

**PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-2021 DELLA RICERCA DI SISTEMA
ELETTRICO NAZIONALE**

**Presentazione dei progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26
gennaio 2000**

1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36 mesi

ENTI	
Affidatario	Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile
Cobeneficiario 1	Alma Mater Studiorum – Università di Bologna
Cobeneficiario 2	Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali
Cobeneficiario 3	Università degli Studi di Napoli Federico II
Cobeneficiario 4	Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
Cobeneficiario 5	Università degli Studi di Salerno
Cobeneficiario 6	Università del Salento

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Dati generali	pag. 1 / 1
-------------------------------	---	---------------	------------

DATI GENERALI DEL PROGETTO

Titolo del progetto: **1.3 Materiali di frontiera per usi energetici**

Durata in mesi: **36**

ENTI

Nome dell' Affidatario: ENEA - Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Nome del Cobeneficiario (1): UNIBO - Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

Nome del Cobeneficiario (2): INSTM - Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali

Nome del Cobeneficiario (3): UNINA - Università degli Studi di Napoli Federico II

Nome del Cobeneficiario (4): UNIROMA1 - Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

Nome del Cobeneficiario (5): UNISA - Università degli Studi di Salerno

Nome del Cobeneficiario (6): Uni-Salent - Università del Salento

COSTO

Costo complessivo del progetto: **€ 3.379.548,35**

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 1 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

DESCRIZIONE DEL PROGETTO

Abstract del progetto

(in lingua italiana)

Nell'ambito dell'obiettivo generale 1, Tecnologie: presidiare e sviluppare tecnologie di prodotto e di processo essenziali per la transizione energetica, del Piano Triennale 2019-2021 della Ricerca di Sistema elettrico nazionale (RdS), il Progetto "Materiali di Frontiera per usi energetici" prevede da una parte lo studio di materiali innovativi e l'implementazione di processi di produzione di materiali, termo e piroelettrici e per l'additive manufacturing, e dall'altra la realizzazione di dimostratori a partire da questi materiali.

I processi industriali portano ad una dispersione nell'ambiente di quantità elevate di energia termica in forma di flussi caldi in fase generalmente gassosa e liquida. Nel 2018 è stata stimata una quantità di calore disperso, a temperature medio-basse, in maggior parte sotto i 200°C, esclusi i processi di produzione dell'acciaio, pari a 300TWh anno, solamente per i paesi della comunità europea. La possibilità di valorizzare queste forme energetiche (che sono disperse in quantità rilevante e risultano di particolare interesse per i settori industriali dell'agroalimentare, tessile, industria cartiera, ecc.) pone una sfida per la ricerca, che potrebbe essere superata mediante lo sviluppo di materiali di tipo termo e piroelettrici sia bulk che in film sottile per la realizzazione di generatori. In particolare, materiali termoelettrici di tipo bulk sono già utilizzati sia in campo aerospaziale, come generatori termoelettrici a radioisotopi, che in applicazioni militari e sono in commercio come celle Peltier. Una applicazione su vasta scala come TEG richiede la realizzazione di componenti a base di materiali efficienti con tecniche di produzione a basso costo.

Le attività previste nel WP1 saranno focalizzate allo studio di materiali bulk e in film sottili con buone caratteristiche funzionali e basso impatto ambientale, mediante processi economici e dal forte carattere di scalabilità industriale. Nel WP2 verranno invece progettati, testati e validati, sulla scala di laboratorio, moduli termoelettrici e piroelettrici esplorativi, a stato solido. Nel caso particolare dei materiali termoelettrici saranno studiate le interconnessioni tra i materiali attivi e testate differenti geometrie circuitali ed architetture per la realizzazione di dispositivi proof of concept.

Il progetto prevede inoltre lo sviluppo di materiali innovativi per l'additive manufacturing e di dimostratori realizzati mediante stampa 3D. Queste tecnologie, basate su un approccio appunto additivo (bottom-up, layer by layer) rispetto a quelle sottrattive (taglio e asportazione) e di fonderia, presentano enormi potenzialità in termini di: capacità di ottenere geometrie complesse; realizzazione di componenti alleggeriti; riduzione del numero di componenti da assemblare; potenziale riduzione dei consumi per la produzione; riduzione della quantità di materiale di scarto; realizzazione di componenti on-demand e ottimizzazione della logistica dei siti di stoccaggio dei prodotti. Tali caratteristiche hanno potenziali effetti, anche indiretti, sull'energia complessiva necessaria allo sviluppo di un prodotto/componente. Mentre sono evidenti gli effetti dirompenti nel sistema produttivo di queste tecnologie il risvolto della medaglia mostra alcuni aspetti critici che dovranno essere superati nel prossimo futuro: nuovi materiali disponibili e ottimizzati per i processi di stampa 3D. In quest'ottica il WP3 prevede l'implementazione di processi di produzione di materiali innovativi e di frontiera da impiegare nelle tecniche AM in processi di stampa di tipo ADAM/BMD, LDM, e a letto di polvere o a deposizione diretta d'energia. Nel WP4 i materiali ottimizzati nel WP3, e materiali commerciali, verranno utilizzati per la realizzazione di dimostratori che trovano applicazione nel miglioramento di efficienza in processi energetici.

Abstract del progetto

(in lingua inglese)

Within the framework of the general objective 1, Technologies: monitoring and developing the product and process technologies, essential for the energy transition, of the 2019-2021 Three-Year Plan of the National Electricity System (RdS), the project "Frontier materials for energetic applications", provides on one side the study of innovative materials and the implementation of materials production processes for materials as thermo and pyroelectric and for additive manufacturing, and on the other hand the realization of demonstrators starting from these materials.

