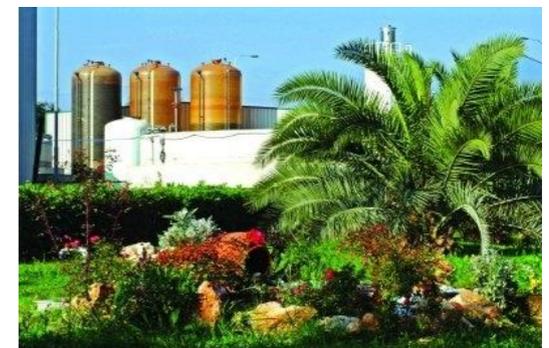
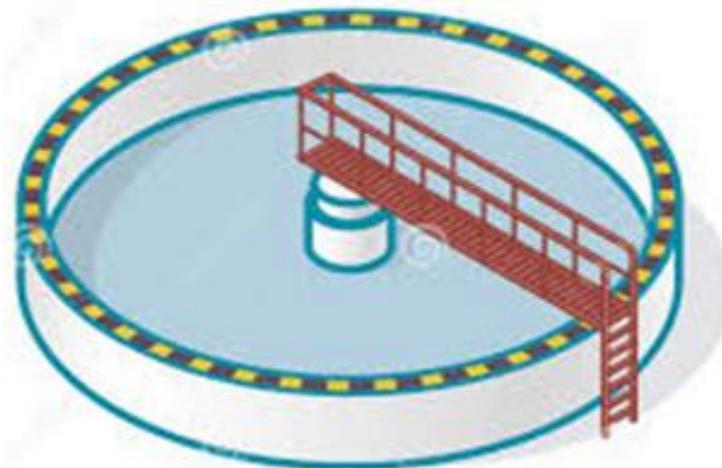
*Researcher of University of L'Aquila*

*This research was financially supported by the European Union within the "LIFE BITMAPS" Project LIFE15 ENV/IT/000332.*

**Roma 24 Luglio 2017**

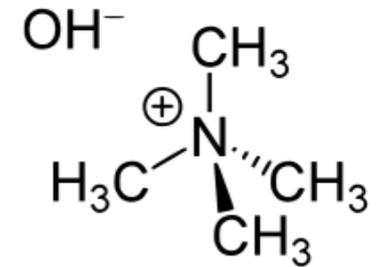
# GESTIONE POST-PROCESSO DI SOSTANZE PERICOLOSE

- ⦿ La **gestione operativa delle sostanze pericolose** impegna le aziende del settore E&S non solo nelle fasi **pre-processo** (trasporto, stoccaggio e distribuzione) e **processo** (impiego) ma anche in quelle di **post-processo** a causa dei reflui esausti che si generano.
- ⦿ L'obiettivo posto quotidianamente dalla corretta gestione di detti reflui, in base alla normativa di settore ed alle politiche di "social responsibility" particolarmente esigenti nel settore elettronico e dei semiconduttori, è quello di **preservare le varie matrici ambientali** in particolare l'aria, le acque, il suolo e sottosuolo.



# IL TMAH -Tetrametilammonio idrossido (1/2)

- Il TMAH è un **sale di ammonio quaternario** con formula molecolare:  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{OH}^-$ . Il TMAH ha numerose e svariate applicazioni in ambito industriale e di ricerca. Il TMAH è spesso disponibile in soluzione acquosa, in concentrazioni comprese tra il 2 ed il 25%. Tali soluzioni sono identificate dal **CAS# 75-59-2**.



- Applicazioni** - Il TMAH è una base forte impiegata nell'industria elettronica per la rimozione (etch) anisotropica del silicio. In fotolitografia viene anche usato come solvente di base per lo sviluppo del fotoresist e risulta inoltre particolarmente efficace nella rimozione del photoresist.
- Nell'industria elettronica, le soluzioni acquose contenenti TMAH rappresentano, dato il largo utilizzo di tale sostanza, una percentuale cospicua dei reflui esausti in forma liquida con **costi elevati e pericoli per l'ambiente** che debbono essere gestiti mediante trattamenti interni e l'avvio ad appositi impianti di smaltimento.



# IL TMAH -Tetrametilammonio idrossido (2/2)

⊙ **Tossicità e problematiche ambientali** . Il TMAH è un prodotto pericoloso per la salute la cui classificazione dal sito ECHA risulta :

H300 – Letale se ingerito (Tossicità acuta cat. 1) ;

H310 – Fatale per contatto con la pelle;

H314 – Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari;

H318 – Causa gravi lesioni oculari.

