



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DELL'AQUILA



DIIE
Dipartimento di Ingegneria
Industriale e dell'Informazione
e di Economia

**CORSO DI DOTTORATO IN INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE E DI
ECONOMIA - XXXVI ciclo
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLAQUILA**

**STUDIO E SVILUPPO DI PROCESSI IDROMETALLURGICI SOSTENIBILI PER
IL RECUPERO DI METALLI PREZIOSI DA RIFIUTI DI APPARECCHIATURE
ELETTRICHE ED ELETTRONICHE**

Relatore

Prof. Francesco Vegliò

Dottorando

Marco Passadoro

Correlatore

Ing. Nicolò Maria Ippolito

Matricola

274923

Sommario

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE AI METALLI D'INTERESSE	5
1.1 ORO	5
1.1.1 Domanda e consumi globali e dell'UE	9
1.1.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari	10
1.1.3 Altre applicazioni dell'oro	11
1.1.4 Approvvigionamento da materiali secondari/riciclo	12
1.2 ARGENTO	15
1.2.1 Domanda e consumi globali ed europei	19
1.2.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari	20
1.2.3 Altre applicazione dell'argento	21
1.2.4 Approvvigionamento a partire da materiali secondari/riciclo	22
1.3 INDIO	22
1.3.1 Domanda e consumi globali ed europei	26
1.3.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari	27
1.3.3 Approvvigionamento da materiali secondari/riciclo	28
1.3.4 Altre applicazioni dell'indio	29
1.4 STAGNO	30
1.4.1 Prospettive per l'offerta e la domanda	33
1.4.2 Domanda e consumi globali ed europei	34
1.4.4 Approvvigionamento a partire da materiali secondari/riciclo	35
1.4.3 Altre applicazioni dello stagno nell'UE	35
1.5 RAME	37
1.5.1 Domanda e consumi globali ed europei	40
1.5.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari	41
1.5.3 Applicazioni del rame	41
CAPITOLO 2 – SCOPO DELLA TESI	42
CAPITOLO 3 - INTRODUZIONE	44
3.1 INTRODUZIONE AI RAEE	44
3.2 CLASSIFICAZIONE DEI RAEE E QUADRO NORMATIVO	48
CAPITOLO 4 - ANAISI DELLA LETTERATURA ESISTENTE	51
4.1 PCB	51
4.1.1 Analisi di letteratura - metodi per il recupero dei metalli dai RAEE	52
4.1.2 Trattamenti di recupero da rifiuti di circuiti stampati	56
4.2.3 Trattamento pirometallurgico per il recupero dei metalli	58

4.2.4	Trattamento idrometallurgico per il recupero dei metalli	60
4.2	SCHEDE FLESSIBILI	61
4.2.1	L'argento in natura e la sua estrazione mineraria	61
4.2.2	Lisciviazione con cianuro	65
4.2.	Lisciviazione con tiosolfato	66
4.2.4	Lisciviazione con tiourea	67
4.2.5	Recupero dei metalli dalla soluzione lisciviante	68
4.3	LCD	71
4.3.1	Riciclo degli ITO glass	72
4.3.2	Riciclo dei circuiti stampati	77
	CAPITOLO 5 - ANALISI DELLA LETTERATURA SCIENTIFICA E BREVETTUALE	78
5.1	MATERIALI	78
5.1.1	PCB	78
5.1.2	Schede flessibili	78
5.1.3	Struttura e applicazioni dei circuiti flessibili	80
5.1.4	LCD	84
5.2	METODI	89
5.2.1	Caratterizzazione dei materiali	89
5.2.2	Prove di lisciviazione	90
5.3	PROCEDURE ANALITICHE	92
5.3.1	Plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)	92
5.3.2	Fluorescenza a raggi X (XRF)	95
5.3.3	Diffrazione a raggi X (XRD)	98
5.4	PROCESSI DI RECUPERO BREVETTATI	104
5.4.1	Schede elettroniche	104
5.4.2	Schede flessibili	107
5.4.3	LCDs	107
	CAPITOLO 6 – SCHEDE ELETTRONICHE (PCB)	109
6.1	CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	111
6.1.1	Polveri di PCB	112
6.1.2	Componenti elettronici per il processo GR2	120
6.1.3	Rimozione dei componenti	122
6.2	PROVE DI LISCIVIAZIONE	124
6.2.1	Prove preliminari di lisciviazione polveri con GR1	124
6.2.2	Sperimentazione fattoriale	131
6.2.3	Processo di riciclo ottimizzato	134

6.3	RECUPERO DELLA SOLUZIONE DI METALLI BASE E PREZIOSI	137
6.3.1	Recupero Stagno	137
6.3.2	Recupero Rame	138
6.3.3	Recupero Oro - Argento	141
6.4	OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI RICICLO - COMPONENTI (GDR2)	143
6.4.1	Prove preliminari di lisciviazione	143
6.4.2	Ottimizzazione del processo di leaching	146
6.5	RECUPERO SELETTIVO DEI METALLI	148
6.5.1	Recupero dell'Oro	152
6.5.2	Recupero dell'Argento	153
6.5.3	Recupero del Palladio	153
6.5.4	Recupero Rame	153
6.5.5	Recupero Stagno	154
6.6	ANALISI DI PROCESSO, BILANCI DI MATERIE ED ENERGIA E SOSTENIBILITÀ ECONOMICA	154
6.6.1	Polveri (GR1)	155
6.6.2	Componenti (GR2)	165
6.7	CONCLUSIONI	170
CAPITOLO 7- schede flessibili		174
7.1	CARATTERIZZAZIONE DEI CIRCUITI STAMPATI	174
7.1.1	Caratterizzazione campione 1	175
7.2.2	Caratterizzazione campione 2	179
7.2	PROVE DI LISCIVIAZIONE	181
7.2.1	Prove di lisciviazione preliminari dell'argento: scenario iniziale	181
7.2.2	Prove di dissoluzione dell'argento: effetto dell'ossidante sul secondo step di lisciviazione	189
7.2.3	prove di ottimizzazione del processo: riutilizzo della soluzione per più cicli di trattamento	198
7.2.4	Dissoluzione dell'argento: replica della prova con riutilizzo della soluzione per tre cicli di trattamento	206
7.2.4	Studio del processo su diverse tipologie di schede flessibili	212
7.4	SVILUPPO INTERO PROCESSO	217
7.4.1	Output del processo	218
7.4.2	Riutilizzo dell'argento per la formulazione di nuovi inchiostri	220
7.5	BILANCI DI MATERIA E SOSTENIBILITÀ ECONOMICA	222
7.5.1	Bilanci di materia e sostenibilità economica riferiti a tre cicli di trattamento di 10 kg di circuiti stampati flessibili	222
7.5.1	Scale-up: impianto industriale	227

7.6 BILANCI DI MATERIA PER IL TRATTAMENTO DI UNA TONNELLATA DI CIRCUITI STAMPATI FLESSIBILI PER TRE CICLI CON REINTEGRO DI REAGENTI	228
7.6.1 Costi d'investimento	228
7.6.2 Costi operativi	230
7.6.3 Ricavi, PBT e VAN	234
7.6.4 Fattibilità economica del processo ipotizzando una resa minore	237
7.7 CONCLUSIONI	240
CAPITOLO 8 - LCD	242
8.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	242
8.2 PROVE DI LISCIVIAZIONE	245
8.2.1 Descrizione del processo di lisciviazione	245
8.2.2 Test preliminari	246
8.2.3 Pre-lavaggio con acqua	250
8.3 PROVE DI OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO	252
8.3.1 Ottimizzazione del processo – piano fattoriale	252
8.3.2 Ottimizzazione del processo - cross leaching	271
8.3.3 Ottimizzazione del processo – simulazione in controcorrente	273
8.3.4 Recupero dello Stagno	276
8.3.5 Recupero dell'Indio	277
8.5 ELETTRODEPOSIZIONE	277
8.6. BILANCIO DI MASSA E DI ENERGIA	288
8.6.1 Caratterizzazione degli output	291
8.6.2 Output dei Solidi prodotti	291
8.6.3 Produzione di acque reflue	293
8.7 VALUTAZIONE ECONOMICA	294
8.8 CONCLUSIONI	299
BIBLIOGRAFIA	306



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DELL'AQUILA



DIIE
Dipartimento di Ingegneria
Industriale e dell'Informazione
e di Economia

**CORSO DI DOTTORATO IN INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE E DI
ECONOMIA – XXXVI ciclo
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLAQUILA**

STUDY AND DEVELOPMENT OF SUSTAINABLE HYDROMETALLURGICAL PROCESSES FOR THE RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT

ABSTRACT

The management of waste electrical and electronic equipment, commonly known as WEEE, is a crucial issue in today's technologically driven society. Correct management of WEEE allows a reduction of the environmental impact and the extraction of valuable materials and metals with high economic value. According to the circular economy principles, the present approach permits to obtain secondary raw materials from waste. E-waste from the automotive sector is also part of this scenario and is for these reasons a valuable secondary source of critical raw materials.

In this context, the present thesis work consists of three different lines of research. Three different types of material in the automotive sector have been studied to recover the main intrinsic values. The adopted approach was as follows: literature analysis, identification of the main unit operations, laboratory scale tests, process optimization, and validation of the process on a pilot scale. Investigated materials were printed circuit boards from critical car components, indium tin oxide from spent liquid crystal displays, and in-mold structural electronics. Firstly, experimental activities aimed at identifying these materials' chemical composition to calculate each waste's intrinsic economic values. Therefore, studies were conducted to develop hydrometallurgical processes for the recovery of strategic metals such as indium, silver, gold, copper, and tin. Processes include the following unit operations: solid-liquid extractions, precipitations, and selective electrodepositions. The optimization of the developed processes has been studied by factorial experimentation to identify the best operative conditions to maximize the metal recovery yields and reduce chemical consumption. Cross-current and counter-current schemes have been also adopted for the leaching operations to reuse the leach liquor solutions with a make-up of chemicals in order to minimize the wastewater production according to the MLD (minimal liquid discharge) approach. Processes were scaled up by performing tests at the hydrometallurgical pilot plant, which was built and reconfigured in the ambit of EU projects (Fenix LifeBitmaps, Treasure Horizon 2020).

Based on the experimental results obtained, a process analysis was then carried out in which the material and energy balances were described. In order to confirm these results and define the timing of operations (Gantt), a process simulation was conducted using the SuperPro Designer software. Finally, with the aim of assessing the economic sustainability of the process, operating costs (OpEx), capital costs (CapEx), and revenues were estimated.

CANDIDATE: Marco Passadoro

TUTOR: Prof. Francesco Vegliò

CO-TUTOR: Dott. Ing. Nicolò Maria Ippolito

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE AI METALLI D'INTERESSE

1.1 ORO

L'oro (Au) è un metallo denso, morbido, malleabile e duttile di colore giallo brillante e lucentezza. L'oro, come l'argento e i metalli del gruppo del platino, è un nobile e un metallo prezioso. Ha elevata conducibilità termica ed elettrica. È raro nella crosta terrestre con una abbondanza stimata di 0,004 ppm (Lide 2008). Si trova nelle vene e depositi alluvionali principalmente come il metallo nativo, anche se si trova comunemente in una serie di soluzioni solide con l'argento (come electrum) e legato con rame e palladio. Meno comunemente, si trova nei minerali come composti dell'oro, spesso con il tellurio. L'oro è un materiale prezioso per la gioielleria, che è il suo uso più importante. Inoltre, l'oro è utilizzato in monete e lingotti come standard monetario comune, come rifugio sicuro per la conservazione della ricchezza, per la decorazione e come rivestimento di un'ampia varietà di apparecchiature elettriche ed elettroniche, nonché in odontoiatria e medicina (il radioisotopo oro-198, con un'emivita di 2,69 giorni, viene utilizzato per radioterapia in alcuni trattamenti oncologici (Hainfeld et al. 2008).[1]

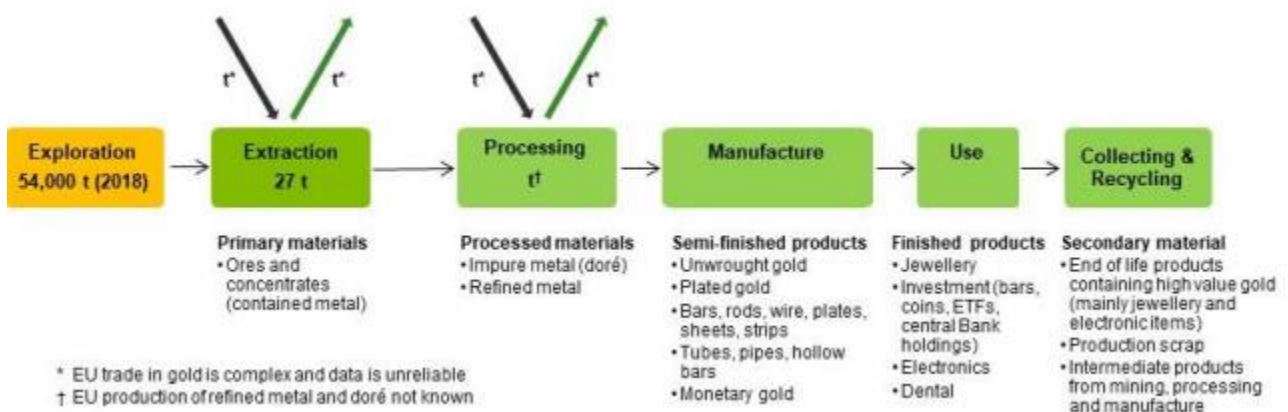


Figura 1.1 Catena del valore semplificata per l'oro nell'UE1

Global production	Global Producers	EU consumption	EU Share	EU Suppliers	Import reliance
3,302	China 12% Australia 9% Russia 9% USA 7% Canada 6% Ghana 4%	30	1%	Tanzania 20% Mexico 19% Ecuador 16% Canada 10% USA 9% Papua New Guinea 6%	0

Tabella 1.1 Domanda e offerta di oro in tonnellate metriche (fase di estrazione), media 2016-2020

Prezzo: Il prezzo dell'oro sperimentato una tendenza al rialzo che ha avuto inizio al culmine della crisi finanziaria globale nel 2008 raggiungendo USD 1,600 per livelli oncia nel 2012. Tuttavia, entro il 2013, il prezzo è sceso a USD 1,200 per oncia livelli come gli investitori hanno smesso di affollare l'oro. Nella prima metà del 2016, il prezzo dell'oro ha cominciato a recuperare rapidamente e ha raggiunto il picco nel terzo trimestre con un aumento di quasi il 25% dalla fine del 2015. Questo aumento dei prezzi è dovuto all'aumento della domanda da parte degli investitori derivante da incertezze politiche globali, in particolare con il Regno Unito voto sull'adesione all'UE e le elezioni presidenziali degli Stati Uniti. Tuttavia, il prezzo è rimasto sotto la media fino all'anno 2019, quando l'oro è salito significativamente sopra il USD 1,300 per oncia. Questo era dovuto a preoccupazioni per un taglio dei tassi di interesse e la guerra commerciale in corso USA-Cina che ha aumentato l'interesse degli investitori in il metallo prezioso (Healy, 2021).[1]

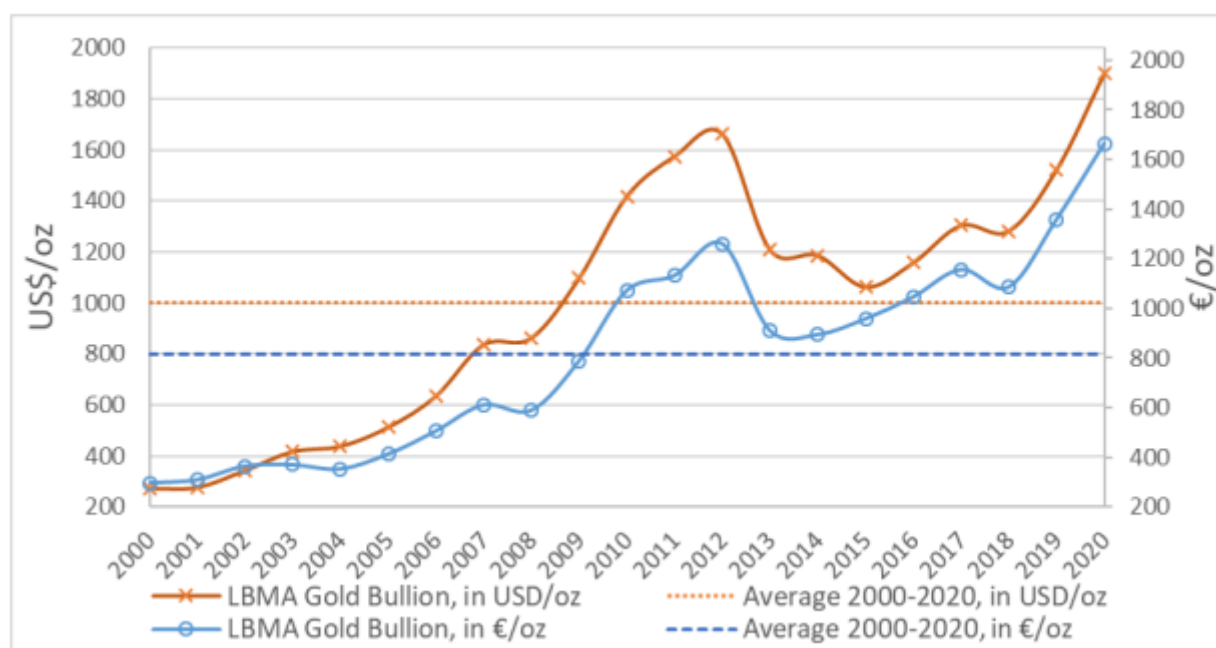


Figura 1.2. Prezzo medio annuo dell'oro tra il 2000 e il 2020 (USGS, 2021)

Approvvigionamento primario: La produzione globale di oro presenta un aumento significativo l'ultimo decennio. Cina, Australia, Russia, Stati Uniti e Canada sono i principali produttori con 365, 327, 308, 193 e 182 tonnellate, rispettivamente nel 2020. Oro prodotto in più di 80 paesi nel 2020, nella maggior parte dei casi, a importi variati tra pochi kg e poche tonnellate (ADM, dal 1984). Con una produzione annua di 30 tonnellate, l'UE è autosufficiente nella produzione di oro

nella fase di estrazione con la Finlandia (29%), la Bulgaria (28%) e la Svezia (26%) per i principali produttori.

Approvvigionamento secondario: Sebbene esistano consistenti scorte d'oro in uso, che comprendono gioielli, depositi delle banche centrali, investimenti privati e produzione industriale centrali, investimenti privati e produzione industriale, è improbabile che gran parte di queste scorte possa rientrare nella catena di approvvigionamento. Le ragioni sono molteplici, ma in generale i gioielli e i manufatti religiosi sono visti come sacri o come beni preziosi. Sono visti come sacri o come beni preziosi tramandati da una generazione all'altra. Le banche centrali considerano l'oro come un importante bene di riserva e, negli ultimi anni, sono state più propense ad acquistare che a vendere oro. Nei dispositivi elettronici, gran parte dell'oro non viene recuperato perché non vengono raccolti in modo efficiente alla fine del loro ciclo di vita. Il contributo del riciclo all'offerta di oro varia notevolmente con il prezzo dell'oro. Nel 2009, a causa dei prezzi elevati e delle perturbazioni economiche globali, ha raggiunto un picco di 1.728 tonnellate, pari al 42% del totale delle forniture d'oro (Boston Consulting Group 2015). Da allora, tuttavia, con il calo dei prezzi e l'inizio della ripresa economica globale, il riciclo dell'oro è diminuito. Nel 2014 rappresentava il 26% dell'offerta totale. L'offerta totale di oro nel 2018 è stata di 4.670 tonnellate, di cui il 23% proviene dalla raffinazione di rottami contenenti oro, come gioielli o monete, e il 3% dalla raffinazione di gioielli e monete. Tuttavia, è difficile ottenere dati sui processi di riciclo dell'oro, in quanto il mercato dell'oro, poiché il mercato dell'oro nel suo complesso tende a mantenere riservate le informazioni destinate al pubblico.