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 2 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

Industrial processes lead to a dispersion in the environment of high amounts of thermal energy in the form of hot flows generally in the gaseous and liquid form. Considering only the countries of the European community, in 2018, a quantity of waste heat, at medium-low temperatures, mostly below 200°C, excluding steel production processes, has been estimated equal to 300TWh per year. The possibility of exploit these energy forms (which are dispersed in significant quantities and are particularly interesting for the industrial sectors of agri-food, textiles, paper industry, etc.) represents a challenge for the research that could be overcome through the development of materials thermo and pyroelectric as bulk and thin films for the production of generators. In particular, thermoelectric materials in bulk form are already used both in the aerospace field, as radioisotope thermoelectric generators (TEG), and in military applications and are on the market as Peltier cells. A large-scale application such as TEG requires the construction of components based on efficient materials with low-cost production processes.

The activities foreseen in WP1 will be focused on the study bulk and thin film materials with good functional characteristics and low environmental impact, through low-cost processes and with strong industrial scalability. In WP2, exploratory thermoelectric and pyroelectric modules, at the solid state, will be designed, tested and validated on the laboratory scale. In the case of thermoelectric materials, interconnections between active materials will be studied and different circuit geometries and architectures for the realization of proof of concept devices will be tested.

The project also considers the development of innovative materials for additive manufacturing and 3D printed demonstrators. These technologies, based on an additive approach (bottom-up, layer by layer), respect to those based on subtractive approach (cutting and removing) based on foundry technologies, have enormous potential in terms of: ability to obtain complex geometries; realization of lightweight components; reduction of the number of components to be assembled; potential consuming decrease for production; waste material reduction; on demand components realization and optimization of the logistics of product storage sites. These characteristics have potential effects, even indirectly, on the overall energy needed to develop a product/component. While the disruptive effects in the production system of these technologies are evident, the side of the medal shows some critical aspects that will have to be overcome in the near future: the availability of new materials, optimized for 3D printing processes. In this scenario, WP3 considers the implementation of innovative and frontier materials production processes to be used in AM technologies as ADAM/BMD, LDM, and powder bed or direct energy deposition printing processes. In WP4 the materials optimized in WP3, and commercial materials, will be used for the realization of demonstrators that could find an application in increasing the efficiency in energy processes.

Attività svolte nel triennio precedente

Il tema 1.3 “Materiali di frontiera per usi energetici” è un tema nuovo all’interno della Ricerca di Sistema Elettrico. Nelle annualità precedenti dell’accordo di programma non sono state condotte ricerche analoghe alle attività presentate nel piano triennale 2019-2021. L’ENEA ha però partecipato ad attività sia riguardanti i materiali termo e piroelettrici che i materiali per l’additive manufacturing. Vale la pena citare sia la partecipazione di ENEA a progetti nazionali ed europei su queste tematiche che la partecipazione all’Associazione Italiana di Termoelettricità. Si possono citare inoltre: la partecipazione di ENEA a diversi progetti nazionali quali i progetti Close, ZERO e TEDAT sui materiali funzionali e strutturali per applicazioni energetiche; la partecipazione al progetto NANOPYROMAT (H2020, Marie Skłodowska-Curie) focalizzato sulla preparazione di nanomateriali ceramici, in particolare ZnS, per applicazione nel campo del recupero del calore (“energy harvesting”); la partecipazione di ENEA a progetti nel campo dei materiali per l’additive manufacturing: 3DMPWIRE, per lo sviluppo della tecnologia 3DMP®, basata sul “Wire Arc Additive Manufacturing”, sviluppata dall’azienda Gefertec, per la deposizione di strati protettivi a base rame; RIMMEL, per lo studio di rivestimenti funzionali realizzati mediante AM; MAIA progetto della Regione Lazio per la realizzazione di una infrastruttura aperta focalizzata su: sviluppo di materiali e tecnologie per l’AM, realizzazione di componenti mediante tecnologie EBM, ADAM/BDM, trattamenti HIP (“Hot Isostatic Press”) post-stampa, caratterizzazione mediante metodi microstrutturali e non distruttivi; AMICO sull’utilizzo di processi additivi per la realizzazione di componenti in materiali compositi; SIADD sulla sostenibilità di processi di AM di materiali metallici, compositi e multi-materiale.

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 3 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

Inquadramento del Progetto nello stato dell'arte

Stato dell'arte nazionale e internazionale relativamente alle attività previste dalla proposta di progetto

In Europa circa il 60% dell'energia termica generata in processi industriali è dispersa nell'ambiente in forma di flussi a bassa temperatura (<200°C) [1]. Recuperare e valorizzare tale componente è un'enorme opportunità ai fini energetici, ambientali ed economici. I continui sviluppi tecnologici hanno determinato uno scenario particolarmente attrattivo per l'"energy harvesting" da materiali termo e piroelettrici basato su dispositivi con una potenza in uscita crescente e in combinazione con lo sviluppo di dispositivi elettronici meno energivori [2-5]. Nel panorama internazionale l'Italia appare arretrata ed è necessario colmare il divario su comprensione dei meccanismi e realizzazione di dimostratori e dispositivi.

Nel caso dei materiali termoelettrici, la realizzazione di un TEG prevede diverse fasi: 1) sviluppo ed ottimizzazione di materiali e relative tecniche di produzione [6-7]; 2) analisi e studio di coppie di materiali complementari di tipo semiconduttore ottimizzati per proprietà termoelettriche e layout geometrico [8]; 3) selezione di uno o più metalli di interconnessione in serie fra leg semiconduttori e complementari ed ottimizzazione dei contatti metallo-semiconduttore [3]; 4) sviluppo, test e validazione di architetture di interconnessione adatti alla potenza in uscita richiesta [3]. Infine l'immissione sul mercato a costi competitivi richiede anche lo sviluppo di tecniche scalabili ed a basso costo [9-10], quali ad esempio le tecniche di stampa [11-12].

L'attuale ricerca studia un'ampia varietà di materiali che soddisfano esigenze differenti a seconda dell'ambito applicativo. Ad esempio i materiali inorganici hanno migliori figure di merito ZT e ottima stabilità in aria [13] mentre gli organici, sono facili da sintetizzare su larga scala con elevato controllo della struttura elettronica [14], possono essere caricati con nanoparticelle inorganiche o derivati carboniosi (composti ibridi) [15-18] e processati con tecniche a basso costo.