**H411 – Tossico per la vita acquatica (effetti di lungo termine Cat. 2)**



# L'OBIETTIVO FISSATO DALL' IST. SUP. SANITA` (1/2)



*Istituto Superiore di Sanità*

Per quanto riguarda l'ecotossicità acquatica della sostanza nel documento dell'OECD di febbraio 2012<sup>7</sup> si riporta che la sostanza tende ad adsorbirsi debolmente ai sedimenti, si degrada velocemente in acqua ed ha una scarsa capacità di bioaccumulo, il BCF (fattore di bioconcentrazione calcolato) è infatti di 3,16; tuttavia per quanto riguarda gli effetti ecotossicologici è necessario rilevare che l'EC<sub>50</sub> per gli invertebrati (*Ceriodaphnia dubia*) è di 1,3-3 mg/L, mentre il valore della NOEC (saggio di tipo cronico) per *Daphnia magna* è di 0,02 mg/L. Per le specie ittiche i saggi di tipo acuto e di tipo cronico riportano valori più elevati<sup>7</sup>.



I criteri per la derivazione degli standard di qualità ambientali della Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE prevedono l'applicazione di fattori di sicurezza da 10 (saggi cronici) a 1000 (saggi acuti); nel caso in questione si dovrebbe tenere in considerazione la NOEC effettuata su *Daphnia magna* ed applicare un fattore di sicurezza 10 derivando quindi un valore di 0,002 mg/L per la protezione dei corpi idrici.

Tenendo conto che i limiti allo scarico sono generalmente più alti dello standard di qualità ambientale e che per definirli occorrono informazioni relative alla portata massima allo scarico e la portata del fiume, si potrebbe applicare un fattore 100 allo standard di qualità ambientale e pervenire ad un valore finale di 0,2 mg/L per lo scarico nel corpo idrico e 0,4 mg/L in fognatura.



## L'OBIETTIVO FISSATO DALL' IST. SUP. SANITA` (2/2)

Sulla base di quanto sopra esposto, si ritiene che il limite provvisorio di 7mg/L adottato allo scarico per il TMAH per il tempo necessario alla realizzazione del piano di riduzione sia sufficientemente protettivo per la salute umana, ma non adeguato per la protezione degli ecosistemi acquatici tenendo conto dei criteri previsti dalla Direttiva Quadro Acque.

Di conseguenza si ritiene di adottare provvisoriamente tale limite, ma di prevedere una progressiva riduzione nel tempo, applicando le migliori tecnologie disponibili a costi sostenibili, fino a raggiungere valori limite allo scarico almeno di 0,2 mg/L nei corpi idrici e 0,4 mg/L in fognatura tali da poter raggiungere gli obiettivi ambientali previsti dalla Direttiva Quadro Acque. 

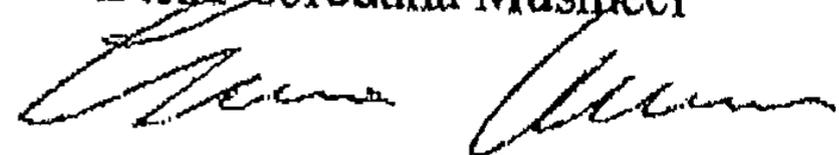
Fermo restando che potrà essere rivisto alla luce di nuove considerazioni tossicologiche ed ecotossicologiche.

Si resta a disposizione per ogni eventuale chiarimento e richiesta in merito.



*Istituto Superiore di Sanità*

Il Direttore del Dipartimento Ambiente  
e Connessa Prevenzione Primaria  
D.ssa Loredana Musmeci



## II PROGETTO LIFE BITMAPS



*“Pilot technology for aerobic **Biodegradation** of spent **TMAH Photoresist solution** in **Semiconductor industries**”*

I Partners:



Pilot technology for aerobic Biodegradation of spent TMAH Photoresist solution in Semiconductor industries



PROJECT CONSORTIUM PUBLICATIONS EVENTS RESULTS CONTACTS PARTNERS LOGIN



Pilot technology for aerobic Biodegradation of spent TMAH Photoresist solution in Semiconductor industries.