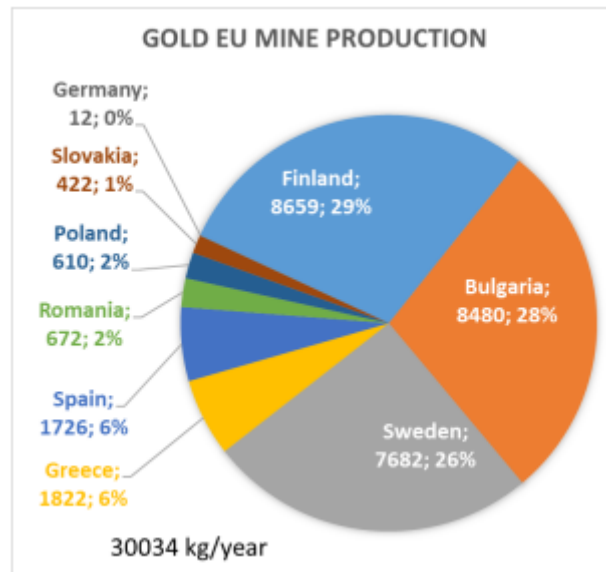


Figura 1.3: Estrazione di oro nell'UE nel periodo 2016-2020 (ADM, dal 1984)

Sostituzione: In gioielleria, l'oro non ha alcuna funzione tecnica e potrebbe teoricamente essere sostituito da altri metalli preziosi come l'argento o il platino metalli preziosi, come l'argento o il platino, o con leghe più economiche. Tuttavia, è probabile che la sostituzione sia minima nella pratica perché l'importanza dell'oro nella gioielleria è consolidata da tempo ed è improbabile che cambi. Nei dispositivi elettronici, platino, palladio e argento sono possibili sostituti dell'oro, ma la loro diffusione è stata limitata in passato, anche a causa dei loro prezzi elevati. In odontoiatria l'oro viene sempre più spesso sostituito dalla ceramica e da leghe di metalli di base più economiche.

Commercio dell'oro nell'UE

L'UE non importa ed esporta quasi per niente minerali e concentrati d'oro, ma oro raffinato e articoli d'oro. Le quantità scambiate sono rimaste al di sotto dei 500 kg/anno fino al 2015 e sono progressivamente aumentate fino a 4,5 tonnellate/anno, con le esportazioni superiori alle importazioni (Figura 1.4).

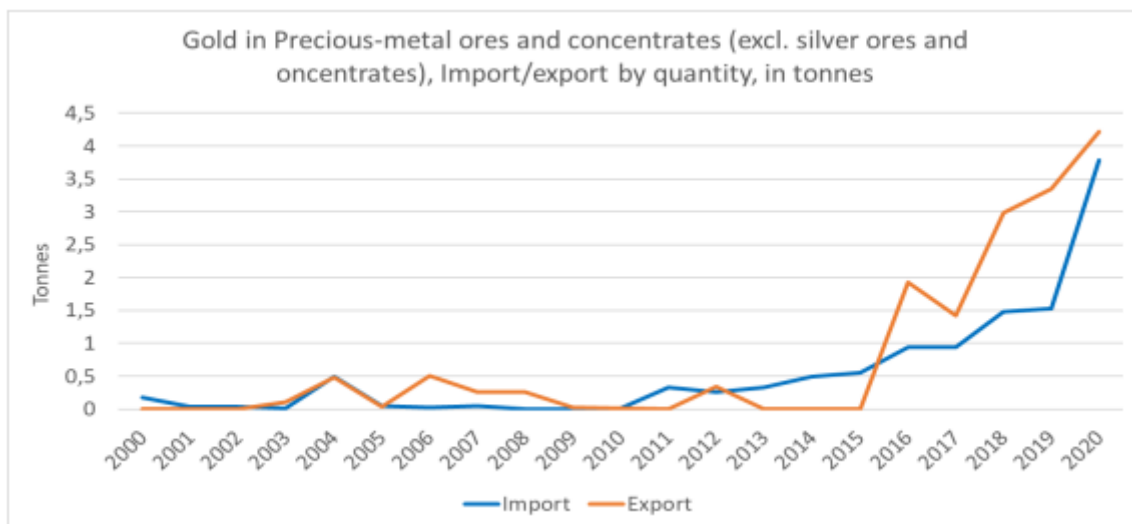


Figura 1.4. flussi commerciali UE di minerali e concentrati di metalli preziosi (escl. minerali d'argento e concentrati), CN26169000, dal 2000 al 2021, ipotizzando un contenuto in oro di 30 ppm (Eurostat, 2022)

La principale fonte di importazione di oro dell'UE è la Svizzera, che fornisce in media il 57% delle importazioni totali dell'UE nel periodo 2016-2020, seguita dagli Stati Uniti (8%). Il Sudafrica, che fino al 2015 era il secondo Paese importatore, è ora al quarto posto con solo il 4%. Le importazioni dalla Svizzera sono diminuite da circa 300 tonnellate nel 2001 a meno di 200 tonnellate dal 2009 e a circa 150 tonnellate dal 2012. Tuttavia, dal 2020 si è osservato un aumento dal 2020, con quantità superiori a 350 tonnellate, mai raggiunte dal 2002.

1.1.1 Domanda e consumi globali e dell'UE

Il World Gold Council stima il consumo mondiale di oro per il 2021 a 4.000 tonnellate (WGC, 2022). Fase di estrazione dell'oro Il consumo nell'UE è presentato dal codice SA NC 26169000 concentrati (escl. minerali di argento e concentrati). I dati relativi alle importazioni e alle esportazioni sono tratti da Eurostat Comext (2022). I dati sulla produzione sono desunti dalle ADM (2022). Secondo Eurostat Comext (2022), le importazioni e le esportazioni dell'UE sono inferiori a 5 tonnellate/anno, mentre il consumo dell'UE è stimato a 30 tonnellate/anno nel periodo 2016-2020.

In base ai dati Comext (2022) e ADM (2022), la dipendenza media dell'oro dalle importazioni nella fase di estrazione è dello 0 % per 2016-2020.

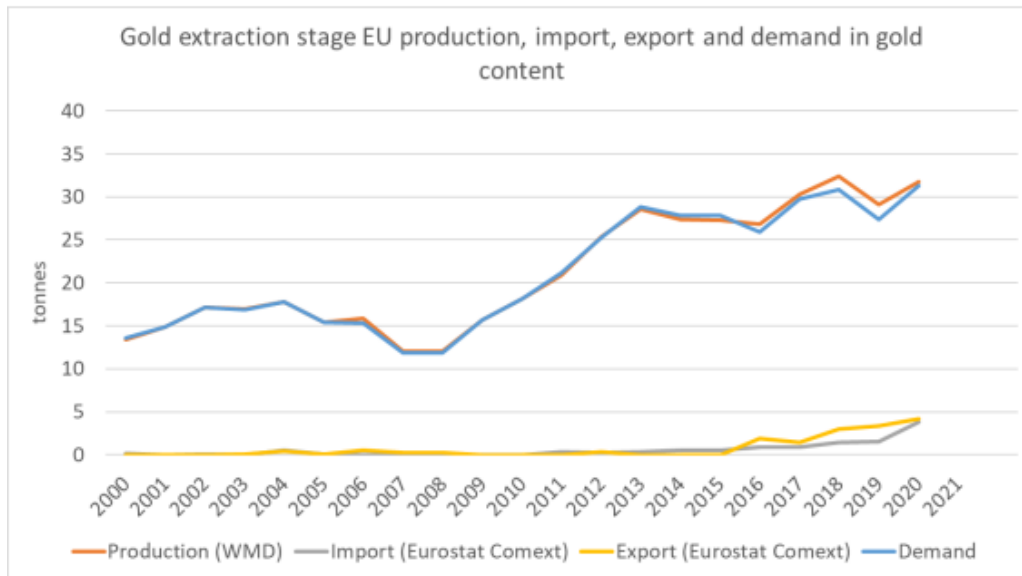


Figura 1.5. Fase di estrazione dell'oro (CN 26169000) consumo apparente nell'UE. Dati sulla produzione disponibili da ADM (2022). Il consumo è calcolato in contenuto di oro (produzione UE + import-export).

1.1.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari

Gli usi finali dei prodotti in oro sono molteplici e sia monetari che non monetari. Più di un terzo della domanda globale di oro nel 2021 proviene da investimenti privati e banche centrali (World Gold Council, 2022). Per una valutazione della criticità, questi 'oro come beni di investimento' non sono rilevanti, mentre le applicazioni non monetarie e industriali sono di interesse. Di conseguenza, come nella criticità precedente solo queste ultime saranno prese in considerazione.

Il principale uso finale non monetario dell'oro è la gioielleria, che rappresentava oltre l'84 % della quota di mercato in 2021, come mostrato nella Figura 12. Ulteriori applicazioni sono:

- beni elettronici (11 % nel 2021),
- altri impieghi industriali (1,9 % nel 2021); e
- odontoiatria (0,5 % nel 2021) (World Gold Council, 2022).

Tra il 2011 e il 2021, la quota di utilizzo di gioielli è aumentata di quasi 3 punti percentuali. All'interno nello stesso arco di tempo la quota di uso di oro è diminuita leggermente per 'elettronica' e in modo significativo per 'odontoiatria' e 'altri usi industriali' (World Gold Council, 2022). Per quanto ne sappiamo, non sono disponibili dati sulla domanda specifica per l'Europa.

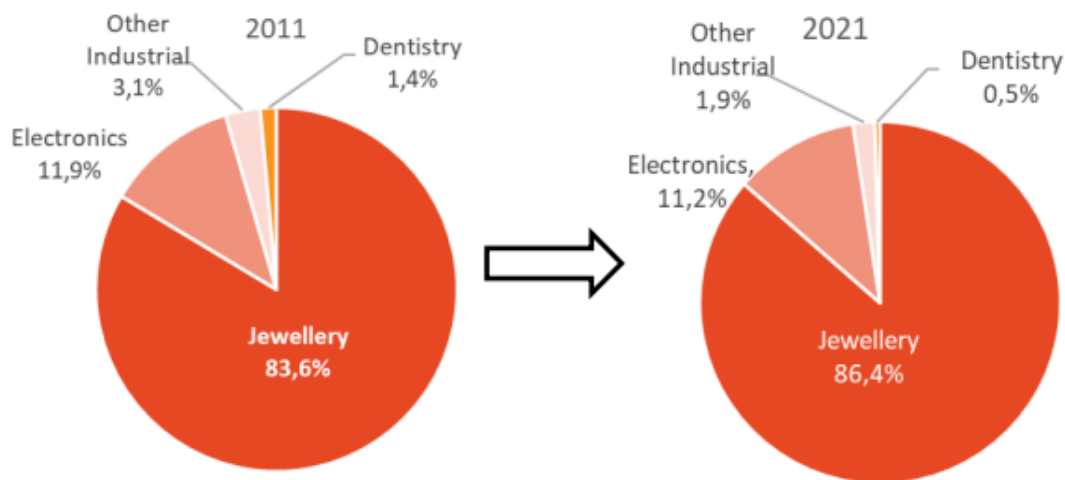


Figura 1.6: Usi finali non monetari globali dell'oro nel 2011 (a sinistra) e 2021 (a destra) (World Gold Council, 2022)

1.1.3 Altre applicazioni dell'oro

Gioielleria

L'uso non monetario più importante di oro è in gioielleria. India e Cina sono i due più grandi mercati per gioielli in oro, che insieme rappresentano oltre la metà della domanda globale dei consumatori nel 2018.

Elettronica

Circa 11% della domanda mondiale non monetaria di oro proviene dal settore elettronico (Figura 2). La maggioranza di questo è utilizzato in dispositivi elettronici, dove la conducibilità dell'oro e la resistenza alla corrosione rendono il materiale di scelta per molti componenti di alta specifica e di alta qualità. L'oro è utilizzato in connettori, switch e contatti relè, giunti saldati, fili di collegamento e strisce di collegamento

Odontoiatria

L'oro è utilizzato in odontoiatria in quanto è chimicamente inerte, anallergico e malleabile. Per otturazioni, corone, ponti e apparecchi ortodontici si usano oro puro o leghe d'oro. Questi ultimi sono preferibile poiché l'oro puro è morbido (HV 25) e ha un grande allungamento (45%).

L'oro puro è stato recentemente utilizzato nel processo di elettroformatura (Knosp et al, 2003). Restauri dentali come le cappette rivestite in porcellana per corone e ponti possono essere elettroformate con oro puro. Tuttavia, leghe tra cui l'oro sono oggi sempre più utilizzati.

1.1.4 Approvvigionamento da materiali secondari/riciclo

Sebbene esistano consistenti scorte di oro in uso, che comprendono gioielli, depositi delle banche centrali, investimenti privati e produzione industriale, è improbabile che gran parte di questo oro rientri nella catena di approvvigionamento. Le ragioni di questa situazione sono molteplici, ma in generale si deve tener conto che i gioielli e i manufatti religiosi sono considerati come beni preziosi o sacri e come tali che vengono tramandati da una generazione all'altra. Le banche centrali considerano l'oro un importante attività di riserva e, negli ultimi anni, sono state più propense ad acquistare che a vendere oro. Nei dispositivi elettronici gran parte dell'oro non viene recuperato perché non viene effettuata una raccolta in modo efficiente alla fine del loro ciclo di vita. Il contributo del riciclo all'offerta di oro varia notevolmente con il prezzo dell'oro stesso. Nel 2009, a causa dei prezzi elevati e delle perturbazioni economiche globali, ha raggiunto un picco di 1.728 tonnellate, pari al 42% dell'offerta totale di oro (Boston Consulting Group 2015). Da allora, tuttavia, con il calo dei prezzi e l'inizio della ripresa economica globale, il riciclo dell'oro è diminuito.

Nel 2014 rappresentava il 26% dell'offerta totale. Nel 2018 l'offerta totale di oro a livello mondiale è stata di 4.670 tonnellate, di cui il 23% proviene dalla raffinazione di rottami contenenti oro come gioielli o monete e il 3% proveniente dal riciclo dei RAEE.

Tuttavia, è difficile reperire dati sui processi di riciclo dell'oro, in quanto il mercato dell'oro nel suo complesso tende a mantenere riservate le informazioni destinate al pubblico. (Fritz et al., 2020; Hewitt et al., 2015). L'industria del riciclo dell'oro comprende due segmenti, ognuno dei quali costituisce un mercato unico con una propria catena del valore: l'oro riciclato di alto valore e l'oro riciclato industriale (Hewitt et al., 2015).

La maggior parte del riciclo dell'oro, circa il 90%, proviene da materiali di partenza di alto valore, come gioielli, lingotti e monete d'oro che contengono una percentuale significativa di oro in lega

con un altro metallo (Boston Consulting Group 2015). Le tecniche di recupero dell'oro da questi materiali sono relativamente semplici e consolidate; anche se, per alcuni scopi in cui la purezza desiderata dell'output è critica, le tecniche sono disponibili solo in raffinerie specializzate su larga scala. L'oro derivato dal riciclo di materiali di origine industriale, come i rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), ha fornito il restante 10% dell'offerta secondaria, in aumento rispetto al 5% circa del 2004 (Boston Consulting).

Le apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), hanno fornito il restante 10% dell'offerta secondaria, in aumento rispetto al 5% circa del 2004 (Boston Consulting Group 2015). Nei circuiti stampati e nei telefoni cellulari, la concentrazione di oro è stimata tra i 200 e i 350 g/t.

Oltre all'evidente carenza nell'ottenere una raccolta efficiente di questi dispositivi alla fine del loro ciclo di vita, va anche tenuto conto dell'elevata difficoltà tecnica nell'estrarre l'oro e altri metalli preziosi (palladio e argento). Infatti, anche se la tecnologia necessaria per trattare questi materiali sia oggi tecnicamente efficiente e rispettosa dell'ambiente, risulta essere anche altamente specializzata e non ampiamente disponibile.

L'oro viene anche riciclato da un'ampia varietà di prodotti intermedi e sottoprodotti delle operazioni minerarie e metallurgiche. Questi includono, ad esempio, le scorie anodiche e le polveri di combustione delle fonderie di rame e piombo, complessi di piombo, zinco, argento e oro e sottoprodotti dell'estrazione dell'oro come fanghi e residui. L'UNEP (2011) stima che il tasso medio globale di riciclo dell'oro alla fine del ciclo di vita (EoL) sia dell'ordine del 20%. Questa stima non include il riciclo di gioielli e monete, perché di solito non c'è una gestione del fine vita per questi prodotti, infatti, il (World Gold Council 2019b) stima che il tasso di riciclo dell'oro sia di circa il 29%.

I minerali auriferi possono essere estratti da miniere di superficie (a cielo aperto) o sotterranee a seconda di molte variabili, come principalmente il grado, la dimensione, la forma e la posizione del deposito. Alcune miniere aurifere sono sfruttate a profondità molto grandi, superiore a 3 km dalla superficie, come per esempio, AngloGold Ashanti Mponeng miniera d'oro in Sud Africa è attualmente la miniera funzionante più profonda del mondo, ad una profondità di 4 km. La flottazione è la tecnica principale applicata per l'arricchimento dei minerali contenenti solfuro di Au, la flottazione è stato utilizzato inoltre, come mezzo per pre-concentrare i minerali refrattari anche prima del 1930 in Canada. Nel caso di minerali d'oro non refrattari, la cianurazione è

utilizzata per la liberazione del contenuto di Au dai minerali primari, l'Au è recuperato attraverso la formazione del complesso $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Lakshmanan et al. 2019b) (Figura 1.7).

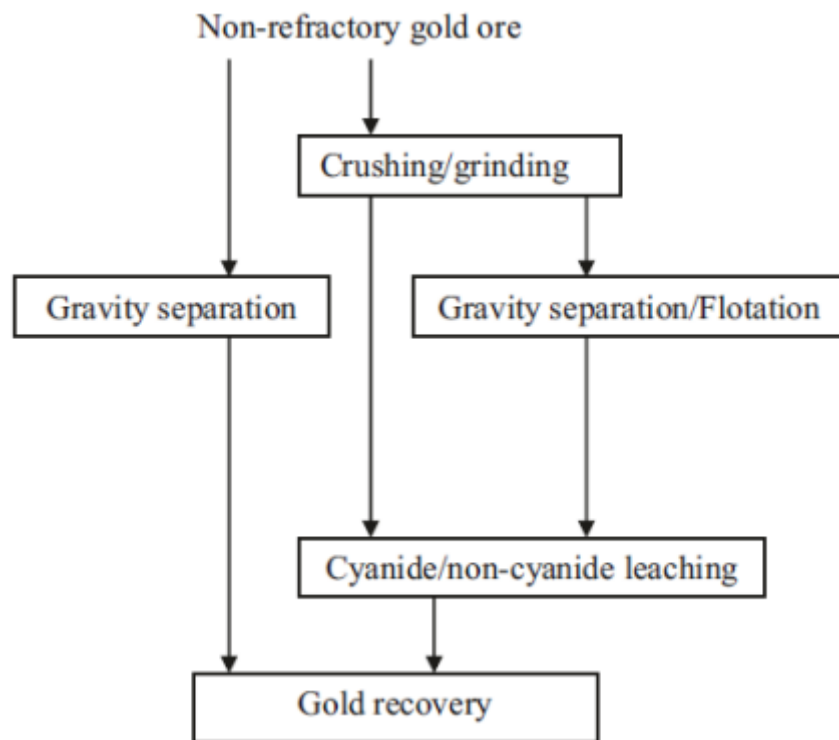


Figura 1.7: Schema generale semplificato del minerale d'oro non refrattario (Lakshmanan et al. 2019b)

L'oro viene poi raccolto dalla soluzione tramite palline di carbone attivo, tipicamente a base bucce di cocco carbonizzato, le palline vengono poi recuperati e l'oro viene attorno a queste palline viene staccato mediante lavaggio con soluzione di cianuro caldo. L'oro e l'argento vengono recuperati dalla soluzione mediante deposizione elettrochimica. Il deposito catodico viene poi raffinato in lingotti impuri o doré, una miscela per lo più di oro e argento. In alcuni minerali refrattari, l'oro possiede una grana molto fine è racchiuso nel minerale a modi "cuscinetto", che lo rende impermeabile alla lisciviazione con il cianuro. L'oro non può quindi essere sciolto direttamente è quindi necessario fare prima una sorta di pre-trattamento in modo che l'oro possa essere liberato. Torrefazione, ossidazione batterica, pressione di ossidazione, grigliatura ultrafine e ossidazione chimica le forme più comuni di pretrattamento dei refrattari minerali d'oro (Coetzee et al. 2011; Lakshmanan et al. 2019b).