Per i materiali piroelettrici, l'attività scientifica è ancora allo stato embrionale e, sebbene siano stati depositati alcuni brevetti [19-22], i dispositivi sono ancora in fase di studio [23-24, 5]. In questo complesso contesto è opportuno sviluppare materiali caratterizzati da sostenibilità in termini di approvvigionamento ed impatto ambientale nel rispetto delle recenti direttive europee. L'obiettivo principale delle attività proposte in WP1-2 sarà lo sviluppo di materiali attivi e parallelamente la realizzazione con tecniche di formatura ed interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici (WP2) utilizzando materiali attivi di prova non necessariamente coincidenti con quelli studiati ed ottimizzati in WP1.

Il mercato dell'AM è stimato in 20 miliardi di USD nel 2020, con impatto su elettronica (22%), veicoli a motore (19%), settore medico e dentale (16%) e macchine industriali (13%), con il settore aerospazio che accumula il 10% dei ricavi. Non a caso l'AM viene considerata come la terza rivoluzione industriale [25]. Le prime tecnologie risalgono alla fine degli anni 80 [26,27] con l'utilizzo del laser per l'indurimento di resine. Attualmente i principali settori dove queste vengono impiegate sono quello aerospaziale, della produzione di energia, il settore dei trasporti, in particolare automobilistico e il settore biomedicale [28,29]. Le tecnologie additive possono essere applicate in qualunque settore produttivo si presenti la necessità di realizzare lotti medio-piccoli, di prodotti personalizzati, senza l'utilizzo di stampi. Anche se la stampa 3D ricopre attualmente un ruolo importante soprattutto nella prototipazione e nella realizzazione di "proof of concept", il mercato dei prodotti realizzati mediante AM è cresciuto di quasi 6 volte tra il 2000 e il 2017 [30] e nell'ultimo anno la produzione mediante 3D printing è cresciuta del 10% [31]. I processi AM rispetto ai processi sottrattivi potranno portare benefici in termini di risparmio di energia e di riduzione delle emissioni [32-35]. L'approccio AM permette di semplificare processi altamente energivori quali quelli di fonderia, fusione e colata, fucinatura e lavorazioni meccaniche e di ridurre i consumi di materiale [36-42]. Essendo i processi di stampa più di 20, diverse tipologie di materiali possono essere stampati: polimeri, ceramici, metalli e i loro compositi. I materiali sono in forma di resine liquide fotoindurenti, filamenti o polveri di materiali termoplastici, polimeri termoidurenti e cere, sospensioni di materiali ceramici in polimeri, polveri di leghe metalliche e filamenti o bacchette caricati con materiali ceramici o metallici. Il campo di ricerca sui materiali per le tecnologie additive è quindi estremamente vasto e sono ampi i margini di sviluppo di nuove formulazioni per i diversi processi e per allargare i campi applicativi di questa tecnologia.

A livello internazionale diverse importanti aziende sono impegnate sia sull'implementazione di macchine per l'AM (GE, EOS, DMGMori, Desktop Metal, etc.) che sullo sviluppo di materiali (Oerlikon, Kymera Int., Hana AMT etc.). In Italia esistono importanti realtà nei campi della produzione di sistemi per la stampa 3D (Prima

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 4 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

Industrie, WASP, DWS, SISMA, Roboze), della produzione di polveri, soprattutto mediante gas atomization (CSM, Numanova, Progol3D, Legor) e dei servizi (Beam-IT e Zare).

In questo contesto il progetto prevede di sviluppare materiali sia per tecnologie più innovative, quali quelle di tipo ADAM/BMD, sia per le tecnologie già presenti sul mercato, quali quelle basati su sistemi a fascio elettronico (EBM) o laser (SLS) e quelle a deposizione diretta (DED), e sistemi di deposizione di paste, anche ceramiche (LDM), ma per le quali il numero di materiali a disposizione è limitato (WP3). Inoltre è prevista la progettazione e la realizzare di dimostratori che possano mostrare le potenzialità delle tecnologie additive per l'efficientamento di processi nel campo energetico (WP4).

Obiettivi scientifici e tecnologici e progressi attesi rispetto allo stato dell'arte

L'obiettivo del WP1 è aumentare la comprensione dei fattori determinanti le performances dei materiali termoelettrici e piroelettrici con proprietà funzionali a temperature inferiori ai 200°C. Gli attuali processi di produzione richiedono l'uso sia di materie prime dall'elevato impatto ambientale, in termini di tossicità e sostenibilità, sia di macchinari costosi ed altamente energivori. L'attività del WP1 permetterà sia la progettazione di impianti pilota per la co-precipitazione di nanopolveri piroelettriche sia lo sviluppo e la validazione di approcci tecnologici, quali RF magnetron sputtering, evaporazione termica e sintesi assistite da reattore a microonde, promettenti in termini di scalabilità industriale e di riduzione dei consumi energetici grazie anche a ridotti tempi di reazione e elevato controllo composizionale. Inoltre particolare attenzione verrà posta all'utilizzo di materie prime critiche e con un basso impatto ambientale durante tutto il ciclo di produzione, uso e riciclo.

Il principale obiettivo scientifico del WP2 è rappresentato dalla progettazione sviluppo e testing di moduli termoelettrici e piroelettrici, a stato solido, e la loro validazione su scala di laboratorio.

Nell'ambito della tecnologia termoelettrica basata su materiali nanostrutturati e/o a film sottile il progetto si propone di allineare le conoscenze interne con il contesto internazionale. L'attività richiederà la realizzazione dei materiali attivi in forma di multistrati e di sagome prodotte per litografia o altre tecniche di sagomatura a film sottile, per la realizzazione di microgeneratori elementari da accoppiare in serie o parallelo per realizzare generatori nell'intervallo delle basse temperature con prestazioni confrontabili con quello dello stato dell'arte. L'attività di ricerca sui piroelettrici prevede da una parte la realizzazione di prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici partendo dalle nanopolveri di wurtzite, e dall'altra di esplorare le potenzialità dell'uso delle tecniche di stampa per la possibile deposizione diretta di film e dispositivi piroelettrici su larga scala e basso costo.