Il Sito:

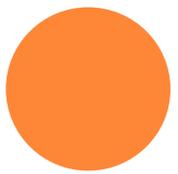
<http://www.lifebitmaps.eu/>



# IL PIANO DI LAVORO DEL PROGETTO

Action		2016				2017				2018				2019			
Action number	Name of the action	I	II	III	IV												
<b>A. Preparatory actions (if needed)</b>																	
A.1	Authorization request for the pilot plant and experimentation			■	■												
<b>B. Implementation actions (obligatory)</b>																	
B.1	Process analysis and design specifications			■	■												
B.2	Design and engineering of the pilot equipment				■	■											
B.3	Procurement, construction and commissioning					■	■	■									
B.4	Start-up and pilot equipment demonstration at industrial scale							■	■	■	■	■	■				
B.5	Activities to ensure replicability of results in the E&S sector									■	■	■	■				
<b>C. Monitoring of the impact of the project actions (obligatory)</b>																	
C.1	Environmental assessment of the project and of impact indicators						■	■	■	■	■	■	■				
C.2	Assesment of socio-economic impacts									■	■	■	■				
<b>D. Public awareness and dissemination of results (obligatory)</b>																	
D.1	Dissemination planning and execution			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■				
<b>E. Project management (obligatory)</b>																	
E.1	Project management by LFOUNDRY			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■				

<b>Total project budget:</b>	<b>1,676,923 Euro</b>
<b>Total eligible project budget:</b>	<b>1,672,923 Euro</b>
<b>EU financial contribution requested:</b>	<b>1,003,753 Euro</b>



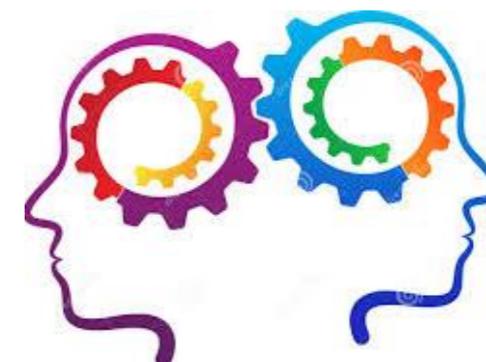
# GLI OBIETTIVI DI LIFE BITMAPS

- ◉ Progettazione, costruzione e validazione di un **impianto pilota** che dimostri, su scala industriale, la fattibilità del trattamento del refluo contenente TMAH e PR nonché di altri reflui generati dai processi delle industrie E&S
- ◉ Dimostrare, su scala industriale, la **biodegradazione del TMAH in biomassa** non tossica ed ammoniacale utilizzando specifici micro-organismi selezionati nella fase R&D del progetto.
- ◉ **Dimostrare la sostenibilità del processo** in termini di costi in prospettiva LCC (Life Cycle Cost), in riferimento al costo annuo operativo per lo smaltimento della soluzione concentrata di TMAH/PR
- ❖ Impostare un più efficace sistema di gestione delle acque dimostrando la possibilità di ridurre il consumo netto di acqua risparmiandone una quota dall'attuale processo di scambio ionico e valutare il **riutilizzo dell'acqua avviata all'impianto di trattamento** del sito industriale di semiconduttori partner del progetto.
- ❖ Promuovere il progetto attraverso attività mirate, mezzi di **disseminazione e networking**
- ❖ Costruire i presupposti per la **replicazione ed il trasferimento al settore E&S** dei risultati del progetto