1.2 ARGENTO

L'Argento (simbolo chimico Ag) è un elemento chimico con atomico numero 47. L'Argento è uno degli otto preziosi, o metalli nobili che sono resistenti alla corrosione. Questo metallo è morbido, molto malleabile e duttile ed ha la più alta conducibilità elettrica e termica rispetto a tutti gli altri metalli (Lenntech, 2016). L'argento in natura è piuttosto raro e lo si trova nella crosta terrestre, in concentrazioni di circa 53 parti per milioni (Rudnick & Gao, 2003). L'Argento è quasi sempre monovalente nei suoi composti, ma sono noti anche un ossido, un fluoruro e un solfuro di argento che hanno una struttura bivalente. Non è un metallo chimicamente attivo, ma reagisce con acido nitrico (per formare il nitrato) e con acido solforico concentrato a caldo. Non si ossida nell'aria ma reagisce con l'idrogeno solforato presente nell'aria, formando solfuro d'argento. Ecco perché gli oggetti d'argento hanno bisogno di una pulizia regolare. L'argento è stabile in acqua. L'argento è una sostanza non combustibile, scarsamente infiammabile e praticamente insolubile in acqua, ed è pericoloso per l'ambiente acquatico. Secondo (GESTIS 2022), il valore limite (otto ore) di argento in aria è 0,1 mg/m³ nell'Unione Europea superiore a quella degli Stati Uniti dove il valore limite è 0,01 (GESTIS 2022). In generale, l'argento è uno dei metalli più tossici per la vita acquatica in esperimenti di laboratorio. Il nitrato di argento e ioduro d'argento sono particolarmente tossici, mentre il cloruro d'argento è 300 volte meno tossico (australiano Governo, 2000). [1]

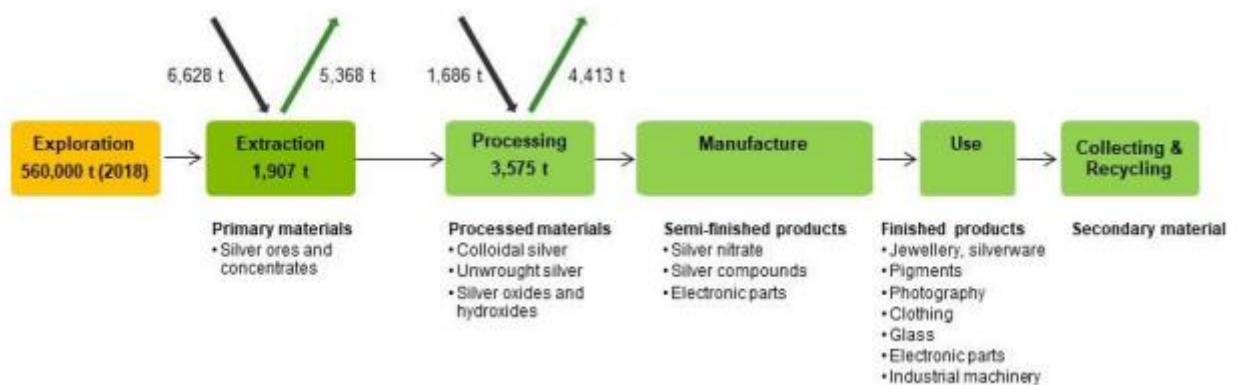


Figura 1.8 Catena del valore semplificata per l'argento nell'UE

Global production	Global Producers	EU consumption	EU Share	EU Suppliers	Import reliance
27,476	Mexico 24% Peru 14% China 13% Chile 5% Russia 5%	19,514	71%	Mexico 41% Argentina 27% Peru 15% Bolivia 11% Canada 2%	54%

Tabella 1.2 Domanda e offerta di argento in tonnellate metriche, media 2016-2020

Prezzi: i prezzi dell'argento sono aumentati in modo significativo nel 2011 e hanno raggiunto un massimo storico di US\$ 35/troy oncia (USGS, 2022). Le banche centrali miravano a ridurre il prezzo dei metalli preziosi dopo il 2011, cercando di normalizzarlo rispetto al livello pre-2010 (CE, 2020). Questa normalizzazione è ancora più evidente dopo il 2013, dove i prezzi variavano da US\$ 16/troy once in 2018 a US\$ 23/troy oncia in 2013. I prezzi dell'argento sono più volatili di quelli dell'oro perché i mercati dell'argento sono più piccoli rispetto a quelli di altri metalli (ad esempio, oro), hanno una minore liquidità sul mercato e fluttuazioni della domanda dovuti a impieghi industriali e investimenti (CE, 2020).

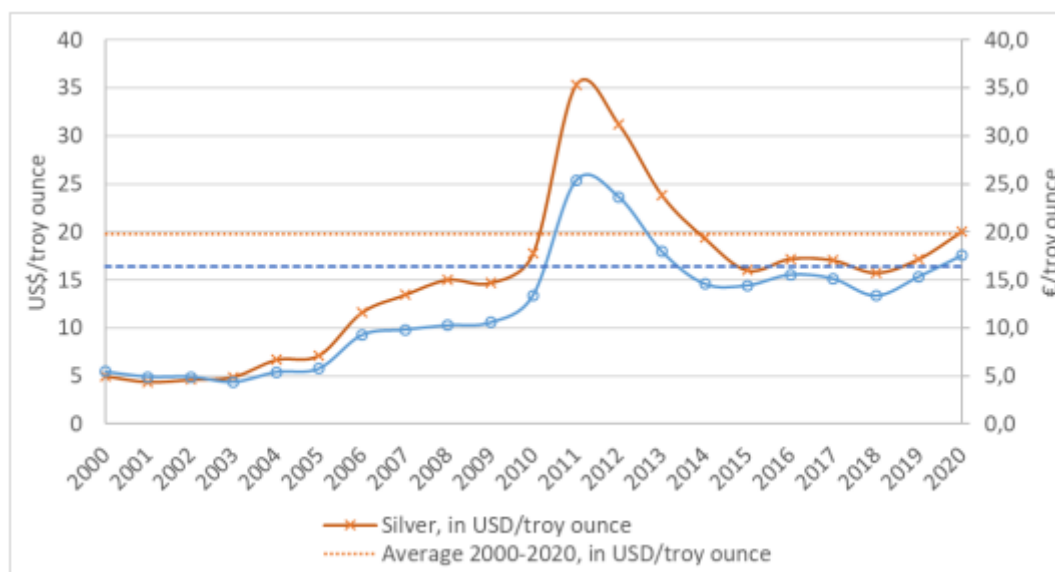


Figura 1.9. Prezzo medio annuo dell'argento tra il 2000 e il 2020 (USGS, 2021)

Approvvigionamento primario: Secondo l'Istituto dell'argento, nel 2021 la fornitura globale di argento, suddivisa tra quella primaria e quella proveniente da fonti secondarie, ha raggiunto 31.017 t, che è un aumento del 5% rispetto al 2020, mentre la domanda è stata leggermente superiore con 32.622 t (un aumento del 19% rispetto al 2020) (Metal Focus Team 2022). Nel 2020 l'estrazione dell'argento all'interno dell'UE ha prodotto 1.961 t Ag (Eurostat, 2022), questa quantità si riversa principalmente nelle catene di approvvigionamento europee, riducendo così la dipendenza dalle

importazioni. Il Messico è il più grande produttore di minerale d'argento del mondo, contribuendo con circa il 24% del totale mondiale. Questo paese è di gran lunga il più grande produttore di minerale d'argento, mentre la maggior parte degli altri paesi producono l'argento come sottoprodotto delle miniere destinate ad altri metalli. Nel 2021, il 72% della produzione di argento estratto proveniva da piombo-zinco, rame e miniere d'oro.

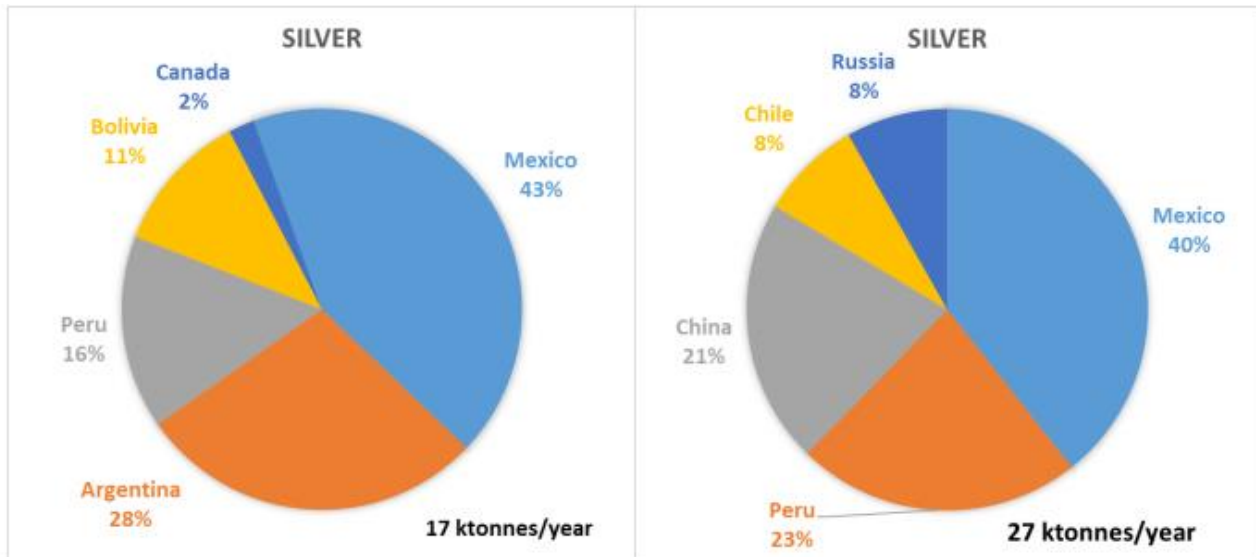


Figura 1.10. Approvvigionamento UE di argento e produzione mineraria globale (media 2016-2020)

Fornitura secondaria: il tasso di riciclo di fine vita per l'argento è stimato globalmente al 19% nel 2020, ma sono state registrate anche percentuali del tasso di riciclo di fine vita (eol-RIR), che vanno dal 20% (GFMS, 2015; 2019) all' 80% (UNEP, 2011) (workshop SCRREEN 2019). A livello europeo, la Eol-RIR è 4,23%, è stato il più alto tasso registrato per quel che riguarda il prezzo dell'argento. Nelle applicazioni in cui l'argento ha un uso meno dissipativo, come nelle parti elettriche ed elettroniche nei veicoli elettrici, le perdite si verificano in operazioni di raccolta, triturazione e recupero metallurgico.

Usi: L'argento è utilizzato per una grande varietà di impieghi, da quelli industriali come le applicazioni elettroniche a quelli estetici come nel caso dei gioielli, fino a quelli degli investimenti.

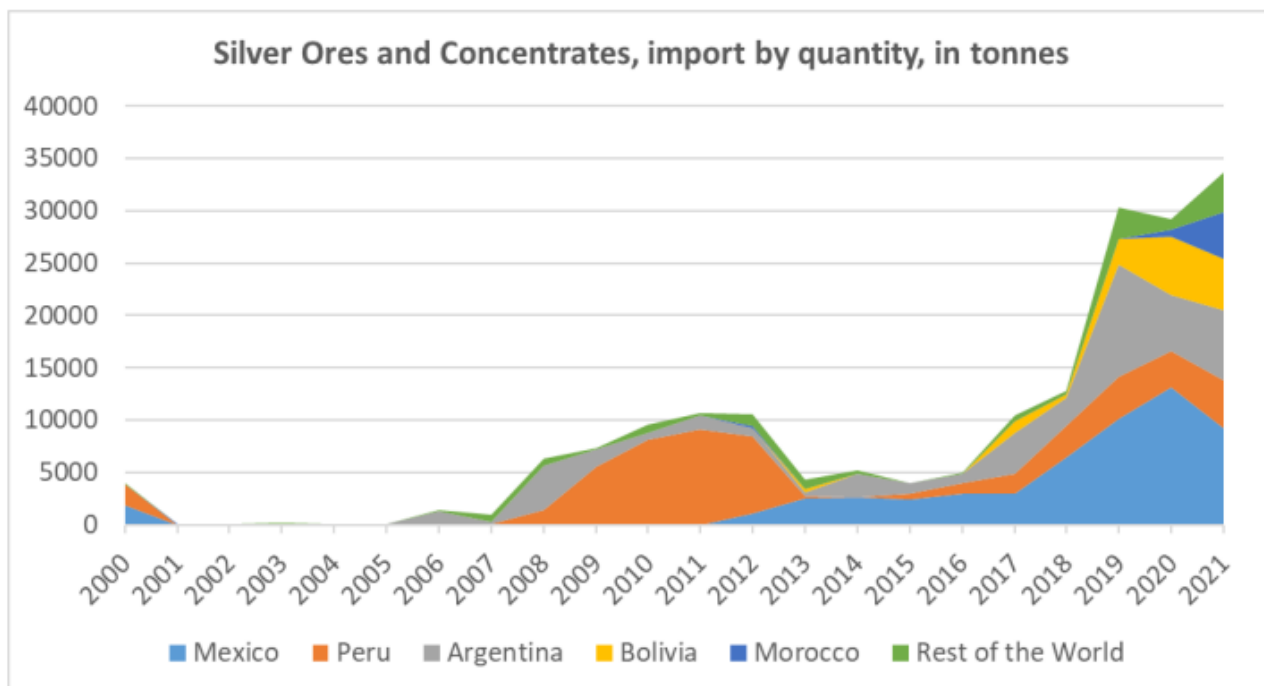


Figura 1.11: Usi dell'argento nell'UE nel 2021

Sostituzione: In linea di principio, l'argento utilizzato nel settore orafa (monete e argenteria) è sostituibile da altri metalli, a seconda del prezzo e dei requisiti di qualità. Il rame, l'alluminio e altri metalli preziosi invece, possono sostituire l'argento (completamente, o parzialmente) in molti usi elettrici ed elettronici. In brasatura, la sostituzione dell'argento con altri metalli come lo stagno è possibile, anche se le prestazioni fisiche e chimiche sono leggermente ridotte. Esistono diverse opzioni per sostituire l'argento nelle applicazioni fotografiche tradizionali, come ad esempio, le pellicole con un contenuto di argento ridotto, le pellicole in bianco e nero esenti da argento e xerografia.

COMMERCIO NELL'UE

L'argento è valutato nella fase di estrazione e di trasformazione/raffinazione. La figura 1.12 illustra la quota di importazioni nell'UE di minerali d'argento e le loro relative concentrazioni provenienti da vari paesi. I principali partner di importazione dell'UE sono Messico (30%), Perù (28%), Argentina (24%), Bolivia (8%). L'importazione di minerali d'argento dal Messico è iniziata dal 2012 con 1.036 tonnellate e ha raggiunto a 9, 174 tonnellate nel 2021. L'importazione di minerali d'argento e concentrati dal Marocco è stata aumentata durante il 2020 e il 2021.

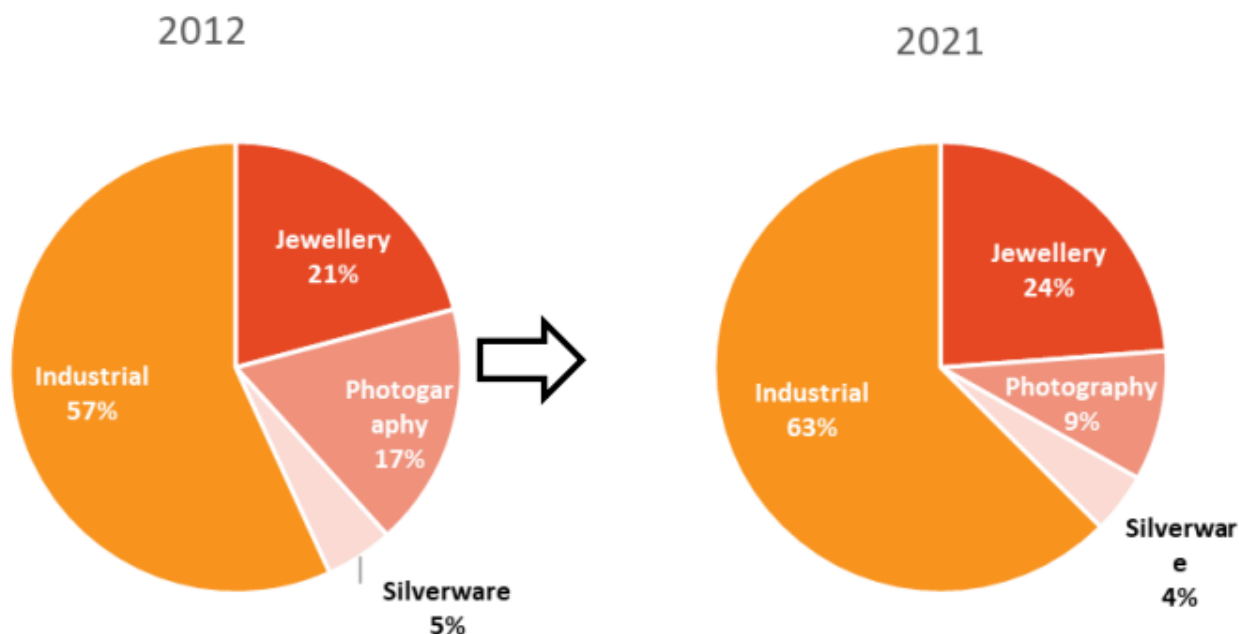


Figura 1.12. Importazioni UE di minerali di argento e di concentrati (CN 261610) dal 2000 al 2021 (Eurostat, 2022)

1.2.1 Domanda e consumi globali ed europei

Come media per il periodo 2012-2016, l'UE ha consumato circa 3.167 t di argento in forma di minerali (Eurostat, 2019b). Invece, la percentuale del consumo dovuto alla dipendenza dalle importazioni di argento è del 18%. Quando si tratta di argento lavorato e metallo argentato, l'UE consuma 849 t nello stesso periodo 2012- 2016. L'UE è un esportatore netto di argento metallico (Eurostat, 2019b). Il Silver Institute (2022) stima il consumo medio annuo mondiale di argento come circa 27,4 Ktons per 2017-2021. I dati relativi alle importazioni e alle esportazioni di argento sono estratti da Eurostat Comext (2022). I dati sulla produzione sono estratti da ADM (2022).

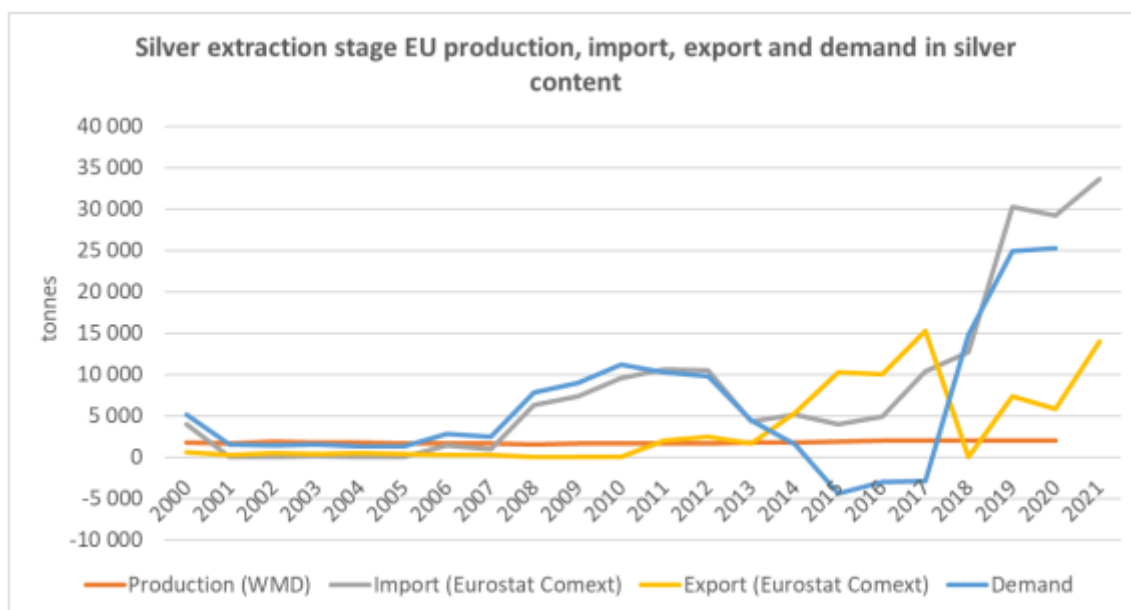


Figura 1.13. Livello di lavorazione dell'argento (CN 26161000) Consumo apparente nell'UE. Dati sulla produzione disponibili da ADM (2022). Il consumo è calcolato in contenuto di argento (produzione UE + import-export).