L'obiettivo del WP3 è quello di progettare materiali innovativi per le tecnologie additive che potranno essere impiegati all'interno di diversi settori tecnologici di interesse del sistema elettrico anche con lo scopo di rendere i processi eco-sostenibili per l'ambiente e per l'uomo. In primis il progetto intende, partendo anche da materiali commerciali, sviluppare materiali attualmente non presenti sul mercato aventi proprietà chimico-fisiche tali da essere utilizzati all'interno degli attuali sistemi di stampa. I materiali oggetto delle attività del WP3 sono scelti sulla base della potenziale realizzazione di componenti di diretto interesse per il sistema elettrico: bruciatori, scambiatori di calore, sistemi di filtrazione, componenti alleggerite per il settore trasporti, turbine etc.. Verranno infatti realizzati materiali alternativi a quelli commerciali per le tecnologie ADAM/BMD le quali permettono di realizzare componenti in metallo partendo da materiali compositi polimerici caricati con particelle metalliche. Verranno ottimizzate delle paste ceramiche da utilizzare nel WP4 per la realizzazione di membrane di filtrazione dell'acqua e di un reattore refrattario da AM per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse. Inoltre verranno implementati e ottimizzati i processi di produzione di polveri per AM mediante un impianto prototipale dell'ENEA, basato sul plasma termico, e sistemi di macinazione per la realizzazione di una lega ottimizzata e rinforzata per applicazioni nello scambio termico. Nel progetto inoltre verranno studiati campioni realizzati mediante AM al fine di confrontarne la qualità rispetto a quelli prodotti mediante le tecniche convenzionali. Lo scopo è quello di fornire indicazioni utili per l'efficientamento dei processi di stampa 3D.

Eventuali collegamenti con altri progetti/soggetti relativamente alle attività previste dalla proposta di progetto

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 5 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

Nel corso degli anni l'ENEA ha condotto progetti di ricerca, in corso o recentemente conclusi, i cui principali obiettivi si integrano pienamente con le attività previste dal piano triennale della RSE e che hanno permesso l'acquisizione di competenze e di strumentazioni che verranno messe in campo in questo progetto. Di seguito sono riportati alcuni dettagli dei suddetti progetti in corso di svolgimento o conclusi che hanno permesso l'acquisizione di competenze e di strumentazioni che verranno messe in campo in questo progetto.

- Close (Close to the earth) Progetti di ricerca industriale e sviluppo sperimentale nelle 12 Aree di specializzazione individuate dal PNR 2015-2020;
- Progetto ZERO (Zero Emission Research Option) - Laboratorio per lo sviluppo delle risorse rinnovabili e dell'efficienza nei distretti energetici. (2014-2016 con progetto dimostratore 2016-2020);
- TEDAT - Centro di eccellenza per le TECnologie e la Diagnostica Avanzata nel settore dei Trasporti (PON Ricerca e competitività 2007-2013 - Asse I "Sostegno ai mutamenti strutturali"- Azione I "Interventi di rafforzamento strutturale").

Nell'ambito dei materiali di tipo piroelettrico il NanoPyromat (ZnS Wurtzite Nanotextured Ceramic Materials for Pyroelectric Energy Harvesting - Marie Skłodowska-Curie – 2018-2019) prevede la realizzazione di processi di sintesi di nanoparticelle, sinterizzazione delle polveri e preparazione di film sottili caricati con nanoparticelle di ZnS. Gli studi preliminari condotti dimostrano che tale materiale è potenzialmente idoneo ad essere usato come piroelettrico.

Il tema dei materiali e delle tecnologie AM è sviluppato in:

3DMPWIRE – Material-efficient Cu wire-based 3D printing technology (2019-2021 Upscaling - EIT RAWMATERIALS).

Sviluppo di una tecnologia di fabbricazione innovativa di componenti utilizzati in ambiente marino con la tecnologia 3DMP® brevettata da Gefertec (partner). Una nuova lega a base rame, con particolare resistenza agli ambienti corrosivi, verrà messa a punto nel progetto.

RIMMEL- Rivestimenti Multi-funzionali e multi-scala, per componenti MEccanici in acciaio e Leghe di alluminio fabbricati con additive manufacturing (POR-FESR 2014-2020 Regione Emilia Romagna)

Il progetto, nel quale l'ENEA è coinvolto come subcontraente dell'Università di Bologna, coinvolta come co-beneficiario nel WP3, si propone di sviluppare tecnologie di fabbricazione e metodi di caratterizzazione/validazione di rivestimenti multifunzionali multiscala, per componenti meccanici in acciaio e leghe di alluminio fabbricati mediante additive manufacturing.

AMCER - Additive Manufacturing di componenti CERamici per la sostenibilità dei sistemi di riscaldamento domestico. (Fondo ENEA Proof of Concept, PoC, 2018)

Verifica dell'impiego dell'AM per la formatura di ceramici tecnici, e nel caso specifico, per la realizzazione di bracieri per il riscaldamento domestico, in particolare con la tecnica LDM.

MAIA – Materiali Avanzati in una Infrastruttura Aperta (Bando Infrastrutture – Regione Lazio)

Il progetto prevede l'installazione di: una stampante di tipo EBM, una stampante di tipo ADAM/BMD, una stampante per biomateriali, attrezzatura per la sintesi di nuovi materiali, tra cui una linea di estrusione, una pressa isostatica a caldo, un microtomografo. L'infrastruttura potrà fornire servizi destinati alle grandi industrie, alle PMI e agli altri enti di ricerca applicata e potrà svolgere attività di ricerca.

Altri progetti: THALASSA - TecHnology And materials for safe Low consumption And low life cycle cost veSSels And crafts; AMICO - Additive Manufacturing e automazione processo per materiali Ibridi e Compositi; E-DESIGN -Combinazione di design, elettronica e materiali multifunzionali per nuovi componenti estetici; SIADD - Soluzioni Innovative per la qualità e la sostenibilità dei processi di ADDitive manufacturing (PON 2019-2021); AMACO e PRODE ceramici tecnici customizzati tramite tecniche di AM.