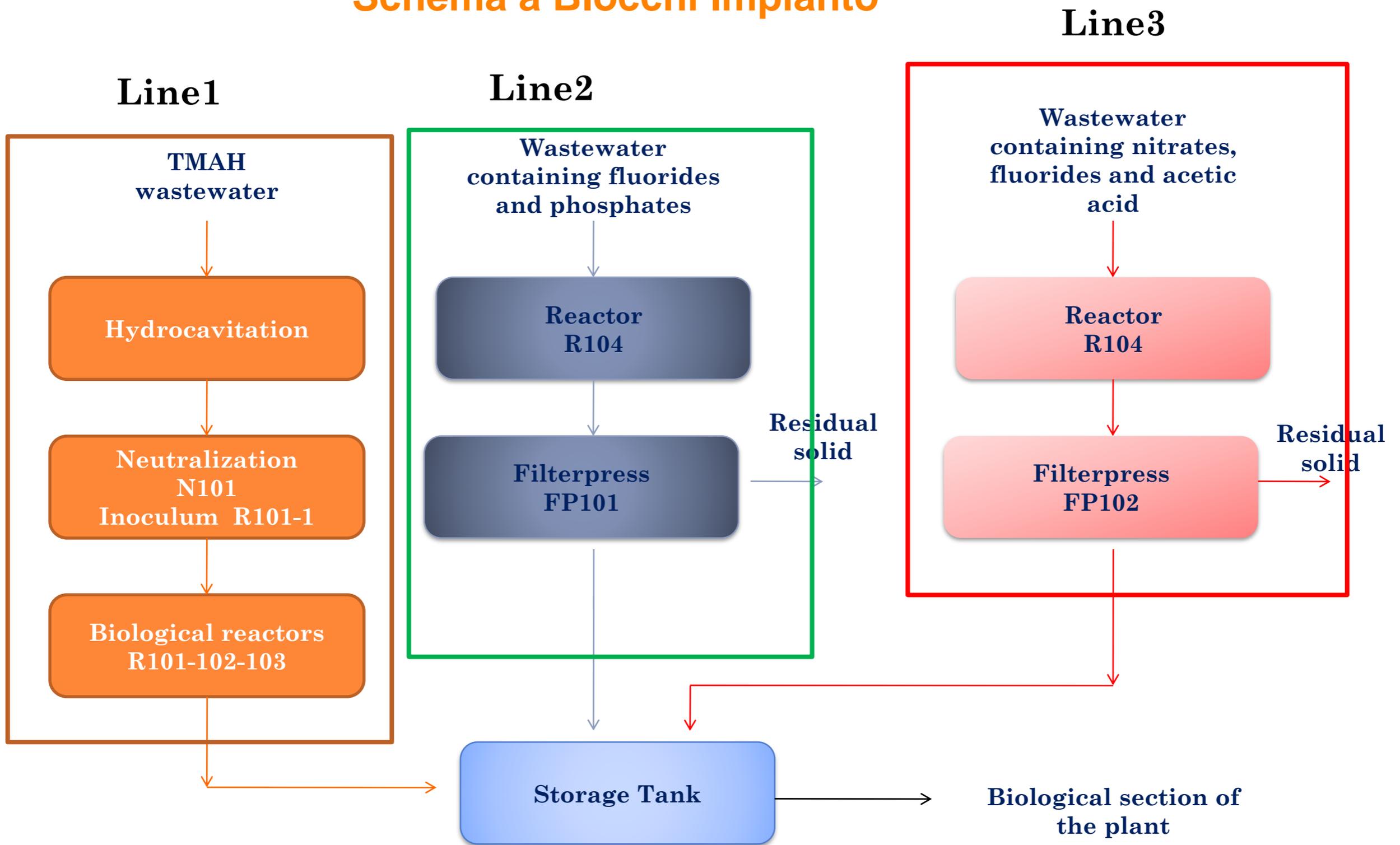


## I CONTRIBUTI ASPETTATI

- ◉ Contribuire al raggiungimento dello scopo fondamentale della Direttiva 2000/60/EG (Direttiva quadro sulle acque) che si propone di “raggiungere l’eliminazione di sostanze pericolose e raggiungere **concentrazioni in ambiente che siano prossime ai valori di fondo** per le sostanze che si trovano in natura”
- ◉ Dimostrare che il processo proposto può **sostituire le tecnologie che rappresentano lo stato dell’arte** per la rimozione del TMAH in quanto meno efficaci e richiedendo le stesse notevoli quantità di reagenti (BAT)
- ◉ Aiutare a colmare **le carenze nello scenario normativo** fornendo risultati tangibili a coloro che localmente ed a livello europeo emettono le policy ambientali al fine di predisporre una regolamentazione unitaria in merito alle emissioni di TMAH
- ◉ Aumentare la **consapevolezza tra le industrie Europee** del settore E&S in relazione alla problematica trattata veicolando gli investimenti industriali verso tecnologie eco-innovative e sicure.