1.2.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari

L'argento è utilizzato per una varietà di applicazioni industriali ed estetiche come l'elettronica e l'oreficeria, nonché come puro investimento. Circa un quarto della domanda globale di argento nel 2021 è venuto da investimenti (The Silver Institute, 2022). Per quanto riguarda la valutazione della sua criticità, le applicazioni di argento monetario non sono rilevanti, mentre al contrario, quelle industriali hanno un importante interesse economico. Di conseguenza, come nelle precedenti valutazioni di criticità solo queste ultime applicazioni saranno prese in considerazione. Le principali applicazioni di argento sono all'interno del settore industriale, che rappresentano il 63% della domanda di argento europeo nel 2021. All'interno di queste percentuali, l'argento viene utilizzato per i beni elettronici, fotovoltaici, come lega di brasatura o saldatura. Tra il 2012 e il 2021 la quota della domanda europea per le applicazioni industriali è aumentata, mentre la domanda globale di argento per usi fotografici è diminuita del 60 % negli ultimi dieci anni. La domanda europea di fotografia e argenteria nel 2021 è stimato, sulla base della domanda europea rispetto al Nord America (per la fotografia) e domanda globale (per argenteria) del 2012 (quota di domanda tra queste regioni si presume per rimanere costante nel tempo). e in altre applicazioni industriali. domanda globale di argento per il fotovoltaico più che raddoppiato a livello globale.

1.2.3 Altre applicazione dell'argento

Gioielli, argenteria e monete

- Malleabilità, riflettività e lucentezza rendono l'argento un metallo prezioso popolare per le applicazioni estetiche. Poiché è così morbido, l'argento deve essere legato con metalli di base, come il rame, come nel caso della sterlina argento (92,5% argento, 7,5% rame).
- È resiste all'ossidazione e alla corrosione,
- È meno costoso dell'oro, l'argento è una scelta popolare per i gioielli
- I metalli di base argentati offrono un'alternativa meno costosa all'argento.

Elettrica ed elettronica

- L'utilizzo di Silver nell'industria elettrica ed elettronica è molto diffuso grazie ai suoi elevati consumi elettrici e termici conducibilità.
- viene utilizzato per contatti elettrici, interruttori e componenti elettronici passivi come condensatori ceramici multistrato. I mercati finali per questi componenti includono telefoni cellulari, PC, computer, applicazioni automobilistiche tra molti altri usi.

Fotovoltaico

- L'uso dell'argento nelle celle solari fotovoltaiche è principalmente come pasta conduttiva per le celle di silicio cristallino a film spesso

Vernici

- Composti a base di argento e argento sono altamente antimicrobici in virtù delle loro proprietà antisettiche per diversi tipi di batteri, mentre hanno anche bassa tossicità e sono biocidi di lunga durata con alto stabilità termica e bassa volatilità.
- una superficie rivestita con vernice argento-nanoparticella mostra eccellenti proprietà antimicrobiche, e per questo motivo l'argento è molto popolare nell'industria della pittura (Kumar et al, 2008).

Fotografia

- L'elevata riflettività ottica dell'argento ha dato il suo uso storico per la fotografia cinematografica, ed era stato uno degli usi industriali primari di argento fino all'aumento dei media digitali.
- La fotografia cinematografica tradizionale si basa sulla sensibilità alla luce dei cristalli di alogenuro d'argento presenti nella pellicola. Quando il film è esposto alla luce, i cristalli di alogenuro d'argento cambiano per registrare un'immagine latente che può essere sviluppato in una fotografia.

Batterie

- altra applicazione elettronica di argento è in batterie che impiegano ossido di argento o leghe di zinco argento. Queste batterie leggere ad alta capacità funzionano meglio ad alta temperatura rispetto ad altre batterie
- L'ossido d'argento è utilizzato nelle batterie a bottone che alimentano macchine fotografiche e orologi, nonché nel settore aerospaziale e applicazioni di difesa. Batterie argento-zinco offrono un'alternativa ad altri comunemente applicati nelle tecnologie delle batterie.

Leghe per Brasature e Saldature

- Quando pezzi di metallo come tubi, rubinetti, condotti e fili elettrici sono uniti insieme il processo si chiama brasatura o saldatura, in base a quanto calore viene applicato alla giunzione. Senza argento, nessuno di questi collegamenti sarebbe forte, a prova di perdita, o elettricamente conduttivo come l'originale materiale.

1.2.4 Approvvigionamento a partire da materiali secondari/riciclo

Il tasso di riciclo di fine vita per l'argento è stimato globalmente al 19% nel 2020. Il riciclo è aumentato per il secondo anno consecutivo, salendo del 7% nel 2021 a un massimo di 8 anni di 5,382t. (GFMS,2022). Il riciclo è destinato ad aumentare per un terzo anno consecutivo nel 2022 con una previsione di guadagno del 4%. Questo sarà ancora una volta guidato dal settore industriale, contributi minori deriveranno anche dal recupero di argento da vecchi gioielli e argenteria (GFMS, 2022). Gioielli, argenteria e monete hanno tassi di riciclo molto elevati, in genere superiore al 90% a causa della facilità di raccolta e riciclo di queste applicazioni.

Gli scarti d'argento di bassa qualità vengono invece restituiti a una fonderia per l'elaborazione.

- l'eol-RR varia notevolmente a seconda dell'applicazione (UNEP, 2011):
- Veicoli (parti elettriche ed elettroniche): 0%-5%
- Elettronica: 10%-15%
- Applicazioni industriali: 40%-60%
- Altri: 40%-60%

Per le applicazioni in cui l'uso dell'argento è meno dissipativo, come nelle parti elettriche ed elettroniche nei veicoli e elettronica, si verificano perdite nelle operazioni di raccolta, triturazione e recupero metallurgico. Per l'elettronica in particolare, tassi di recupero come stato dell'arte anegli impianti metallurgici può essere vicino al 100% del contenuto di argento, se i circuiti stampati sono opportunamente raccolti e pretrattati.

1.3 INDIO

Indio (simbolo chimico In, numero atomico 49) è un metallo argenteo molto morbido, duttile e malleabile con una durezza di 1,2 su scala Mohs. Ha una densità di 7,31 g/cm³ (simile a quello

dello stagno), ha un basso punto di fusione di 156,6 °C, un alto punto di ebollizione punto di 2072 C e diventa superconduttore a 3,37 K (-269,78 C). Il più importante fonte commerciale di indio è il minerale zinco sfalerite. Circa il 95% dell'indio primario raffinato prodotto nel mondo proviene dalla lavorazione dei minerali di zinco (Lokanc, M. et. al., 2015). L'indio è valutato in fase di estrazione e trasformazione (indio metallo), considerando il commercio di indio greggio; polveri di indio (codice commerciale CN81129281) [1]

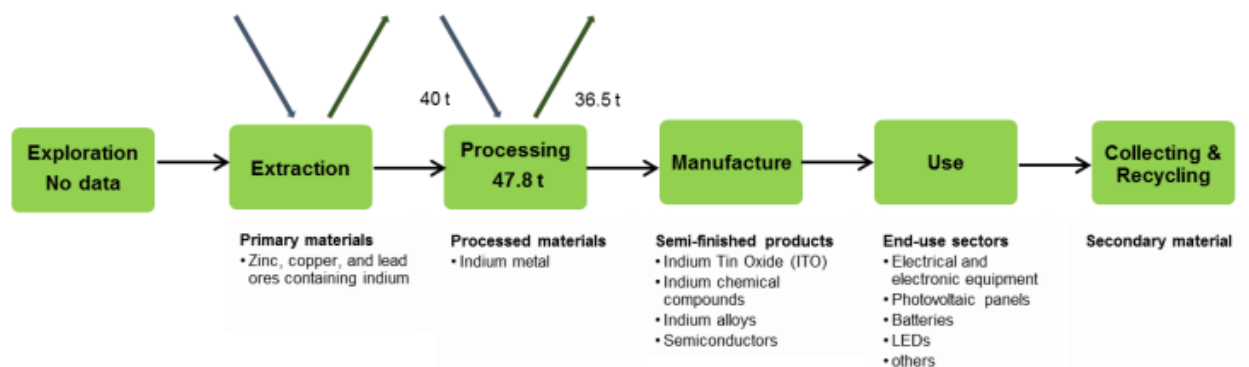


Figura 1.13: Catena del valore semplificata per l'indio nell'UE

Global production (t)	Global Producers	EU consumption (t)	EU Share	EU Suppliers	Import reliance
845	China 50% Korea 26% Japan 8% Canada 8% France 4%	6.5	0.8%	China 43% Taiwan 25% United States 14% Great Britain 9% South Korea 3%	2.5%

Tabella 1.3. Offerta e domanda di indio in tonnellate metriche, media 2016-2020

Prezzi: I prezzi dell'indio sono stati sostenuti grazie all'accumulo di scorte presso la la Fanya Metals Exchange (FME) che è stata fondata nel 2011 a Kunming, in Cina, fino al suo crollo nell'agosto 2015 (USGS, 2016). Nel 2015, Kunming governo comunale ha annunciato un'indagine penale contro FME per la raccolta di fondi illegali. Dal crollo di FME, i prezzi dell'indio sono scesi da 700 a 200 dollari al chilogrammo nel 2018 (USGS, 2016).

Approvvigionamento primario: L'indio si trova come elemento in traccia in alcuni minerali di zinco, rame, piombo e stagno, ma è per lo più recuperato dal minerale zinco-solfuro sfalerite. L'abbondanza di indio nella crosta superiore continentale della Terra è stimata a 0,056 ppm (Rudnick & Gao, 2014). La produzione mondiale di indio primario nelle raffinerie è stata di circa 845 tonnellate all'anno in media nel periodo 2016-2020 (WMD, 2022). La Cina ha continuato a

essere il principale produttore con quasi la metà della produzione globale (50%). La produzione rimanente è stata prevalentemente in Corea del Sud (quota del 25%), Giappone (8%), Canada (8%) e Russia (4%). La produzione di indio raffinato nell'UE ammonta a 54 tonnellate all'anno in media nel periodo 2016-2020 e rappresenta circa il 6% della produzione mondiale. 6% della produzione mondiale.

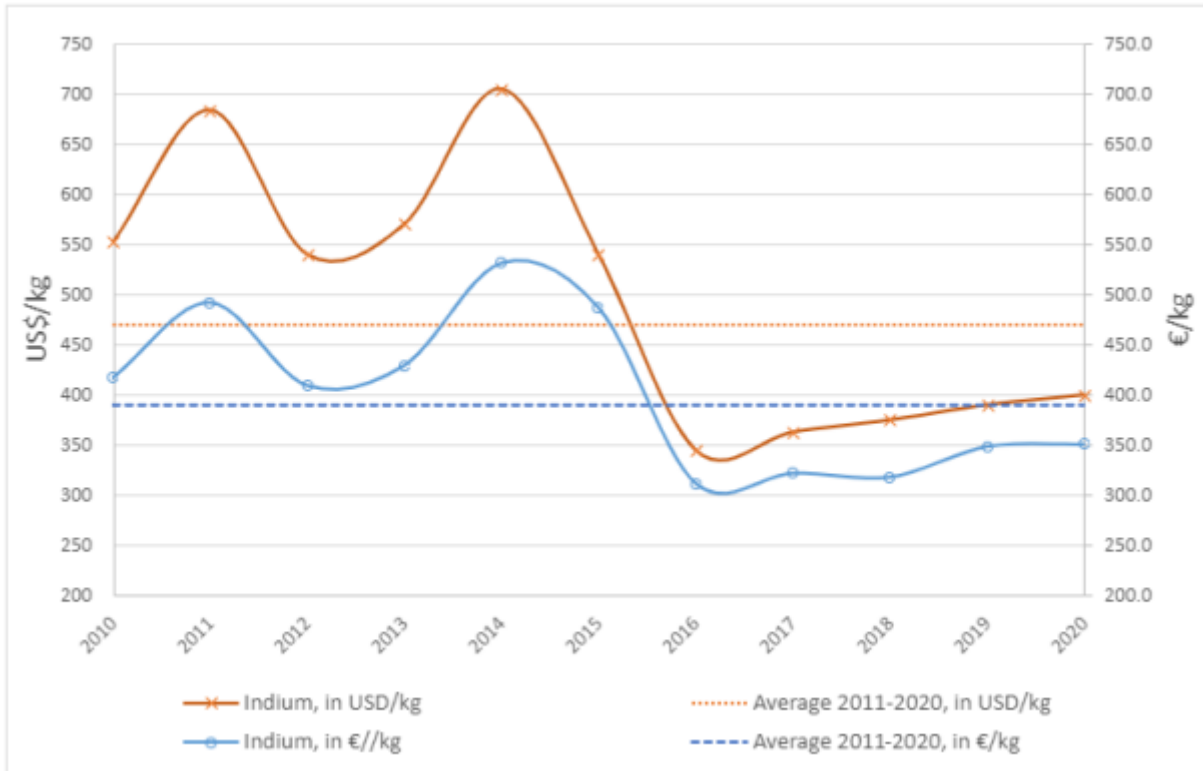


Figura 1.14. Prezzo medio annuo del litio tra il 2000 e il 2020 (USGS, 2021).

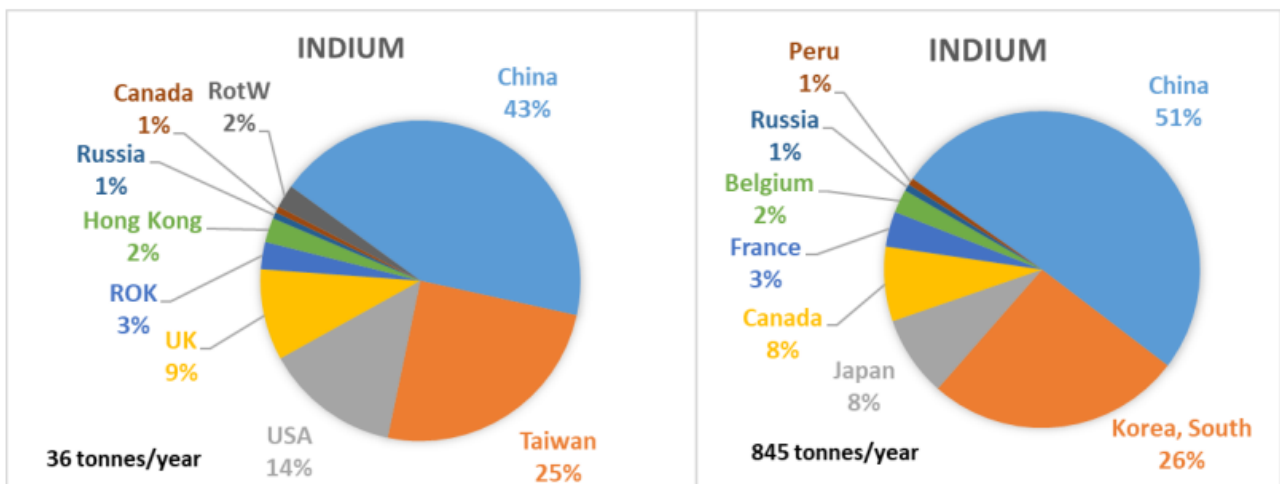


Figura 1.15. Approvvigionamento UE di indio (Eurostat 2022) e produzione globale (ADM 2022), (media 2016-2020,)

Alimentazione secondaria: La produzione mondiale di indio secondario raffinato è derivata quasi esclusivamente dal riciclo di scarti di produzione (nuovi rottami = prodotti semilavorati o rottami pre-consumo) di rifiuti di produzione (nuovi rottami = prodotti semilavorati o rottami pre-consumo) piuttosto che dal recupero da fine vita (EoL). I rottami nuovi utilizzati nella produzione secondaria di indio sono costituiti principalmente da rifiuti di ossido di indio e stagno (ITO), utilizzati come materiale di partenza dell'ITO per produrre rivestimenti a film sottile su schermi piatti a cristalli liquidi (LCD), diodi a emissione luminosa (LED) o schermi al plasma, che rappresentano circa l'84% del consumo totale di indio a livello mondiale. Il riciclo dell'indio in EoL è inesistente a causa di concentrazioni minori di indio nei prodotti di consumo, della mancanza di una tecnologia appropriata o di incentivi economici bassi rispetto ai costi di riciclo (Ylä-Mella J., 2016).

Usi: L'applicazione principale dell'indio è rappresentata dai film sottili di ITO. L'ITO è una miscela di ossido di indio (III) (In_2O_3) e ossido di stagno (IV) (SnO_2), in genere 90% In_2O_3 , 10% SnO_2 in peso. L'ITO è utilizzato nei display a schermo piatto (FPD), nei parabrezza di automobili e aerei per lo sbrinamento e sono stati utilizzati inoltre per la produzione di tubi catodici touch screen. (CRT) che si trovano, ad esempio, in alcuni sportelli bancomat delle banche, anche se sono in fase di abbandono (Vulcan, 2013). L'indio è utilizzato come saldatore a bassa temperatura e come saldatore senza piombo, sia come lega che come metallo puro. L'indio riduce il punto di fusione delle leghe di saldatura e può migliorare le prestazioni di fatica termica delle saldature. I composti semiconduttori dell'indio ($\text{CuIn}_{1-x}\text{GaSe}_2$) sono utilizzati come materiale per l'assorbimento della luce nella tecnologia CIGS (rame diseleniuro di indio e gallio) e nelle celle solari a film sottile CIS (senza gallio). Grazie alla loro eccellente conducibilità termica e conducibilità termica e duttilità, l'indio metallico, le leghe e i compositi sono utilizzati anche come materiali di interfaccia termica (TIM) nei dispositivi elettronici. Inoltre, l'indio è uno dei tanti sostituti del mercurio nelle batterie alcaline per evitare che l'anodo di zinco si corroda per evitare che l'anodo di zinco si corroda e rilasci idrogeno gassoso.

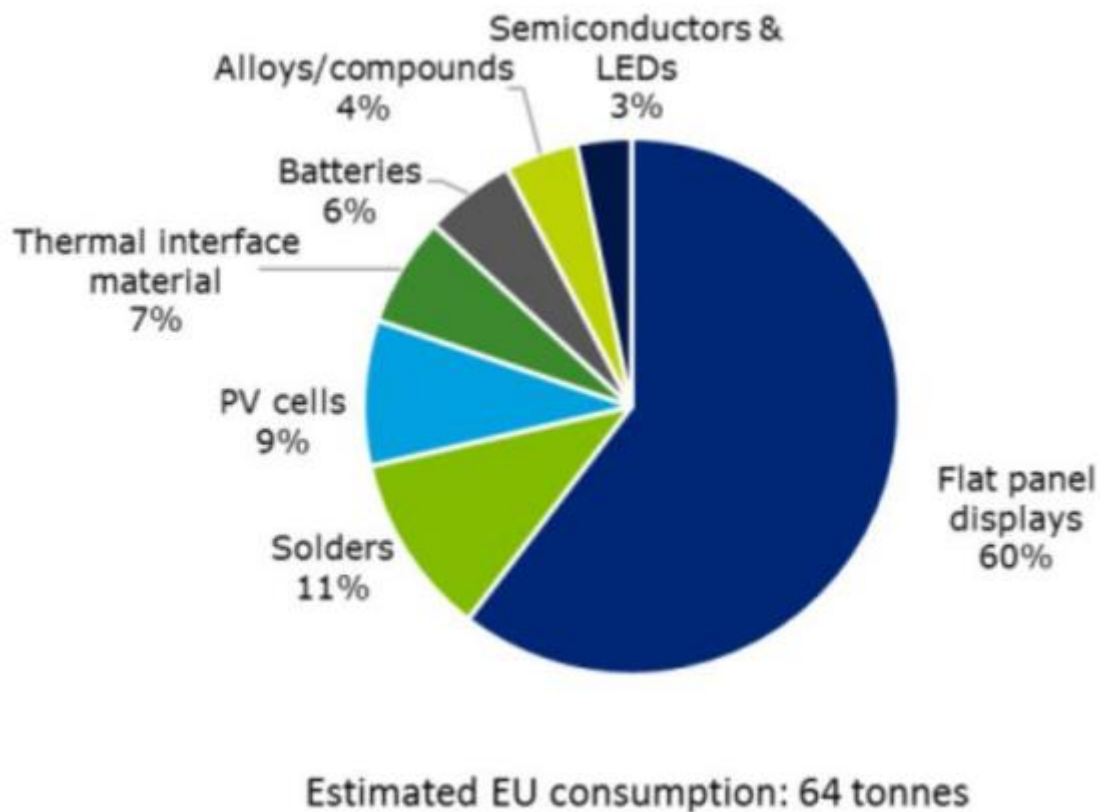


Figura 1.16: Impieghi dell'indio nell'UE, media 2012-2016, nessun nuovo dato (Atlantic, 2016)

Sostituzione: L'ossido di indio-sottile (ITO) è sostituibile negli LCD con l'ossido di antimonio-stagno (ATO). Tuttavia, l'antimonio è classificato come materia prima critica (Commissione Europea 2020). Il fosforo di indio può essere sostituito dall'arseniuro di gallio nei pannelli solari. Tuttavia, anche il gallio è classificato come materia prima critica. (Commissione europea 2020). Le leghe di stagno-bismuto possono sostituire quelle di stagno-indio per le applicazioni di incollaggio e saldatura a bassa temperatura. e saldature a bassa temperatura. Il silicio ha ampiamente sostituito l'indio e il germanio nei transistor, ma non esiste un sostituto per l'indio-gallio. non esiste un sostituto per il nitruro di indio e gallio (InGaN) nei LED.