Bibliografia stato dell'arte

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 6 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

Presente in allegato

Obiettivi e risultati

Obiettivi finali del progetto

L'obiettivo delle attività è promuovere lo sviluppo sia dei materiali termo- e piro-elettrici sia dei relativi metodi di fabbricazione, allo scopo di contribuire allo sviluppo di tecnologie innovative, potenzialmente pervasive, a basso costo e sostenibili, per il recupero di energia, a vantaggio del sistema elettrico. Al fine di garantire un'applicazione su larga scala è necessario sviluppare materiali con bassa criticità di approvvigionamento e tecnologie di produzione rispondenti a criteri di sostenibilità ambientale-energetica. In particolare per i materiali piroelettrici verrà realizzato un impianto pilota per la co-precipitazione di nanopolveri con proprietà funzionali migliorate non solo in termini di elevata stabilità chimica e termica ma anche di rapidità di risposta alla variazione di temperatura (WP1).

Nel WP2 si prevede di realizzare TEG a film sottile inorganico o ibrido con basse potenze (nell'intervallo nW- μ W con differenze di temperature di pochi gradi centigradi), adattabili a fonti energetiche e con buona stabilità nell'intervallo di temperature inferiore ai 200°C. Verranno realizzati prototipi di generatori piroelettrici con componenti pirocereamici usando nanopolveri di wurtzite e relativa sintesi per la produzione delle polveri. Si punterà a verificare efficacia e fattibilità delle tecniche di stampa, ai fini di una futura possibile produzione industriale di generatori di energia elettrica che sfruttino direttamente l'energia termica e che siano economicamente convenienti stimolando al contempo attività imprenditoriali, anche non direttamente operanti nel settore dell'energia elettrica. Nel caso dei dispositivi piroelettrici, le loro caratteristiche li rendono potenzialmente compatibili con i processi di stampa. Infatti materiali attivi depositati in forma di film sottili possono presentare una notevole area superficiale, utile ad un elevato scambio termico ed a realizzare elettrodi di grandi dimensioni con aumento proporzionale della corrente generata.

Uno degli aspetti più importante della stampa 3D è rappresentato dai materiali. Le tecnologie esistenti presentano un ventaglio di materiali, costantemente in crescita, ma attualmente limitato. Questo riduce le potenzialità dei processi di stampa 3D e conseguentemente i benefici ottenibili da queste tecnologie oltre a limitarne l'inserimento nel mercato. I principali materiali metallici presenti in commercio sono: la lega Ti6Al4V, alcuni acciai inossidabili, superleghe di Ni, alcune leghe Co-Cr, di Al e Cu. Nel caso di processi ADAM/BMD, nel quale il precursore metallico è inserito all'interno di un legante polimerico che viene successivamente rimosso, il numero di materiali disponibili è ulteriormente ridotto. Inoltre è limitata la disponibilità sul mercato di materiali ceramici tecnici prodotti da tecnologie di AM e le relative stampanti 3D. Attualmente l'applicazione dell'AM ai materiali ceramici tecnici è ancora in fase di validazione e gli sforzi sono particolarmente concentrati nella messa a punto delle formulazioni dei prodotti da utilizzare come alimentazione nelle varie tipologie di stampanti 3D in fase di implementazione. Ricopre quindi estremo interesse lo sviluppo di nuovi materiali che possano essere utilizzati dai processi di stampa 3D attualmente presenti sul mercato e di processi avanzati per la loro produzione. Le attività condotte nel WP3 saranno focalizzate sulla sintesi di materiali innovativi, metallici, ceramici tecnici e compositi, per l'additive manufacturing per applicazioni nei settori di interesse del sistema elettrico, oltre che sulla qualifica dei prodotti realizzati mediante stampa 3D in confronto a quelli realizzati mediante le tecniche convenzionali, sottrattive o di fonderia. A partire dai risultati del WP3, nel WP4 verranno realizzati alcuni dimostratori sia in metallo che in materiale ceramico per applicazioni nei seguenti campi: processi di separazione e filtrazione, processi per la produzione di energia, scambio termico.

Principali risultati attesi

I principali risultati attesi sono riportati di seguito.

WP1

-Migliorata comprensione dei fattori determinati le performances dei materiali attivi ed individuazione dei materiali di potenziale interesse per applicazione a temperature <200°C;

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 7 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

- Implementazione\sviluppo di processi sostenibili ed efficienti di deposizione\sintesi\stampa di materiali attivi;
- Sviluppo di metodologie di indagine funzionale dei materiali attivi a temperature <200°C, di tipo termo e piroelettrico;
- Realizzazione impianto pilota per la produzione di nanopolveri in modo economico e rapido;
- Fabbricazione componenti prototipali;
- Valutazione benefici e potenzialità per una scalabilità industriale delle tecniche di fabbricazione poste a confronto.

- WP2:
- Schema e diagramma di flusso di fabbricazione di dispositivi TEG, includendo analisi delle tecniche di stampa impiegabili;
 - Individuazione dei materiali adatti per la realizzazione di una giunzione metallo-semiconduttore, per dispositivi TEG;
 - Messa a punto del metodo ed allestimento del set-up di misura di materiali e dispositivi termoelettrici e piroelettrici in scala laboratorio;
 - Realizzazione dimostratori TEG tramite tecniche PVD e di stampa;
 - Studio, su scala laboratorio, del processo di sinterizzazione delle nanopolveri di wurtzite per lo studio di fabbricazioni di ceramici densi e tessiturati per l'uso nei dispositivi piroelettrici;
 - Dimostratori piroelettrici a base di nanopolveri di wurtzite ceramici;
 - Studio, su scala laboratorio, del processo di stampa (rotocalco ecc.) per lo studio di film di materiali e dispositivi piroelettrici di tipo polimerico e/o ibrido e/o inorganico.