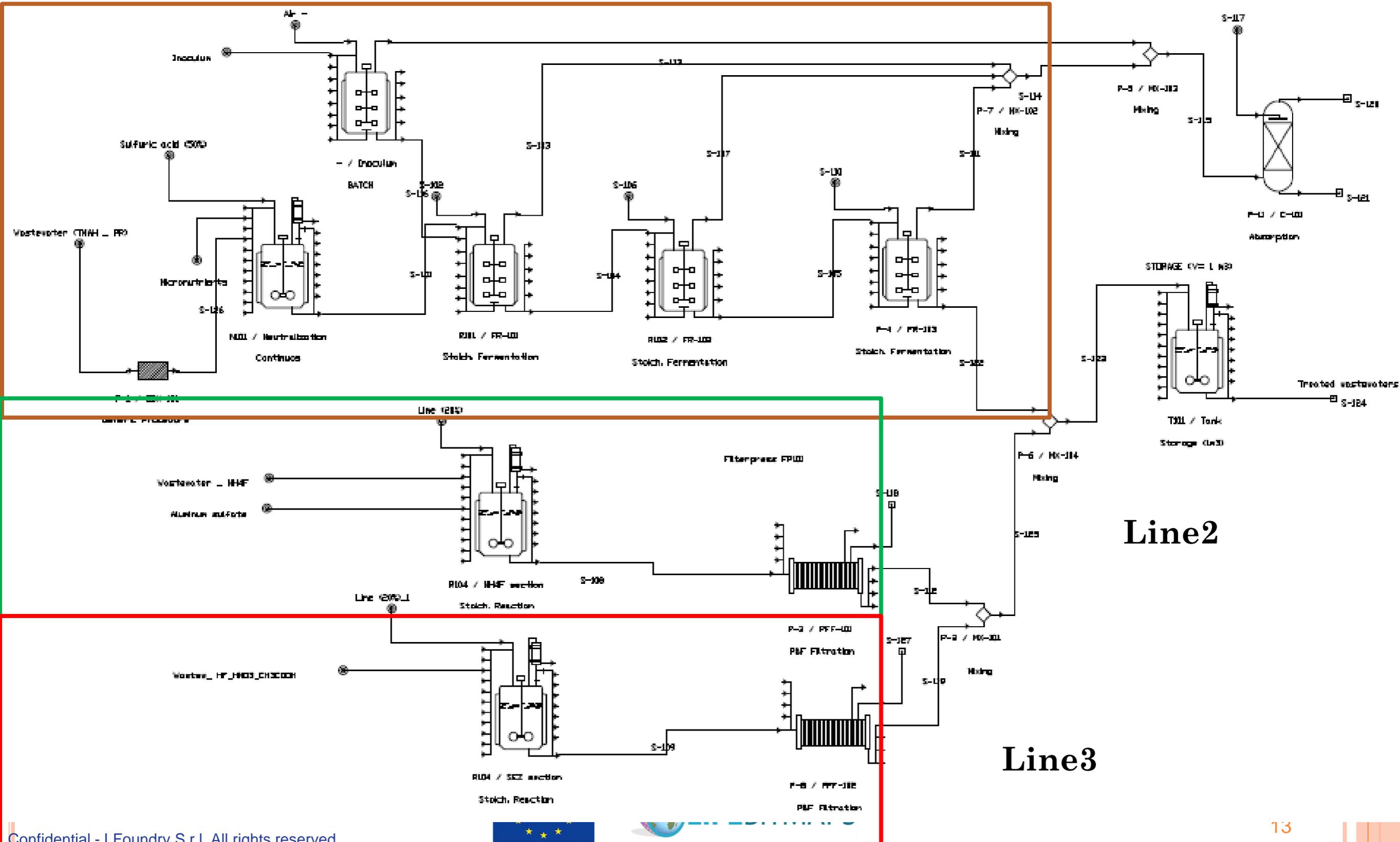


# Schema a Blocchi Impianto



# SCHEMA AL SIMULATORE

## Line1



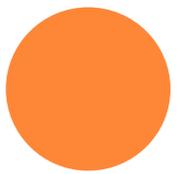
# INPUT SIMULATORE

Input - Wastewater	Unit
WastewaterTMAH Line 1	25 kg/h
Wastewater Line 2	60 kg/d
Wastewater Line 3	16 kg/d

Input – Reagents – Line 1	kg/h
Sulfuric acid for neutralization	0.1

Input – Reagents - Line 2	kg/d
Lime solution	21.84
Aluminum sulfate	2.4

Input – Reagents - Line 3	kg/d
Lime solution	9.29



# OUTPUT SIMULATORE

<b>Output –Line 1</b>	<b>kg/h</b>
<b>Treated wastewater</b>	<b>27</b>

<b>Output– Line 2</b>	<b>kg/d</b>
<b>Treated wastewater</b>	<b>75</b>
<b>Residual solid</b>	<b>9</b>

<b>Output – Line 3</b>	<b>kg/d</b>
<b>Treated wastewater</b>	<b>24.6</b>
<b>Residual solid</b>	<b>1.28</b>



# Removal Yields

## Line 1

Removal yield of TMAH

1. 52% R101
2. 75% R02
3. 83% R103

Total yield: 98%

## Line 2

Reaction yields for the removal of the impurities ~100%

## Line 3

Reaction yields for the removal of the impurities ~100%



# Thank You