1.3.1 Domanda e consumi globali ed europei

Il consumo dell'Unione Europea nella fase di lavorazione dell'indio è presentato dal codice HS CN 81129281 Indio grezzo; polveri di indio. polveri. I dati di importazione ed esportazione sono estratti da Eurostat Comext (2022). I dati sulla produzione sono estratti da WMD (2022). A causa di un'anomalia dei dati, i dati relativi alla domanda e all'esportazione sono stati omessi per gli anni 2013-2014. Negli anni 2016-2020, l'UE ha importato principalmente da Cina (43%), Taiwan (25%), USA (14%) e Regno Unito (9%). Tranne picchi nel 2005, 2011 e 2017, la quantità di indio

importato è bassa, tra le 30 e le 40 tonnellate all'anno. La dipendenza media dalle importazioni di indio nella fase di lavorazione è del 2,5% per il periodo 2016-2020.

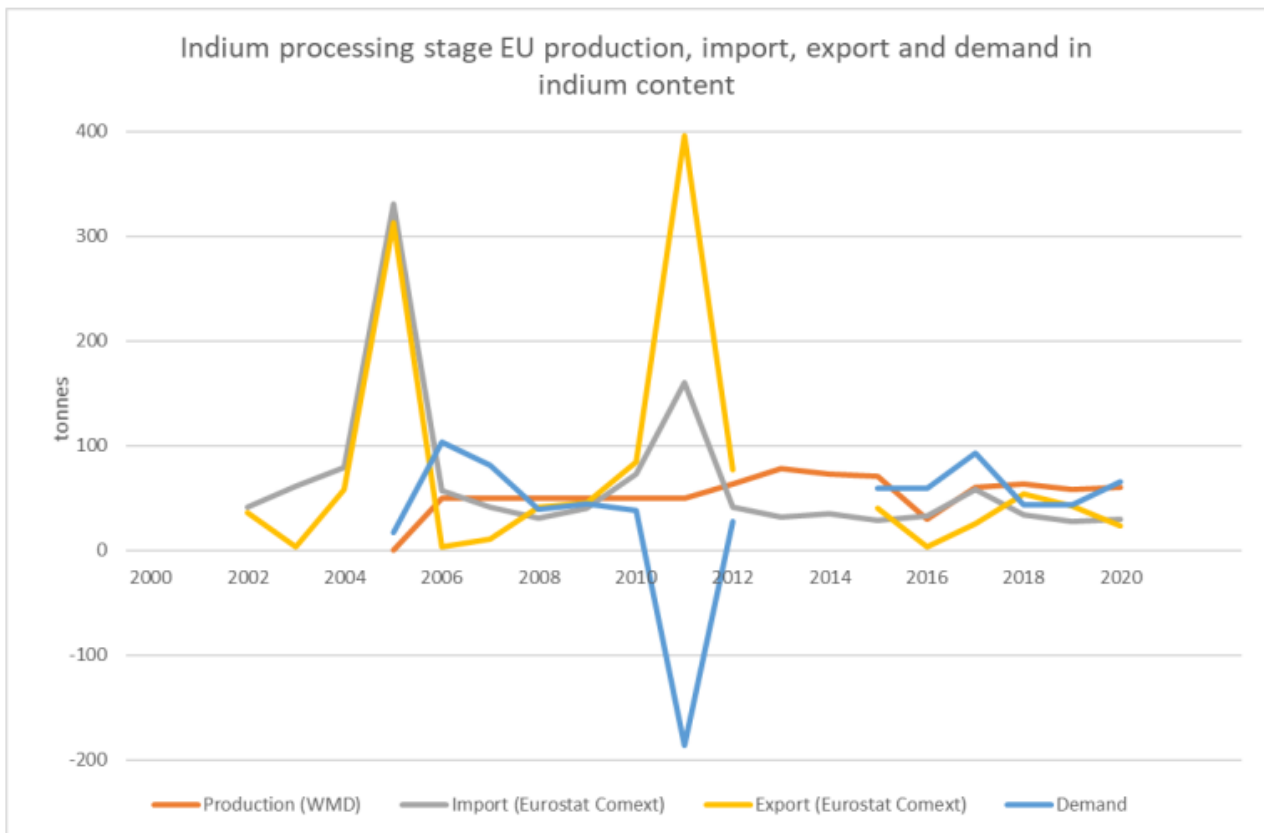


Figura 1.17. Indio (NC 81129281) fase di trasformazione consumo apparente nell'UE. Dati sulla produzione disponibili da ADM (2022) per il 2005-2020. Il consumo è calcolato in contenuto di indio (produzione UE + importazione).

1.3.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari

La Figura 10 presenta la quota dei principali utilizzi dell'indio nell'UE. L'indio prodotto nell'UE è utilizzato principalmente sotto forma di ITO (ossido di indio-stagno) in varie tecnologie di visualizzazione per apparecchiature elettroniche e, in misura minore, in finestre intelligenti per vetri architettonici e automobilistici. Altri usi comprendono aggiunte di leghe per batterie, saldature e composti semiconduttori per celle solari e LED.

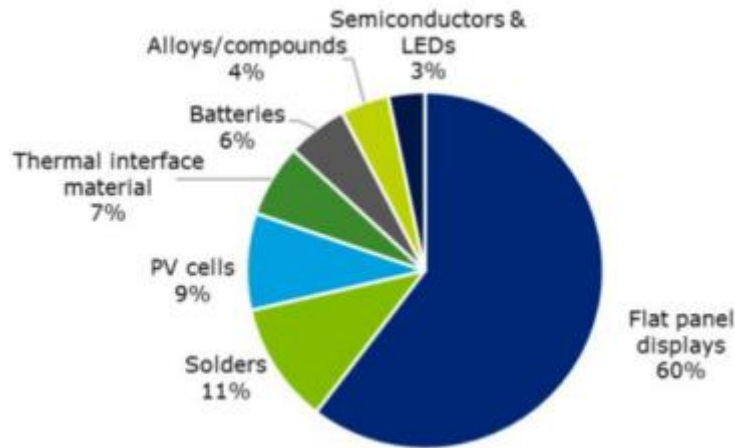


Figura 1.18: Usi finali di Indium nell'UE nel 2016. (fonte: EC, 2020). Nessun ulteriore aggiornamento durante la scheda informativa 2022 (EC CRM Data 2023).

1.3.3 Approvvigionamento da materiali secondari/riciclo

Tasso di riciclo e risorse secondarie

La produzione mondiale di indio secondario raffinato deriva quasi esclusivamente dal riciclo di scarti di produzione (nuovi scarti = prodotti semilavorati o rottami pre-consumo) piuttosto che dal recupero da fine vita (EoL). Il National Renewable Energy Laboratory (NREL) ha stimato che la produzione di indio raffinato da forniture secondarie ha raggiunto le 610 tonnellate nel 2013 (contro le 770 tonnellate dell'offerta primaria) (Lokanc M., 2015). Le fonti secondarie sono dovrebbero integrare l'offerta globale di indio di circa 1.000 tonnellate all'anno, ma i dati precisi sulla quantità di indio secondario recuperato da rottami non sono disponibili, anche se si stima che la quantità sia simile a quella della produzione primaria (Ciacci L.). I nuovi rottami utilizzati nella produzione secondaria di indio consistono principalmente in bersagli sputtering all'ossido di indio e stagno (ITO) esausti, che vengono utilizzati per la produzione di indio. che vengono utilizzati come materiale di partenza dell'ITO per produrre rivestimenti a film sottile su schermi piatti a cristalli liquidi (LCD), diodi a emissione luminosa (LED) o schermi al plasma, che rappresentano circa l'84% del consumo globale di indio a livello mondiale. Solo il 30% del materiale ITO viene effettivamente depositato sul substrato. Il riciclo dell'indio in EoL è inesistente a causa delle piccole concentrazioni di indio nei prodotti di consumo, della mancanza di tecnologie adeguate o di incentivi economici ridotti rispetto ai costi di riciclo (Ylä-Mella J, 2016). Pochissimi dei vecchi rottami (1%) viene riciclato in tutto il mondo (UNEP, 2011). La produzione di quantità crescenti di

RAEE, soprattutto LCD e impianti fotovoltaici, può essere una futura fonte secondaria di indio. Con l'obiettivo di analizzare le dinamiche dei flussi di materiali e di stimare l'entità delle fonti secondarie di indio disponibili per il riciclo, il ciclo dell'indio antropogenico in Europa è stato studiato attraverso l'analisi dei flussi di materiale. I risultati hanno mostrato che la regione è un grande consumatore di prodotti finiti contenenti indio e l'aggiunta cumulativa di indio nelle miniere urbane. cumulativo di indio nelle miniere urbane è stato stimato in circa 500 tonnellate di indio (Ciacci L., 2018).

1.3.4 Altre applicazioni dell'indio

Display a schermo piatto:

L'applicazione principale dell'indio è rappresentata dai film sottili di ITO. L'ITO è una miscela di ossido di indio (III) (In_2O_3) e ossido di stagno (IV) (SnO_2). (SnO_2), in genere 90% In_2O_3 , 10% SnO_2 in peso. Quando viene depositato come film sottile su vetro o plastica trasparente funziona come un elettrodo. L'ITO è utilizzato nei display a schermo piatto (FPD), sia che si tratti di display a cristalli liquidi (LCD), che di pannelli al plasma (PDP) o di schermi OLED (emettitori di luce organica). o display OLED (diodi organici a emissione di luce) - per televisori, computer portatili, notebook e telefoni cellulari. I film sottili di ITO sono applicati ai parabrezza di auto e aerei per lo sbrinamento e la riduzione del ghiaccio e sono stati utilizzati per produrre tubi catodici touch screen. tubi catodici (CRT) touch screen che si trovano, ad esempio, in alcuni sportelli bancomat delle banche, anche se sono in fase di dismissione (Vulcan, 2013). Tutti i 275 tipi di display a schermo piatto sono prodotti in Giappone, Corea del Sud e Cina. Questa applicazione ha rappresentato il 56% dell'utilizzo globale di indio nel 2013 (Indium Corporation, 2013). Gli FPD rappresentano una fonte di materiali preziosi: oltre all'indio, contengono vetro e pellicole polarizzanti, il cui recupero potrebbe portare a vantaggi sia economici che ambientali. I pannelli contenenti indio non sono pannelli contenenti indio non sono attualmente trattati in modo adeguato e il recupero dell'indio da questa frazione residua su scala industriale è ancora una sfida. sfida. Da quando l'indio è stato inserito dalla Commissione Europea in un elenco di materie prime critiche e il suo recupero da fonti secondarie sta il suo recupero da fonti secondarie sta guadagnando sempre più attenzione da parte della comunità scientifica.

Saldature:

L'indio viene utilizzato come saldatore a bassa temperatura e come saldatore senza piombo, sia come lega che come metallo puro. L'indio riduce il punto di fusione delle leghe di saldatura e può

migliorare le prestazioni di fatica termica delle saldature utilizzate nell'industria elettronica, anche in piccole quantità. utilizzate nell'industria elettronica, anche in piccole quantità. La sua duttilità e malleabilità sono mantenute a temperature criogeniche, in modo che un assemblaggio temperature criogeniche, in modo che un assemblaggio possa mantenere una tenuta efficace, anche in ambienti difficili. Le saldature all'indio sono utilizzate anche per le giunzioni vetro-vetro o vetro-metallo.

I composti semiconduttori dell'indio ($\text{CuIn}_{1-x}\text{GaSe}_2$) sono utilizzati come materiale per l'assorbimento della luce nelle celle solari a film sottile CIGS (diseleniuro di rame e indio) e CIS (senza gallio). L'ITO (ossido di indio-stagno) è utilizzato come elettrodo superiore trasparente delle celle fotovoltaiche in CIGS, silicio amorfo e tellururo di cadmio CdTe. L'ossido conduttivo trasparente (ITO) massimizza la trasmissione della luce in entrata nei materiali assorbenti delle celle solari (CIGS, silicio amorfo e CdTe). (strati di CIGS, silicio amorfo o tellururo di cadmio).

Materiale di interfaccia termica:

Grazie alla loro eccellente conducibilità termica e duttilità, l'indio metallico, le leghe e i compositi sono utilizzati come materiali di interfaccia termica (TIM) nelle celle solari. I TIM trasferiscono il calore generato dai semiconduttori a un dissipatore di calore per evitare il surriscaldamento del dispositivo. L'estrema malleabilità dell'indio gli consente di riempire qualsiasi spazio microscopico tra le due superfici, aumentando così il flusso di calore.

Batterie:

L'indio è uno dei tanti sostituti del mercurio nelle batterie alcaline per evitare che l'anodo di zinco si corroda e rilasci idrogeno gassoso. e rilasci idrogeno gassoso. L'indio funziona come il mercurio formando una lega di zinco per inibire la corrosione dello zinco.

1.4 STAGNO

Lo stagno (simbolo chimico Sn, dal termine latino 'Stannum') è un metallo cristallino bianco-argenteo morbido, duttile e malleabile. Ha un basso punto di fusione (232 ° C). È uno dei pochi metalli che è stato utilizzato e commercializzato dagli esseri umani per più di 5.000 anni. Il primo suo uso fu nel 3.500- 3,200 AC per costruire le armi, poco dopo fu utilizzato dai Romani nel primo secolo DC in una lega con rame per ottenere il bronzo. Nonostante questo uso preistorico, la sua abbondanza nella crosta continentale superiore (2,1 ppm), è stimata essere inferiore a quella di altri metalli industriali come alluminio, rame e piombo (Rudnick, 2003). [1]

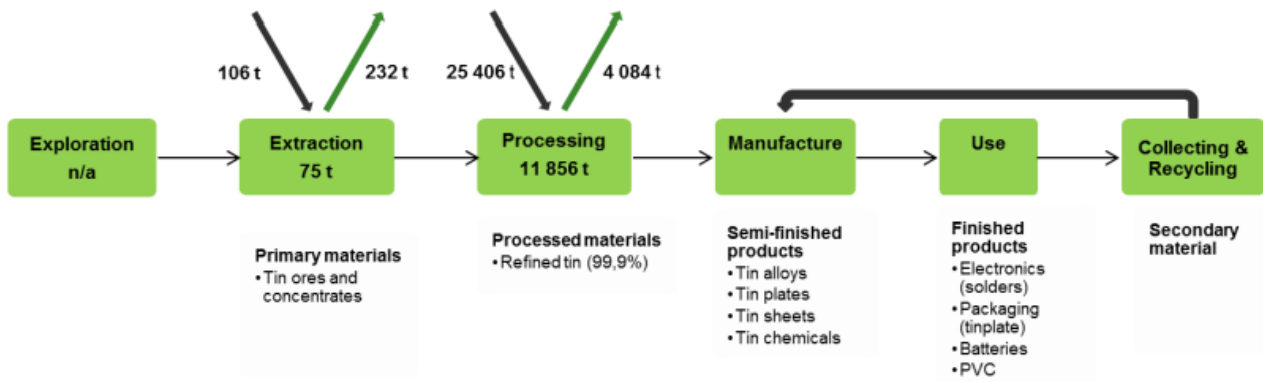


Figura 1.19 Catena semplificata del valore dello stagno nell'UE1

Global production	Global Producers	EU consumption	EU Share	EU Suppliers	Import reliance
300440	China 29% Indonesia 24% Myanmar 17% Peru 6%	49000	18%	Indonesia 46% Peru 15% Malaysia 9%	73%

Tabella 1.4 Offerta e domanda di stagno in tonnellate metriche, media 2016-2020

Prezzi: Negli ultimi anni, sono stati riportati diversi valori riguardanti la dinamica dei prezzi dello stagno. Questi vanno da dimensioni relativamente piccole del mercato e concentrazione dell'offerta su pochi paesi con un'offerta significativa rischio/instabilità, rispetto a fondamentali di mercato deboli (bassa produzione, basse scorte, aumento dei costi di produzione) e impatti di Covid-19 (ad esempio, interruzioni dell'offerta in Indonesia e Malesia) per la domanda crescente. L'uso dello stagno nell'elettronica e nelle saldature senza piombo è stato in passato il principale componente e driver della domanda di stagno decenni

Approvvigionamento primario: Durante il periodo 2016-2020, 300.000 tonnellate di stagno sono state estratte in media ogni anno, nel mondo. La Cina è stato il principale produttore e ha rappresentato il 29% della produzione mineraria globale, seguita da Indonesia (24%) e Myanmar (17%). Gli esperti hanno rilevato che tra il Myanmar e la Cina è in atto il contrabbando di stagno, che ostacola la bontà dei relativi dati commerciali.