- WP3:
- definizione di metodologie mirate a ottenere da processi non proprietari materiali compositi con caratteristiche idonee all'utilizzo nella stampa metallica 3D a tecnologia ADAM/BDM; produzione di materiali compositi da processi non proprietari in forma idonea (preferibilmente fili o barrette) per il testing;
 - preparazione di paste ceramiche, ottimizzate per la stampa LDM di componenti near-net-shape, con proprietà reologiche controllate per la realizzazione di componenti per il miglioramento delle prestazioni degli impianti di produzione di energia elettrica, in particolare da biomasse;
 - preparazione di un composito in matrice ceramica caricato con ossido di grafene (GO) ottimizzato al fine di realizzare membrane di filtrazione per sistemi di separazione più efficienti nel campo della purificazione dell'acqua;
 - definizione di protocolli di qualifica per i materiali e per campioni realizzati mediante tecnologie AM al fine del miglioramento della qualità del prodotto e conseguentemente dell'uso efficiente delle risorse energetiche;
 - upgrading di un impianto basato su plasma termico DC per la produzione di materiali avanzati metallici e ceramici ed ottimizzazione dei parametri di processo al fine di ottenere polveri con composizione definita e con caratteristiche opportune da essere impiegate in processi di AM;
 - ottimizzazione e realizzazione di polveri metalliche mediante trattamenti meccanici in particolare con applicazione nel campo dello scambio di calore e utilizzo in processi AM.

- WP4
- realizzazione di membrane, per processi di separazione più efficienti, in GO con scaffold di materiale ceramico poroso;
 - realizzazione mediante AM di un reattore refrattario per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse;
 - realizzazione, mediante AM, di uno scambiatore di calore in lega metallica, generalmente realizzato mediante assemblaggio e saldatura di piastre forate, ottimizzato e per applicazioni anche in ambienti corrosivi.

Inoltre la presenza di accordi di collaborazione con diverse Università e Consorzi Interuniversitari e la partecipazione ad eventi e congressi, insieme ad un'ampia attività di comunicazione, favorirà l'interazione con i principali attori del settore dell'energy harvesting e dell'AM, con l'intento di creare reti per collaborazioni future e attività progettuali e di sviluppo industriale.

Diffusione risultati

Al fine di rendere visibili all'esterno dei singoli laboratori le attività sperimentali e di studio condotte all'interno

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 8 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

del Piano Triennale della Ricerca di Sistema Elettrico è prevista un'ampia attività di diffusione e di comunicazione dei risultati ottenuti. Questa attività sarà basata: sull'utilizzo delle piattaforme di comunicazione ENEA (sito web ecc.), partecipazione a congressi scientifici e a giornate tematiche. Verrà inoltre considerata la possibilità di utilizzare altre forme di comunicazione verso l'esterno, quali brochure, pamphlet, video etc..

La partecipazione ad eventi nazionali ed internazionali garantirà un continuo aggiornamento sulle tematiche dell' energy harvesting e favorirà l'interazione con i principali attori del settore permettendo anche di attivare collaborazioni per future partecipazione a bandi di interesse per la ricerca di sistema elettrico.

Inoltre è prevista la partecipazione ad eventi del settore dell'additive manufacturing per acquisire informazioni su programmi e attività sia nazionali che internazionali in corso sulla tematica. E' prevista quindi la partecipazione a importanti eventi nel campo delle tecnologie additive che contemplano lo stato dell'arte sulla tematica, sia dal punto di vista della ricerca, sia dal punto di vista industriale. Questi eventi consentono l'incontro con attori del settore che sono in prima linea nell'innovazione nel settore della stampa 3D, in particolare nel campo della produzione di materiali e della realizzazione di componenti. Si valuterà dunque anche la possibilità di effettuare degli eventi congiunti con altre azioni in corso (PON, H2020) al fine di concentrare l'attenzione su partner già direttamente coinvolti in attività di ricerca sulle tecnologie additive.

E' prevista inoltre la partecipazione dei ricercatori ad eventi, quali workshop e congressi, per la presentazione dei principali risultati ottenuti mediante le ricerche condotte all'interno della Programma Triennale. La divulgazione dei risultati verrà effettuata anche mediante la pubblicazione su riviste scientifiche nazionali e internazionali.

Nel progetto sono previste, in ogni WP, linee di attività dedicate alla diffusione e comunicazione dei risultati (WP1 – LA7-9; WP2 – LA7-9; WP3 – LA10-12; WP4 – 10-12).

TRL iniziale

3

TRL finale

6

Livelli di Maturità Tecnologica (TRL) secondo la Commissione Europea

La tecnologia termoelettrica basata su materiali nanostrutturati e/o a film sottile può considerarsi, in contesti internazionali, al livello TRL 4. Il progetto qui proposto intende allineare le conoscenze interne ENEA a tale livello internazionale, compreso lo sviluppo di nuovi materiali e l'utilizzo di laboratori a tale scopo già dedicati ma da rafforzare (TRL3). Appare conseguibile un concreto avanzamento, sia sulla base anche di interazioni con una comunità nazionale già formata (AIT), sia con la possibilità di rafforzare la capacità ENEA di sviluppo di dispositivi a film sottile (TRL 4).

L'ambito di Additive Manufacturing che viene proposto è in realtà un paniere di svariate tecnologie che afferiscono a svariati materiali e industrie di riferimento. Verrà evitato di sviluppare materiali/tecnologie già oggetto di attività di centri servizi industriali in alcune regioni italiane. Le ricerche proposte privilegiano nuovi materiali (TRL3) da sottoporre a rapida realizzazione e dimostratori in scala di laboratorio (TRL 5). Data la disponibilità di macchine già acquisite da ENEA, di taglia industriale o pre-industriale, per alcune applicazioni è plausibile giungere a TRL 6.