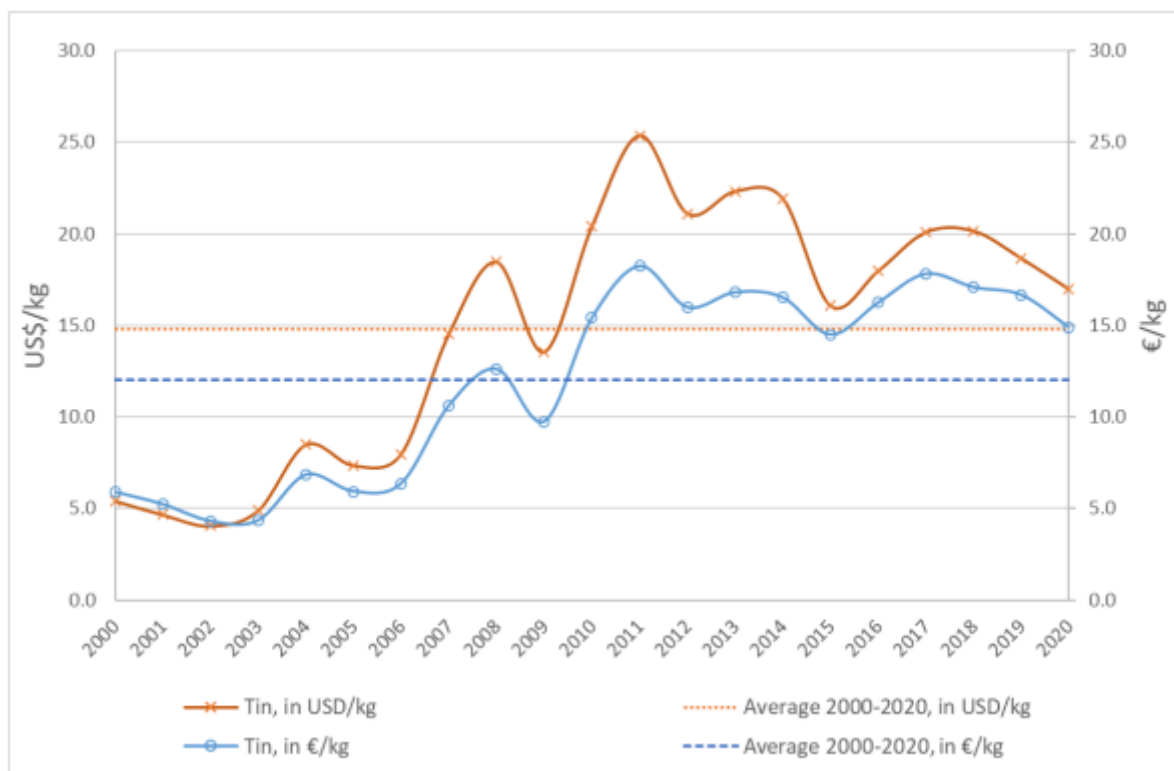


Figura 1.20. Prezzo medio annuo dello stagno tra il 2000 e il 2020 (USGS, 2021)

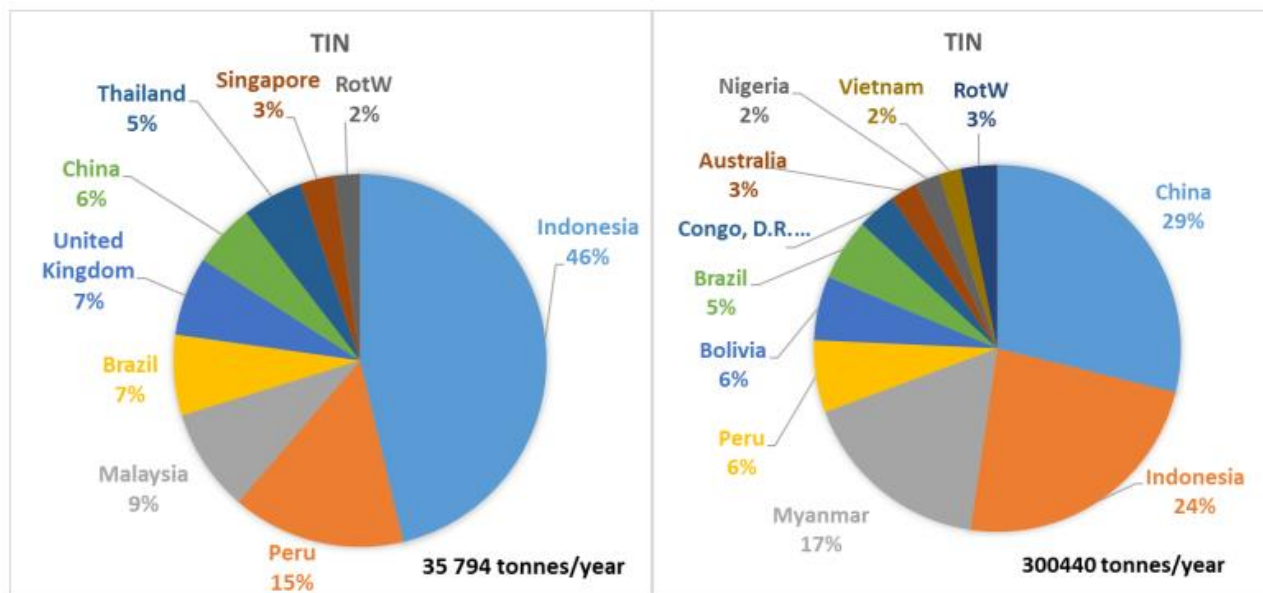


Figura 1.21. Approvvigionamento dell'UE di stagno e produzione globale di miniere (contenuto di stagno, media 2016-2020)

Fornitura secondaria: il tasso di riciclo a fine vita dipende dalle applicazioni, le applicazioni alimentari utilizzate in alimenti e bevande (lattine) hanno il tasso più alto (circa il 65%), seguite dalle saldature in elettroniche (40%). Il tasso di riciclo di fine vita (eol-RIR) dello stagno, comprese

le forme raffinate e non raffinate, è stato calcolato come 30,7% nel 2016, in calo rispetto al 31,4% nel 2015. Le riserve globali di stagno sono state calcolate essere circa 4,7 milioni di tonnellate (Mtonnes) nel 2016, e tra queste risorse, solo circa 2,2 Mtonnes possono essere recuperati economicamente.

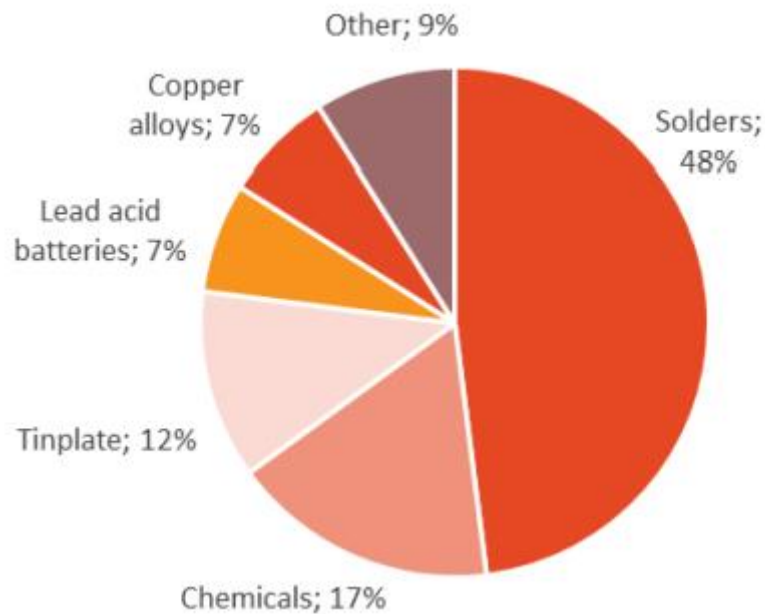


Figura 1.22: Impieghi UE dello stagno

1.4.1 Prospettive per l'offerta e la domanda

Per i prossimi cinque anni, si prevede che la crescita della domanda di stagno si aggirerà intorno al 4%; e le prospettive della domanda a medio-lungo termine sono valutati come 'molto positivi' dalla DERA, 2021, (Commissione europea, 2020; International Tin Association, 2021c). La futura crescita della domanda di stagno dovrebbe essere alimentata dall'aumento delle aree di applicazione 'informatica e robotica', 'energia', 'veicoli autonomi ed elettrici', 'stoccaggio di energia'. La crescita della domanda nelle applicazioni di saldatura potrebbe essere guidata da sviluppi legati al 5G; la pandemia di Covid-19 potrebbe intensificare questi sviluppi (Edison, 2021; Associazione internazionale dello stagno, 2020). L'Asia e l'Oceania dovrebbero essere un importante motore della crescita del mercato dello stagno nei prossimi 5 anni (Mordor Intelligence, 2021). Nel medio-lungo periodo, gli effetti negativi dovuti alla che alla miniaturizzazione elettronica, avranno un peso importante per lo sviluppo e per la della domanda di stagno (Associazione internazionale dello stagno, 2021c). Si prevede che le dinamiche della domanda del mercato dello stagno porranno sfide

all'offerta di stagno. Anche se l'offerta per il “nuovo stagno”(ovvero proveniente da nuovi progetti) dovrebbe entrare nel mercato entro il 2025, l'offerta sarà limitata dai prezzi bassi (e durata di realizzazione del progetto); pertanto, si prevede che l'offerta non sarà in grado di seguire la domanda dopo il 2025, con conseguente deficit di approvvigionamento (DERA, 2021; Home, 2021; International Tin Association, 2021c; MINING.com, 2021). La crescita dell'offerta di stagno potrebbe essere relativamente bassa (0,3% annuo) dopo il 2025 (MINING.com, 2021).

1.4.2 Domanda e consumi globali ed europei

Il consumo mondiale di stagno raffinato è stato di circa 340.000 tonnellate nel 2020 (International Tin Association, 2021b), mentre il consumo medio effettivo annuo di stagno nel periodo 2016-2020 nell'UE è stato di 48.900 tonnellate.

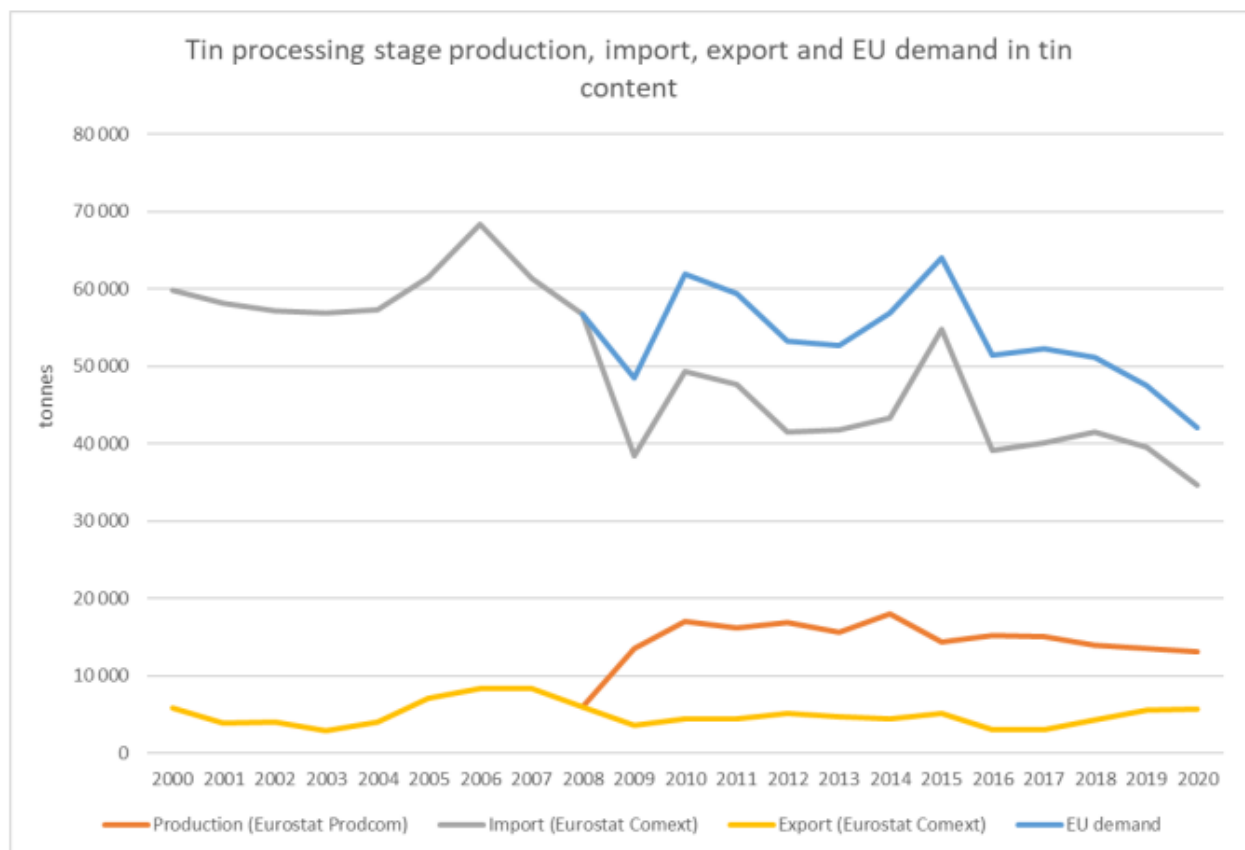


Figura 1.23. Stagno (80011000 Stagno greggio: stagno non legato (>99% stagno) Stadio di trasformazione apparente UE consumo. I dati sulla produzione di Eurostat Prodcom (2021) sono disponibili per il 2008-2020. Il consumo è calcolato in tenore di stagno (produzione UE+importazione-esportazione).

L'applicazione principale dello stagno sono le saldature e la stagnatura dell'acciaio. I prodotti chimici dello stagno sono utilizzati in varie applicazioni. Un ulteriore consumo di stagno può essere attribuito alla produzione di batterie al piombo e leghe di rame come il bronzo. Il confronto con i dati sugli usi finali nel 2010 mostra, che i valori delle quantità di saldature e stagnature sono leggermente diminuite negli ultimi dieci anni, mentre le quote di prodotti chimici, come le batterie al piombo e il consumo di stagno per le leghe di rame sono aumentati.

1.4.4 Approvvigionamento a partire da materiali secondari/riciclo

Riciclo post-consumo (vecchi rottami) Il tasso di riciclo a fine vita dipende dalle applicazioni, la banda stagnata per alimenti e le lattine utilizzate per le bevande hanno il più alto tasso di riciclo (circa il 65%), seguito dalle saldature del settore elettronico (40%). Il tasso di riciclo di fine vita (eol-RIR) di stagno, comprese le forme raffinate e non raffinato, è stato calcolato come 30,7% nel 2016, in calo rispetto al 31,4% nel 2015. Le riserve globali di stagno sono di circa 4,7 milioni di tonnellate metriche nel 2016, e tra queste risorse, solo approssimativamente 2.2 Mtonnes possono essere recuperate economicamente. Negli ultimi anni, sono stati fatti sforzi significativi sull'ottimizzazione del recupero Sn da risorse secondarie.

1.4.3 Altre applicazioni dello stagno nell'UE

Saldature

Quasi la metà dello stagno viene utilizzato per le saldature su scala globale. Le saldature sono una parte essenziale della vita moderna, unendo insieme tutti i sistemi elettrici ed elettronici su cui la società si basa oggi e nel futuro. Circa l'85% della saldatura è per l'elettronica, come saldature possono essere trovati in circuiti elettrici della maggior parte degli apparecchi elettronici. Il resto è consumato da applicazioni industriali come l'unione di tubi di rame, giunzioni elettriche, fai da te/artigianato e nastro solare per fotovoltaico. Le leghe di stagno hanno una bassa gamma di fusione e possono essere utilizzate per unire altri metalli, rame notevole, a temperatura inferiore che brasatura o saldatura. Sotto pressione normativa, principalmente dall'Europa, il 70 % delle saldature sono ora leghe di stagno senza piombo con il 95 % di stagno contenuto. Una quantità residua di saldature stagno-piombo con stagno al 60 % è ancora utilizzata principalmente nei mercati industriali, ma dovrebbe passare a leghe senza piombo negli anni 2020. Le leghe prive di piombo contengono

piccole quantità di altri metalli, comunemente rame, argento, bismuto o altri elementi (International Tin Association, 2019).

Prodotti Chimici

I prodotti chimici a base di stagno sono utilizzati come catalizzatori per la produzione di poliuretano e silicone. Ci sono numerosi altri usi tra cui galvanotecnica, ceramica, fusione e rivestimento del vetro, contatti relè, prodotti farmaceutici, ignifughi, catalizzatori, ecc., ma anche poliuretano espanso utilizzato sempre più per l'isolamento degli edifici (International Tin Associazione, 2019).

Banda stagnata

La banda stagnata (carta stagnola) per il confezionamento, soprattutto lattine alimentari, rimane un importante settore di consumo. È prodotta da rivestimento in acciaio con un sottile strato di stagno. A causa della sua non tossicità e resistenza alla corrosione, l'acciaio stagnato è comunemente usati come contenitori e chiusure per il confezionamento di alimenti, bevande, prodotti secchi, oli, vernici e prodotti chimici. Rispetto alle alternative, gli imballaggi in banda stagnata sono altamente riciclabili, con alti tassi di raccolta. È fisicamente robusto e in grado di fornire cibo nutriente a basso costo a lunga conservazione, con poco spreco (International Tin Associazione, 2019).

Batterie al piombo acido

Lo stagno viene aggiunto alle griglie delle batterie al piombo-calcio fino all'1,6% per migliorare le prestazioni di colata e di ciclismo in prodotti di fascia alta esenti da manutenzione. Questi sono particolarmente utilizzati nei mercati automobilistici, in particolare start-stop ibridi. Fino al 2 % di stagno può essere contenuto in pali in lega di piombo stagno e cinghie di collegamento delle griglie. Questi possono sostituire le leghe di piombo-antimonio contenenti lo 0,2 % di stagno ancora ampiamente utilizzate nei prodotti allagati. Stazionario batterie per le comunicazioni mobili, l'energia rinnovabile e la rete di distribuzione di bilanciamento tipicamente uso allagato prodotti. Lo stagno è importante anche in altre applicazioni mobili come carrelli elevatori elettrici o e-bike (Internazionale Associazione dello stagno, 2019).

Leghe di rame

Leghe di rame come bronzo e ottone sono utilizzati in molte applicazioni industriali come cuscinetti, molle e connettori elettrici per esempio, così come scultura, monete, campane e strumenti musicali. Il bronzo è una lega di rame e stagno mentre un'altra tipologia di leghe a base di

stagno è l'ottone, una lega di rame, zinco e stagno. Per entrambi, ottone e bronzo, variando la quantità di rame e altri elementi nella composizione cambierà le proprietà della lega. Stagnato rame e bronzo prodotti filo sono sempre più utilizzati in automotive e componenti elettrici (Internazionale Associazione dello stagno, 2019).

1.5 RAME

Rame (simbolo chimico Cu; dal latino "Cuprum") è un duttile, metallo rossastro, utilizzato fin dai primi giorni della storia umana. È un oligoelemento importanti per molti organismi viventi, tra cui umani (Lossin, 2001). Ci sono oltre 150 rame identificato minerali, ma solo una decina di loro sono di importanza. Circa la metà della produzione mondiale di rame è estratto da calcopirite ($CuFeS_2$) (BGS, 2007). Il rame non reagisce con acqua, ma reagisce lentamente con l'ossigeno atmosferico. Questo ossidazione forma un sottile strato protettivo di rame marrone-nero che impedisce l'ossidazione della maggior parte del rame. In l'assenza di aria rame è anche resistente a molti acidi come acido cloridrico, acido solforico o acido acetico (Römpf, 2006). [1]

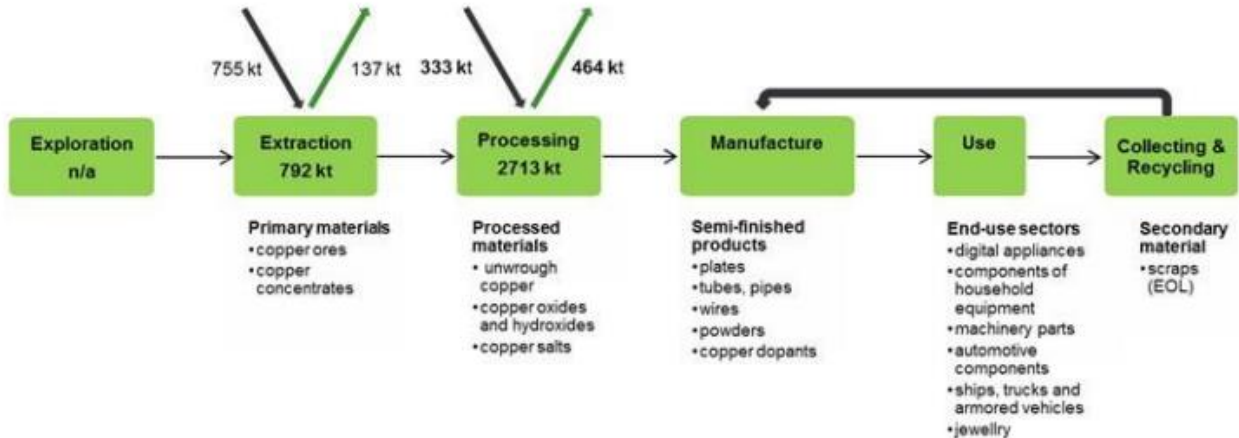


Figura 1.24 Catena del valore semplificata per il rame nell'UE1

Global production	Global Producers	EU consumption	EU Share	EU Suppliers	Import reliance
20,538,727.2	Chile 28% Peru 12% China 8% Congo,D.R, USA 6% Australia, Zambia, Russia, Mexico 4% Canada, Indonesia, Kazakhstan 3%	2,054,007.3	10.0%	Poland 20% Chile 15% Brazil 10% Peru 10% Spain 9% Bulgaria 5% Sweden 5% Canada 4%	48%

Tabella 1.5 Domanda e offerta di rame in tonnellate metriche, media 2016-2020

Prezzi: il prezzo di riferimento si riferisce allo standard catodico LME Grado A (99,99 % Cu). In generale, il prezzo del rame è determinato dall'offerta e della domanda di rame. Inoltre, le attività speculative, i tassi di cambio e le notizie di mercato su le perdite di produzione hanno avuto un impatto sul prezzo (DERA, 2020). Il rame ha raggiunto il suo prezzo più elevato nel 2010, dopo ripresa dalla crisi finanziaria del 2008, quando era al suo valore più basso. Il prezzo è diminuito di nuovo fino al 2015 fino a raggiungere un nuovo picco nel 2017 e poi di nuovo nel 2020, con un più alto dal 2010.