Impatto sul sistema elettrico e benefici attesi

Impatto sul sistema elettrico nazionale

I risultati tecnico-scientifici attesi dallo sviluppo ed applicazione dei materiali piro e termoelettrici potranno avere notevoli ricadute su diversi aspetti di interesse per il sistema elettrico nazionale. Primo fra tutti si

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 9 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	-------------

prevede un risparmio economico legato ad un efficientamento dei processi di produzione, con riduzione dei consumi energetici e dei relativi costi di fabbricazione, promuovendo la competitività economica ed il numero dei dispositivi installati con significative ricadute anche in ambito occupazionale. Inoltre un uso sostenibile delle risorse energetiche e delle materie prime comporterà una riduzione delle emissioni di CO₂, in linea con la transizione energetica incentrata sulla de-carbonizzazione in accordo con gli obiettivi del SEN2017. Infatti il consequenziale sviluppo di sistemi di generatori a base termo- e piro- elettrico più efficienti garantiranno una maggiore flessibilità energetica necessaria a controllare e diminuire la dipendenza da fonti fossili garantendo al tempo stesso una sicurezza energetica al sistema elettrico nazionale e una potenziale riduzione del costo di vendita dell'energia.

La possibilità di realizzare su larga scala e a basso costo nano-/micro-generatori elementari, anche di forme arbitrarie, per il recupero di cascami termici, può promuoverne una diffusione pervasiva in diversi ambiti, sia industriali sia civili e domestici, ad es. per alimentare direttamente dispositivi di piccola taglia o per permettere l'accumulo di energia da impiegare nei momenti di necessità, producendo comunque un impatto in termini di uso efficiente dell'energia e di contenimento dei consumi.

Inoltre, anche il sistema produttivo potrà trarne beneficio, sia attraverso lo sviluppo di nuova imprenditorialità per la fabbricazione dei generatori, per la produzione dei materiali attivi o per quella dei sistemi di stampa, sia per l'impiego dei generatori in situazioni non direttamente operanti nel settore della produzione di energia elettrica, proprio per il risparmio che il loro utilizzo può indurre.

Secondo diverse previsioni, dopo un iniziale utilizzo soprattutto al fine della prototipazione rapida, si ritiene che le tecnologie additive avranno nel prossimo futuro un ruolo importante nell'ambito della produzione di componenti. Nel 2017 il settore industriale AM, tra prodotti e servizi, è cresciuto del 21% a più di 7 miliardi di dollari e si prevede che cresca almeno di 3 volte entro il 2025.

Gli aspetti principali di interesse del sistema elettrico per l'adozione e lo sviluppo di sistemi per AM includono: riduzione delle fasi di assemblaggio e di recupero dei materiali di scarto (sfridi); riduzione dei consumi energetici; miglioramento dell'efficienza dei processi con l'utilizzo di componenti a geometria complessa; riduzione delle emissioni; riduzione dell'uso di materiali e possibilità di un loro riutilizzo; utilizzo di materiali ad alte prestazioni; implementazione dei processi MRO (manutenzione, riparazione e revisione); riduzione dei costi di produzione; maggiore flessibilità in termini di richiesta energetica che ben si integra con impianti di produzione di energia da rinnovabili con conseguente miglioramento della gestione delle reti elettriche. Le tecnologie additive presentano la possibilità di produrre componenti in parallelo e diverse aziende stanno puntando sulla produzione di massa e con tassi di deposizione sempre più elevati (attualmente su poche centinaia di cm³/ora). Lo sviluppo di nuovi materiali ad alte prestazioni potrà avere un ruolo fondamentale nell'inserimento delle tecnologie AM nel settore energetico. I materiali e i dimostratori oggetto di studio nel progetto avrà interesse in primis nei settori della generazione elettrica con la realizzazione di bruciatori e turbine e della produzione di energia mediante fonti rinnovabili, dello scambio termico e della produzione di componenti alleggerite per il settore trasporti.

Benefici per gli utenti

Lo sviluppo di materiali attivi di ultima generazione, di tipo termoelettrico e piroelettrico, e l'implementazione di approcci tecnologici per la produzione su scala pre-industriale sono requisiti fondamentali per permettere la diffusione delle tecnologie di energy harvesting.

I materiali sostenibili (di facile reperimento e basso impatto ambientale), studiati nel progetto, che verranno valorizzati nello sviluppo delle tecnologie di fabbricazione dei dispositivi, produrranno anche un beneficio indiretto legato alla salvaguardia dell'ambiente. Riguardo ai benefici diretti, si ritiene che, analogamente allo sviluppo delle energie rinnovabili, la combinazione di un calo dei costi di produzione con l'applicazione di adeguate politiche di promozione ed incentivi per il recupero e valorizzazione di energie altrimenti perse, potrà concretizzarsi in un immediato risparmio energetico in bolletta, sia per imprese che per famiglie. Inoltre lo sviluppo di tecnologie economicamente più vantaggiose permetterà ad una crescente platea di utenti l'accesso a sistemi di energia economici, affidabili, sostenibili e moderni in linea con l'obiettivo 7 per uno sviluppo sostenibile (Agenda 2030).

La realizzazione di dispositivi a film sottile, realizzati sia tramite tecniche standard che per mezzo di tecniche di stampa può permettere una forte riduzione del costo di produzione anche in termini di materiale utilizzato,

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 10 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	--------------

realizzando un doppio vantaggio per il sistema elettrico, poiché i consumi di elettricità saranno ridotti sia nella fabbricazione sia nell'utilizzo dei dispositivi. La realizzazione di generatori piroelettrici con componenti piroceramici permette svariate applicazioni ad esempio nel riutilizzo del calore di scarto generato da centrali elettriche e automobili.

La possibilità di realizzare su larga scala e a basso costo nano/microgeneratori può promuoverne la diffusione in ogni ambiente ove siano presenti fluttuazioni o picchi di temperatura, determinando un risparmio anche direttamente tangibile sui consumi elettrici generato da fonti di energia alternative e sostenibili.

Attualmente l'impatto delle tecnologie AM sugli elementi che determinano il costo dell'energia elettrica in bolletta non può essere misurato, vista la diffusione relativamente recente di macchinari e materiali per AM sul mercato. Inizialmente i benefici per gli utenti potranno non essere direttamente misurabili. Questi dovranno necessariamente essere visti in una prospettiva a medio-lungo termine. Le principali istituzioni internazionali concordano sull'impatto positivo che l'AM avrà sul dispendio energetico di processi industriali e sui processi di produzione di energia (DOE, Quadrennial Technology Review; USA Department of Defense, AM Roadmap 2016). Lo sfruttamento nell'arco dei prossimi decenni delle enormi potenzialità dell'AM porterà al risparmio di energia e risorse nella catena di valore e in particolare nella fase produttiva e nel trasporto (riduzione della richiesta di stoccaggio di materiali e prodotti, produzioni localizzate vicine al consumatore, trasporto di prodotti alleggeriti) che apporterà un enorme beneficio in termini ambientali (AM-Motion Roadmap). L'introduzione nel mercato di nuovi materiali, con prestazioni elevate e prodotti con sistemi più efficienti, e la realizzazione di processi di stampa più efficienti e meno dispendiosi dal punto di vista energetico porterà ad una riduzione dei costi dei prodotti finali e ad una riduzione delle emissioni aumentando complessivamente la sostenibilità. Da una parte verranno realizzati quindi nel progetto materiali innovativi e dall'altra verranno realizzati dimostratori che potranno trovare applicazione in processi energetici al fine dell'incremento della loro efficienza. L'applicazione di questi sistemi sia nel campo domestico che nel campo industriale potrà potenzialmente portare ad una ricaduta indiretta e diretta sull'utente in termini di costi dei servizi offerti e dei consumi domestici.

Previsione delle ricadute applicative

Notevoli sono le potenzialità e le ricadute applicative dei generatori a base di materiali termo- e piro-elettrici nell'ambito della domotica ed home security o in ambiente industriale, dove sorgenti di calore diffuse, variamente localizzate ed a bassa temperatura potrebbero facilmente essere sfruttate per la conversione termoelettrica.

Un ambito interessante di applicazione dei dispositivi termoelettrici è quello dei controlli remoti per la "smart home" o per il controllo dei processi industriali. I sensori per la raccolta e lo scambio dati (IoT), infatti, necessiterebbero per funzionare di essere alimentati da batterie al litio mentre i dispositivi termoelettrici a film sottile, funzionanti con basse differenze di temperature potrebbero in prospettiva assicurare il funzionamento di una rete wireless di sensori (WSN) utile per il risparmio energetico nelle abitazioni e nei processi industriali. Si risolverebbero così le problematiche legate alla affidabilità di funzionamento, al ciclo di vita di una batteria ed alla sua sostituzione, con i relativi problemi ambientali di smaltimento, che rendono ad oggi poco pratica una WSN ad elevato numero di nodi.

Il recupero di energia da cascami termici o da calore altrimenti non utilizzabile può rappresentare una soluzione semplice e sostenibile per la ricarica o la sostituzione di batterie in varie applicazioni portatili ed a bassa potenza potendo impiegare una fonte di energia abbastanza diffusa, conveniente ed ecologica, valorizzando quella che, a tutti gli effetti, è energia altrimenti persa.

La possibilità di realizzare generatori piro- e termo-elettrici elementari, a basso costo può promuoverne la diffusione in diversi ambiti, per alimentare direttamente dispositivi elettrici di piccole dimensioni, ma anche per l'accumulo.

La produzione di materiali e dispositivi rappresenterebbe quindi un'opportunità sia per lo sviluppo di applicazioni pratiche, anche di uso quotidiano, sia per lo sviluppo economico di imprese, anche non direttamente coinvolte nel settore dell'energia elettrica, grazie all'uso di materie prime a basso costo e in piccoli spessori, ed all'impiego di tecniche di produzione industrialmente consolidate ed economiche.

Le tecnologie di stampa 3D stanno crescendo rapidamente, rendendo continuamente accessibili al vasto pubblico nuove tecnologie di produzione. Vi è quindi un notevole impulso verso lo sviluppo di nuove

PTR_19_21_ENEA_PRG_3_C AP1	1.3 Materiali di frontiera per usi energetici	Descrizione del progetto	pag. 11 / 12
-------------------------------	---	--------------------------	--------------

applicazioni da impiegare in sostituzione delle lavorazioni classiche; la disponibilità di nuovi materiali, progettati e sviluppati per allargare i campi di impiego delle tecniche AM, gioca un ruolo determinante.

In tale ambito l'interesse del progetto verso la ricerca e lo sviluppo di tecniche di produzione (trattamento plasma e trattamenti meccanici) di materie prime e nuovi materiali per l'utilizzo in AM è in linea con le richieste di mercato. Dai risultati ottenibili nel WP3 si prevedono anche possibili ricadute applicative positive derivanti dall'impiego di materiali compositi per le tecnologie ADAM/BMD, ottenuti mediante processi non proprietari eventualmente modulabili in funzione di specifiche esigenze di stampa e/o applicabili a materiali derivanti da processi di recupero e riprocessamento. E' prevista inoltre la realizzazione di una nuova lega metallica, dallo studio della composizione fino alla produzione, per la realizzazione di sistemi più efficienti per lo scambio di calore anche in ambienti corrosivi. Il progetto inoltre copre con l'attività dei co-beneficiari una vasta gamma di materiali e applicazioni quali la produzione di giranti per turbine "micro e mini hydro", per la produzione diffusa, e di tubi di calore. L'applicabilità dall'AM alla fabbricazione di componenti in ceramici tecnici apre ampie prospettive applicative per questi materiali di interesse per le prestazioni termostrutturali e funzionali, ma ad oggi poco impiegati a causa degli svantaggi e costi delle tecnologie convenzionali di produzione.

Verifica dell'esito del Progetto

Oggetti e documentazione dei risultati finali

Vedere immagine allegata:

ALLEGATO 2 - Oggetti e documentazioni dei risultati finali

Elementi per la verifica finale del progetto

Vedere immagine allegata:

ALLEGATO 3 - Elementi di Verifica esiti del Progetto

Coordinamento tra gli affidatari

Il progetto prevede attività in sovrapposizione con gli altri affidatari?

NO

Coordinamento tra gli affidatari

Immagini allegate:

Presenti in allegato

Coordinamento affidatari:

Non presente in allegato