Approvvigionamento primario: La maggior parte del rame è prodotto come il prodotto primario dalle miniere di rame. Inoltre, una quantità significativa di rame viene prodotta come un coprodotto dello zinco, piombo, nichel, e in volumi minori come sottoprodotto da miniere di oro, argento e molibdeno. Produzione mineraria globale di rame tra 2010 e 2020 hanno mostrato un graduale aumento fino al 2016, poi un successivo appiattimento, raggiungendo valori tra 16.100.000 e 20.800.000 tonnellate all'anno (ADM 2022). All'interno dell'UE, sono state prodotte da 760.000 a 960.000 tonnellate di rame dalle miniere nello stesso periodo, con il picco nel 2016. Nel 2020, i principali produttori UE erano dalla Polonia (45 % della produzione UE), Spagna (23 %), Bulgaria (13 %) e Svezia (12 %) (ADM 2022).

Fornitura secondaria: il rame è uno dei metalli più riciclati, infatti, quasi tutti i prodotti di rame possono essere riciclati più e più volte senza perdita di proprietà del prodotto (DKI, 2016) (ICSC, 2021). Gli scarti di rame derivano da scarti della fabbricazione di prodotti semifiniti o nei processi di fabbricazione di prodotti finiti (nuovi rottami), e prodotti di fine vita (rottami vecchi). La produzione di rame raffinato attribuibile ai rifiuti riciclati è classificata come produzione secondaria di rame. I produttori secondari utilizzano processi simili alla produzione primaria. (ICSG, 2021).

L'International Copper Study Group (ISGS) stima che nel 2019, il 30% del consumo globale di rame provengono dal rame riciclato e il tasso medio di riciclo (RIR) per il rame (2008-2018) è del 32%. A livello globale, 9.500 kt di rame sono stati riciclati nel 2019, compresa la produzione raffinata secondaria e gli scarti diretti fusione (ICSG, 2021).

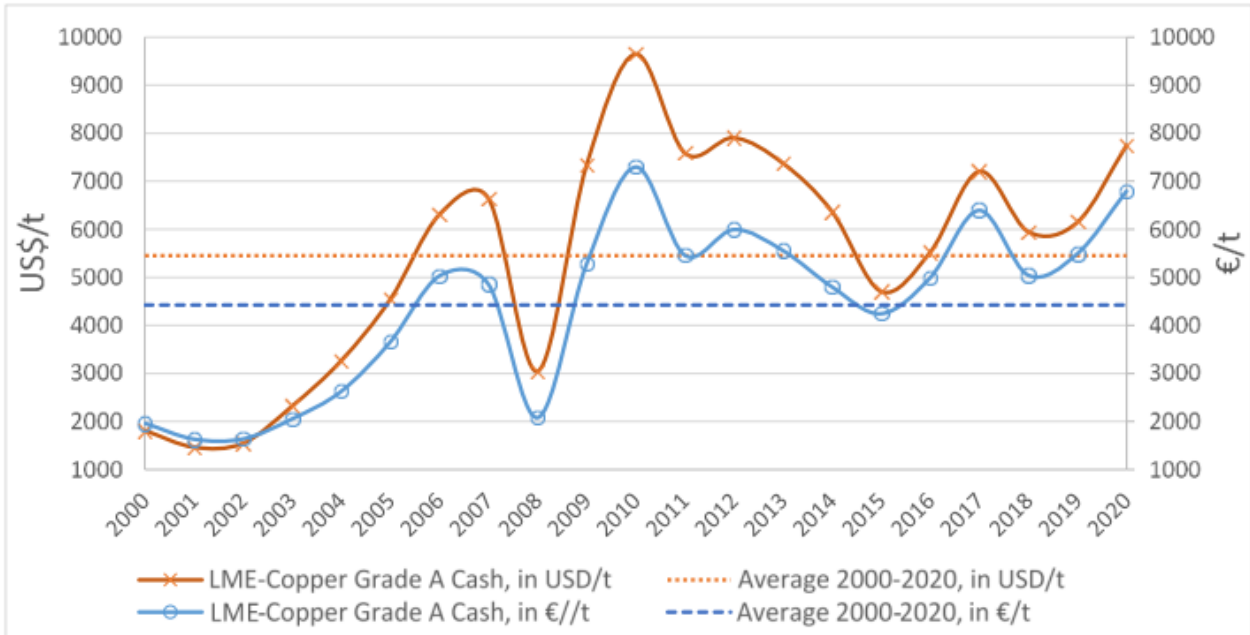


Figura 1.25 Prezzo medio annuo del rame tra il 2000 e il 2020 (USGS, 2021)

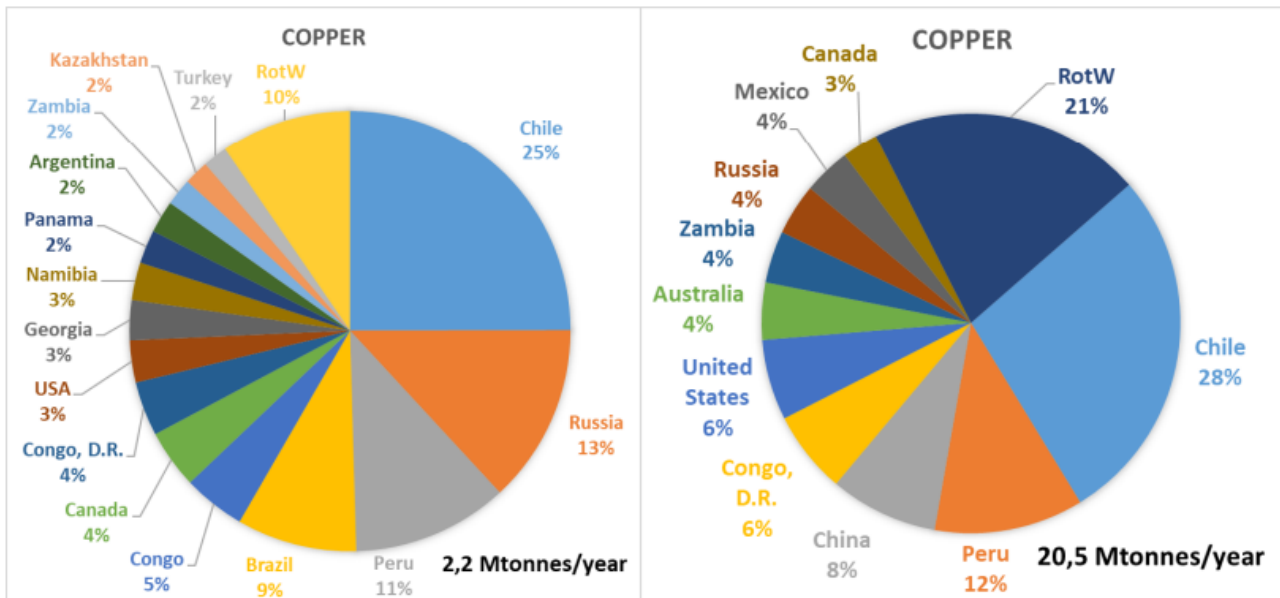


Figura 1.26. Approvvigionamento UE di rame e produzione mineraria globale (media 2016-2020)

Usi: Il rame è cruciale per diverse applicazioni grazie alle sue proprietà uniche. È il miglior conduttore elettrico dopo l'argento. Inoltre, il rame è resistente alla corrosione, duttile e malleabile. Queste proprietà rendono il rame ad un materiale principale per componenti elettricamente conduttivi in una vasta gamma di applicazioni. Il rame utilizzato sono stati abbastanza stabili negli ultimi 10 anni e gli usi dell'UE sono vicini agli usi globali.

1.5.1 Domanda e consumi globali ed europei

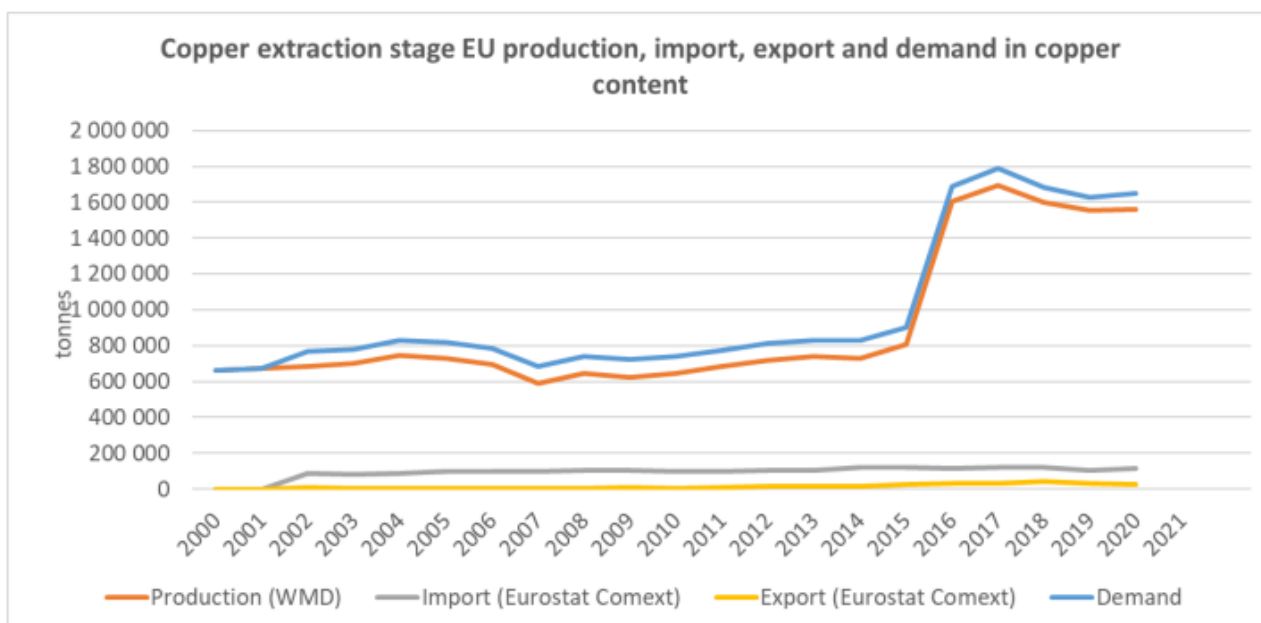


Figura 1.28 Fase di estrazione del rame (CN 26030000) consumo UE apparente. Dati sulla produzione disponibili da ADM (2022). Il consumo è calcolato in contenuto di rame (produzione UE + import-export)

Nel 2021, il consumo globale di rame ha raggiunto i 25,3 Mtonnes all'anno (ICSG, 2022). Il International Copper Study Group ha valutato che il consumo europeo di rame raffinato è circa 4.0 Mtonnes nel 2021 (ibid.). I dati relativi alle importazioni e alle esportazioni sono estratti da Eurostat Comext (2022). I dati sulla produzione sono estratti da ADM (2022). Fase di trasformazione del rame Il consumo nell'UE è presentato dai codici NC 74031300 Rame, raffinato, nella forma di billette, CN 74031100 Rame, raffinato, in forma di catodi e sezioni di catodi, CN 74020000 Rame non raffinato; Anodi di rame per raffinazione elettrolitica e NC 74010000 Opachi di rame; rame da cemento "rame precipitato". I dati relativi all'importazione e all'esportazione sono estratti da Eurostat Comext (2022). I dati relativi alla produzione sono estratto da BGS (2021).

1.5.2 Uso e destinazione finali, globali e comunitari

Rame metallo è valutato in fase di estrazione e di trasformazione/ raffinazione. Una volta trasformato, il rame è scambiato in numerose forme, pure o in lega, nell'ambito della famiglia trade cope 74. Per questa valutazione, l'elenco è stato limitato ai prodotti principali. La figura 1.27 mostra l'andamento delle importazioni e delle esportazioni di minerali di rame e di concentrati in Cu (30% dei minerali e concentrati). L'UE è un importatore importante di minerali di rame e concentrati. Le importazioni sono aumentate da 630 migliaia di tonnellate nel 2000 a 1,2 milioni di tonnellate nel 2017-2018. L'importazione è aumentata continuamente negli ultimi 20 anni con un leggero calo 2009 tale rallentamento della domanda è stato causato della crisi finanziaria. UE è anche grande esportatrice di notevoli quantità di minerali di rame e concentrato. L'esportazione è cresciuta da 66164 tonnellate in 2000-280000 tonnellate nel 2020. L'elevato volume di minerali importati dimostra che l'UE ha una notevole capacità di trasformare questi materiali fino ai vari prodotti di rame.

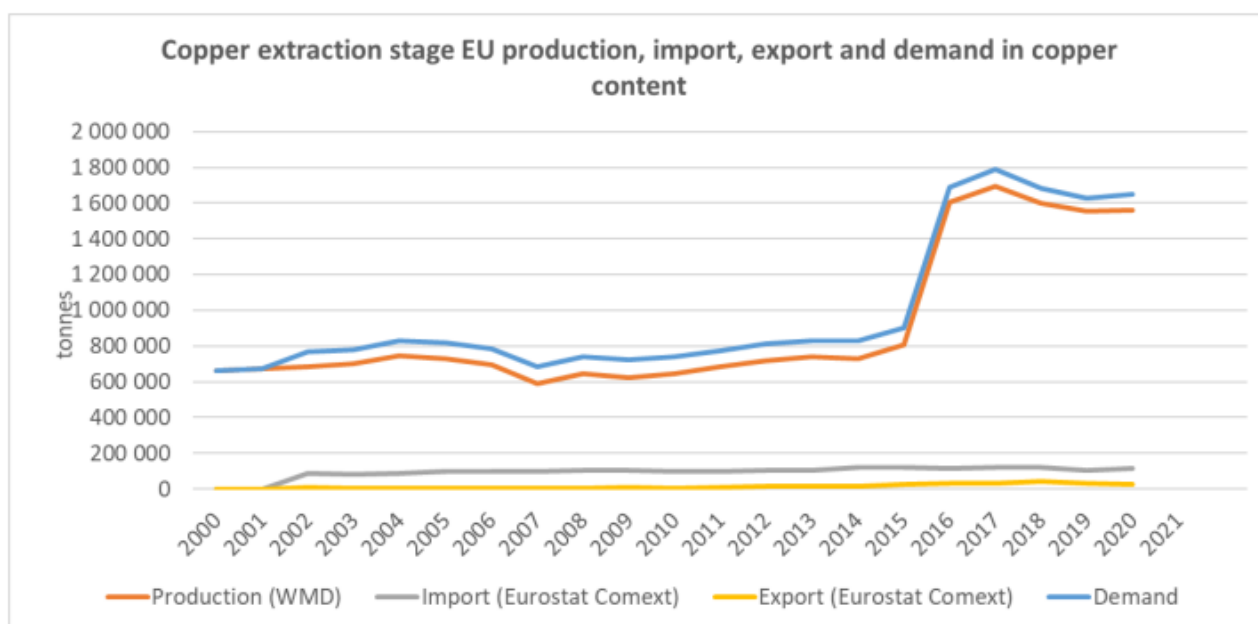


Figura 1.27 Flussi commerciali dell'UE di minerali di rame contenenti rame e concentrati (tenore di Cu, NC 26030000) dal 2000 al 2020 (Eurostat, 2022)

1.5.3 Applicazioni del rame

Applicazioni elettriche ed elettroniche

- Il rame è utilizzato nella produzione di circuiti di potenza ad alta efficienza energetica.
- Fili di rame sono utilizzati per l'alimentazione di energia elettrica dalla centrale alla presa a muro, motore avvolgimenti per motori elettrici e connettori nei computer.

Attrezzature meccaniche

- Il rame e le sue leghe, principalmente ottone e bronzo, sono materie prime importanti per molti tipi di parti meccaniche come cuscinetti a manicotto e altre parti forgiate (CDA, 2016)

Edifici

- Il rame è utilizzato in molte forme in edifici, tra cui come cablaggio, tubi e raccordi, prese elettriche, interruttori e serrature.
- È resistente alla corrosione, antibatterico e impermeabile e quindi è stato utilizzato nella produzione di tubi dell'acqua per almeno 4.500 anni (ECI, 2016a).
- Coperture in rame sono un'altra applicazione comune in cui viene utilizzato per la sua funzionalità e caratteristiche architettoniche (ECI, 2016a).

Automobilistico

- Nel settore automobilistico e dei trasporti, il rame è un metallo essenziale.
- In media ci sono 25 kg di rame in ogni auto. Lo sviluppo di moderno ibrido e completamente elettrico le automobili portano a un consumo di rame ancora più elevato nelle automobili (ECI, 2016a).

CAPITOLO 2 – SCOPO DELLA TESI

In questo particolare periodo storico in cui la tecnologia va di pari passo con l'attività umana, un problema di fondamentale importanza è costituito dalla gestione dei rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche, i cosiddetti RAEE. Un corretto smaltimento dei RAEE porta innanzitutto ad un vantaggio ambientale, poiché le sostanze pericolose contenute al loro interno se non trattate in modo opportuno, possono provocare danni alla salute dell'uomo e all'ecosistema. Inoltre, da tali rifiuti possono essere ricavati materiali e metalli preziosi con un enorme valore economico che diventano materie prime secondarie, entrando nell'economia circolare, secondo il concetto

dell'Urban mining (“estrazione urbana”, ovvero dai rifiuti della città). Una parte consistente dei RAEE è formata da circuiti stampati a fine vita (WPCB, Waste Printed Circuit Boards).

In questo scenario si collocano anche i rifiuti elettronici del settore automobilistico, che sono per questi motivi una preziosa fonte secondaria di materie prime critiche. Tuttavia, l'assenza di una forte regolamentazione sulla gestione, la raccolta e il riciclo dei componenti elettronici delle automobili causa un basso livello di circolarità, con conseguente perdita di materiali preziosi e critici. Il progetto Treasure Horizon 2020 (grant agreement n. 101003587), a questo proposito, ambisce a sostenere la transizione del settore automobilistico verso un'economia circolare attraverso l'impiego di nuove tecnologie sostenibili dal punto di vista economico e ambientale.

In questo contesto, il presente lavoro di tesi si compone di tre distinti filoni di ricerca che hanno come obiettivo comune lo studio e l'ottimizzazione, mediante test su scala laboratorio e pilota, di processi idrometallurgici idonei al trattamento di tre diverse tipologie di materiali, ascrivibili tutti alla famiglia dei rifiuti elettrici ed elettronici (RAEE) e più specificatamente al settore automotive. Le attività sperimentali sono state condotte presso il laboratorio di “Processi di valorizzazione e trattamento integrato di rifiuti e reflui industriali” del Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia. Lo studio dei processi è stato condotto a partire dai brevetti UNIVAQ GoldREC-1 e GoldREC-2. Sulla base di un'analisi dei rischi di approvvigionamento, sono stati selezionati i seguenti materiali critici: i circuiti stampati dei cruscotti delle auto, i circuiti stampati flessibili e l'ossido di indio e stagno dei display a cristalli liquidi. All'interno di questo studio è stata inizialmente effettuata un'attenta analisi della letteratura, utile a conoscere e comprendere gli studi già svolti nello stesso settore. Successivamente sono state effettuate delle prove di caratterizzazione che hanno permesso di determinare il potenziale economico intrinseco di ciascun materiale; in seguito sono state condotte delle prove di lisciviazione, di precipitazione selettiva e di elettrodeposizione per lo studio dei processi idrometallurgici finalizzati al recupero di metalli critici, preziosi e di base. Quindi, i processi sviluppati sono stati ottimizzati mediante tecniche di sperimentazione fattoriale e riutilizzo delle soluzioni residuo con lo scopo di ambire a dei processi Zero-Liquid-Discharge (ZLD). Per raggiungere tali obiettivi è stata effettuata la titolazione dei reagenti chimici per determinarne il loro consumo e definire il loro reintegro per le lisciviazioni in controcorrente e il riuso delle soluzioni nei nuovi cicli di trattamento. Alcune di queste sperimentazioni sono state condotte anche su scala pilota presso l'impianto idrometallurgico riconfigurato nell'ambito del progetto Treasure.

In base ai risultati sperimentali ottenuti è stata poi effettuata un'analisi di processo nella quale sono stati descritti i bilanci di materia e di energia. Per confermare questi risultati, e valutare le tempistiche relative alle operazioni (Gantt) è stata condotta una simulazione dei processi tramite il software SuperPro Designer. Infine, con l'obiettivo di valutare la sostenibilità economica del processo sono stati stimati i costi operativi (OpEx), i costi d'investimento (CapEx) e i ricavi.

CAPITOLO 3 - INTRODUZIONE

3.1 INTRODUZIONE AI RAEE

Con il termine RAEE (Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche), si intende una categoria di rifiuti costituita da apparecchiature elettriche e/o elettroniche come, ad esempio: smartphone, radio, computer, TV, elettrodomestici, schede elettroniche ecc.

I RAEE contengono quantità apprezzabili di metalli di base e preziosi come il rame, lo stagno, l'oro, l'argento e il platino. Come precedentemente detto, essi costituiscono un rifiuto e, pertanto, senza un loro riciclo tutti questi metalli andrebbero persi causando così ingenti problemi di carattere economico e ambientale.

Nel nuovo millennio, a causa del progresso tecnologico e dell'avvento di nuove tecnologie, si è registrato un boom nella produzione dei RAEE. Come riportato in un report delle Nazioni Unite, nel solo 2019 si è registrato a livello mondiale un record di 53.6 milioni di tonnellate di RAEE prodotte e non riciclate correttamente, con una perdita di 57 miliardi di dollari per lo spreco dei suddetti metalli. Inoltre, secondo il Global e-waste Monitor 2020 dell'Onu, negli ultimi 5 anni la produzione di rifiuti elettronici ha segnato un aumento del 21 %. [2]

Nella figura 3.1 prodotta da Eurostat si mostrano le tendenze della quantità di apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) immesse sul mercato e di RAEE raccolte, trattate, recuperate, riciclate e preparate per il riutilizzo nell'UE negli anni dal 2012 al 2020.

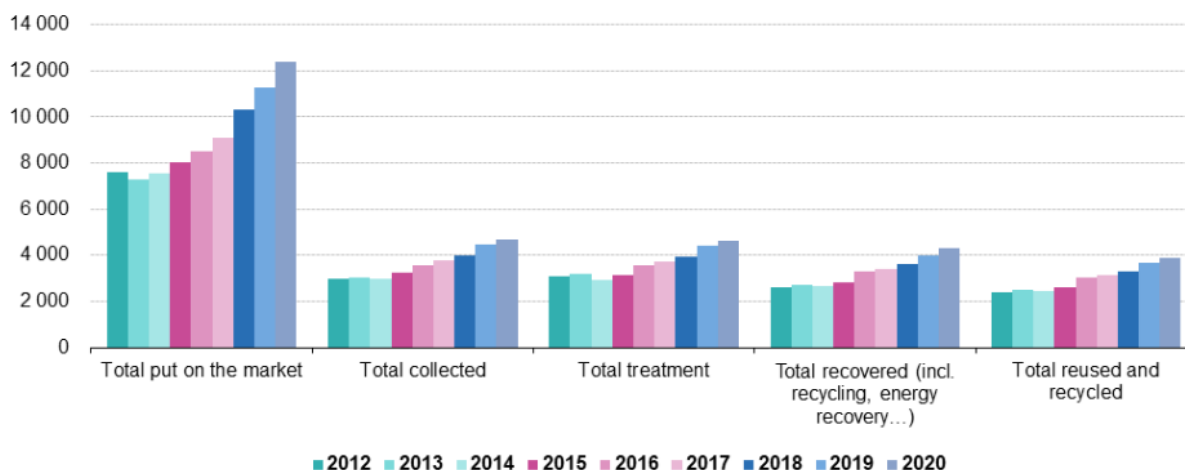


Figura 3.1- quantità di AEE immesse sul mercato, raccolte e recuperate dal 2012 al 2020.

In questi anni, la quantità di AEE immessa sul mercato nell'UE è passata da 7,6 milioni di tonnellate nel 2012 ad un picco di 12,4 milioni di tonnellate nel 2020. Il totale dei RAEE trattati è cresciuto del 49,1 %, il totale dei RAEE recuperati è aumentato del 65,1% e il totale dei RAEE riciclati e preparati per il riutilizzo è passato da 2,4 a 3,9 milioni di tonnellate (+61,7%).

In Italia, dove la raccolta e il riciclo/smaltimento dei RAEE sono regolamentati dal D.Lgs. n. 49/2014, nel solo 2019 sono state prodotte 1063 kt di RAEE, con 17.5 kt di rifiuti elettronici prodotti pro capite (uno dei peggiori risultati nel continente europeo) e solamente 369 kt vengono adeguatamente riciclate, ovvero circa il 34.7 % [2]. Nonostante i risultati ottenuti non siano dei migliori, è confortante osservare che si stia iniziando a dare rilievo alla problematica dei rifiuti elettronici e, infatti, rispetto al 2018, un'importante azienda come Remedia ha registrato un aumento del 18 % di RAEE correttamente smaltiti e/o riciclati con un risparmio di oltre 191 milioni di kWh e circa 627 mila tonnellate di CO₂, oltre ad un risparmio economico sulle importazioni pari a 43.3 milioni di euro. [3]

I RAEE sono i rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) ormai non più funzionanti o obsolete e vengono distinte in due categorie in base all'origine:

- RAEE domestici: generati dai nuclei famigliari;
- RAEE professionali: prodotti da aziende ed attività amministrative ed economiche.

Per quanto riguarda i RAEE domestici, questi sono suddivisi a loro volta in cinque raggruppamenti:

- R1: Freddo e Clima come frigoriferi, condizionatori, congelatori ecc...;
- R2: Grandi bianchi come lavatrici, asciugatrici, lavastoviglie, cappe, forni, ecc;
- R3: TV e Monitor
- R4: Piccoli elettrodomestici come ferro da stiro, aspirapolvere, frullatore, telefoni, pannelli fotovoltaici, ecc;
- R5: Sorgenti luminose: lampadine a basso consumo, lampade a LED, lampade al neon, ecc...

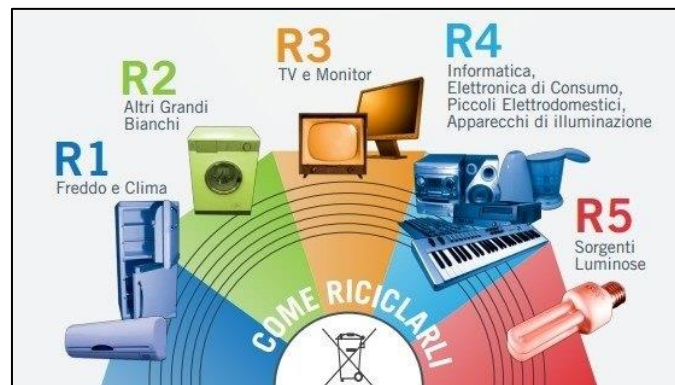


Fig 3.1 Classi di raggruppamento dei RAEE

I bassi tassi di riciclo di questi rifiuti, a livello globale, e di conseguenza il mancato recupero dei suddetti metalli, implica un considerevole aumento dell'inquinamento e delle emissioni di CO₂ dovuto alla continua estrazione di nuovi metalli dal sottosuolo, nonché un sempre più accentuato spreco di queste preziose risorse. Nel 2018, infatti, l'Italia era riuscita a raggiungere quota 42,84% e sebbene si mantenesse ancora al di sotto dagli obiettivi di riciclo UE del 45%, questo risultato sembrava incoraggiante. Nel 2019 il riciclo invece è sceso al 39.53% e, in più, sempre nello stesso anno, l'obiettivo europeo era del 65% creando un gap difficile da colmare [3]. Nella figura sottostante è possibile osservare che non viene recuperata annualmente la percentuale di RAEE prevista dalla normativa europea

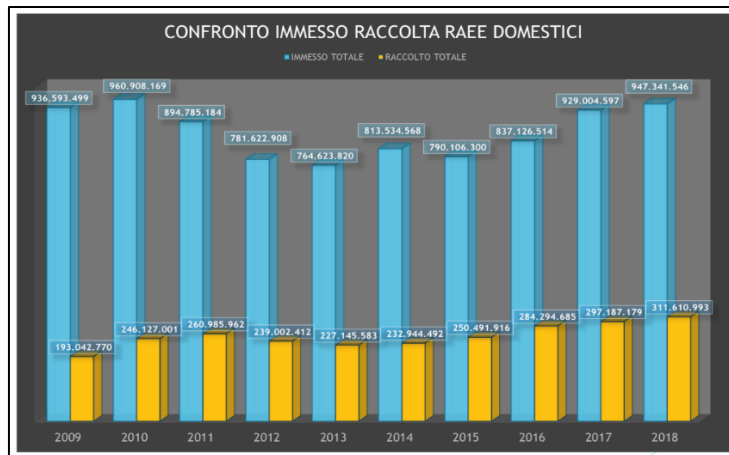


Fig. 3.2 RAEE prodotti annualmente vs RAEE recuperati annualmente

A tal proposito, appare evidente la necessità di adottare i principi dell'economia circolare in modo tale da poter recuperare il maggior quantitativo possibile dei metalli di cui essi sono costituiti, cercando così di minimizzare gli sprechi e i consumi dovuti alla loro estrazione in miniere.



Fig. 3.3 RAEE prodotti annualmente fino al 2019 con previsioni per il futuro

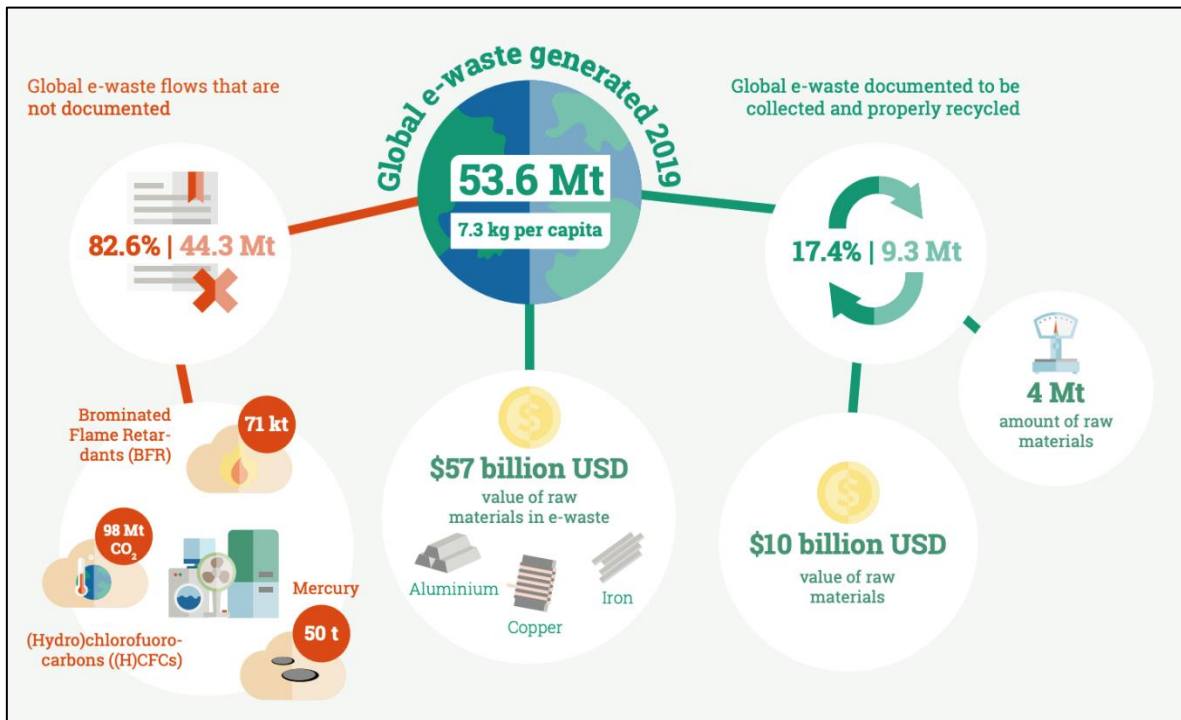


Fig. 3.4 Schema riassuntivo sulla gestione dei RAEE nel mondo

3.2 CLASSIFICAZIONE DEI RAEE E QUADRO NORMATIVO

La definizione esatta di RAEE si trova all'art. 4 lettera e) del [D. Lgs. 49/2014](#), la normativa cardine sul tema a livello nazionale, che recepisce la direttiva europea 2012/19/UE sui RAEE entrata in vigore il 13 agosto 2012 in sostituzione delle direttive precedenti. [4]

Si definiscono RAEE:

“le apparecchiature elettriche o elettroniche che sono rifiuti ai sensi dell’articolo 183, comma 1, lettera a) del D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, inclusi tutti i componenti, sottoinsiemi e materiali di consumo che sono parte integrante del prodotto al momento in cui il detentore si disfi, abbia l’intenzione o l’obbligo di disfarsene.”

Un RAEE è quindi un AEE (Apparecchiature Elettrica ed Elettronica) divenuto rifiuto. La definizione di AEE è proposta **all’art. 4** lettera a) del D. Lgs. 49/2014:

“le AEE sono le apparecchiature che dipendono, per un corretto funzionamento, da correnti elettriche o da campi elettromagnetici e le apparecchiature di generazione, trasferimento e misurazione di queste correnti e campi e progettate per essere usate con una tensione non superiore a 1.000 volt per la corrente alternata e a 1.500 volt per la corrente continua.”

I RAEE si dividono in domestici e professionali a seconda che siano originati da nuclei domestici o da attività commerciali, industriali, istituzionali e di altro tipo. [4]

I RAEE domestici sono ripartiti in cinque gruppi:

- freddo e clima: frigoriferi, congelatori, condizionatori, ecc.
- grandi bianchi: lavatrici, lavastoviglie, cappe, forni, ecc.
- apparecchi con schermi: televisori e schermi piatti, televisori e schermi a tubo catodico, tablet, smartphone, cornici digitali, ecc.
- piccoli elettrodomestici ed elettronica di consumo: piccoli elettrodomestici, apparecchi elettronici o digitali, apparecchi di illuminazione, pannelli fotovoltaici, ecc.
- sorgenti luminose: lampade a scarica, lampade fluorescenti, tubi al neon, lampadine a led, ecc.

Anche quelli professionali sono suddivisi in cinque gruppi:

- R1: Apparecchiature per lo scambio di temperatura
- R2: Schermi e monitor
- R3: Apparecchiature di grandi dimensioni
- R4: Apparecchiature di piccole dimensioni
- R5: Piccole apparecchiature informatiche e per le telecomunicazioni.

I rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche che potrebbero essere usate sia dai nuclei domestici che da utilizzatori diversi sono invece detti Dual Use. Si definiscono inoltre i RAEE equivalenti, ovvero quelli ritirati a fronte della fornitura di una nuova apparecchiatura, che abbiano svolto la stessa funzione dell'apparecchiatura fornita.

Il sistema RAEE si basa su un modello multiconsortile che coinvolge diversi attori, ciascuno con responsabilità specifiche. [4]

Il cittadino o consumatore raccoglie separatamente le proprie apparecchiature elettriche ed elettroniche non più funzionanti o che non vuole più utilizzare portandole gratuitamente presso il centro di raccolta del proprio Comune oppure riconsegnandole a un rivenditore di AEE secondo le modalità di ritiro 1 contro 1 o 1 contro 0. Il ritiro 1 contro 1, disciplinato dal D.M. 65/2010, consiste nella consegna del proprio RAEE al negoziante al momento dell'acquisto di un nuovo prodotto equivalente ed è praticabile anche con gli acquisti online. Il ritiro 1 contro 0, previsto dal D.M. 121/2016, consiste nella consegna dei propri RAEE di dimensioni inferiori ai 25 cm presso i punti vendita con superfici dedicate alla vendita delle AEE superiori ai 400 mq. Il servizio è facoltativo per i punti vendita con superfici inferiori. I rivenditori di AEE possono gestire i RAEE riconsegnati dai consumatori portandoli presso i centri di raccolta comunali convenzionati o costituendo propri luoghi di raccolta dei rifiuti elettronici, i cosiddetti luoghi di raggruppamento. I produttori devono conseguire gli obiettivi minimi di recupero e di riciclo definiti dal D.Lgs, 49/2014 nell'Allegato V mediante sistemi di gestione individuali o collettivi, operanti in modo uniforme sull'intero territorio nazionale. I Sistemi Collettivi si occupano poi del recupero dei RAEE provenienti dai centri di raccolta comunali e dai luoghi di raggruppamento e del loro trasporto agli impianti di trattamento specializzati e certificati presso il *CdC RAEE* che svolgono attività di riciclo e valorizzazione dei materiali per ottenere materie prime-seconde da reintrodurre in nuovi processi produttivi. I sistemi collettivi sono persone giuridiche di diritto privato che operano, in base ad uno statuto tipo, sotto la vigilanza del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare e del Ministero dello sviluppo economico. Oltre ai rivenditori di AEE, anche gli installatori di sorgenti luminose e i grandi utilizzatori di AEE della categoria dell'illuminazione (come aeroporti, ospedali e caserme) possono dar vita a luoghi di raccolta dei rifiuti elettronici nei pressi della propria sede, serviti dai Sistemi Collettivi. Gli impianti di trattamento sono aziende autorizzate a svolgere attività di riciclo e recupero dei RAEE che hanno l'obbligo di iscriversi all'apposito registro predisposto dal Centro di Coordinamento e di comunicare annualmente, entro il 30 aprile, le quantità di RAEE gestite. Al Comitato di Vigilanza e Controllo spetta poi la gestione del Registro Nazionale. Questo monitora quantitativi e volumi dei RAEE in circolazione, definisce le quote di mercato dei Produttori e vigila sulla corretta applicazione della normativa RAEE (Cdc RAEE). [4]

CAPITOLO 4 - ANAISI DELLA LETTERATURA ESISTENTE

4.1 SCHEDE ELETTRONICHE PCB

In questo paragrafo si è effettuata un'analisi di letteratura, con lo scopo di andare a ricercare, studiare, comprendere e mettere in pratica gli studi effettuati da altri ricercatori e professionisti del settore. Quest'operazione è molto importante poiché ci permette di avere un punto di partenza sul quale ampliare le conoscenze già acquisite e sviluppare nuove soluzioni operative applicabili nel nostro campo d'interesse. A tal proposito, si è attinto a tutte quelle informazioni contenute nelle ricerche riguardo la caratterizzazione dei RAEE, in modo tale da avere più coscienza delle caratteristiche chimico-fisiche di quest'ultimi, e i vari trattamenti a cui sono stati sottoposti, in modo tale da comprendere meglio quale sia il trattamento migliore possibile per il recupero dei valori metallici di interesse contenuti al loro interno.

Inoltre, quest'analisi di letteratura, si è soffermata in modo particolare sull'aspetto dell'ecosostenibilità, ovvero vi è stata la volontà di comprendere dagli studi dei ricercatori quali siano le soluzioni operative che possano garantirci un ottimo recupero dei metalli di base e dei metalli preziosi presenti nei RAEE, risultando il meno impattante possibile sull'ambiente.

I RAEE contengono una grande varietà di sostanze organiche e inorganiche la cui composizione dipende in gran parte dal tipo, dal produttore e dall'età dell'apparecchiatura. Come si può osservare dalla tabella 4.1, i RAEE sono principalmente costituiti da una frazione non metallica ($\approx 70\%$) e una frazione metallica ($\approx 30\%$) in peso. Inoltre, in alcuni casi possono essere aggiunti composti carboniosi come ritardanti di fiamma bromurati e coloranti per migliorare la resistenza alla fiamma [5]. I RAEE possono contenere anche diverse sostanze tossiche clorurate e bromurate, materiali fotoattivi e biologicamente attivi, acidi, plastica e additivi plastici. Dall'altro lato, i RAEE sono anche una preziosissima fonte di metalli di base (stagno e rame) e di metalli preziosi (oro, argento e palladio) [6]. La composizione chimica dei RAEE risulta però essere molto diversa in base alla tipologia e, inoltre, come conseguenza dello sviluppo tecnologico, i RAEE stanno diventando sempre più piccoli e la loro composizione chimica continua a variare negli anni (si impoveriscono soprattutto di metalli preziosi). Ad esempio, osservando la tabella 4.2, sono presenti i dati derivanti da analisi effettuate su lotti di schede elettroniche e, tali analisi, sono state effettuate in annate differenti. Si può dunque osservare come i valori metallici presenti nei RAEE possano variare in base alla composizione delle schede elettroniche presenti nel lotto da analizzare e in base all'anno di produzione [7]. Dunque, i RAEE presentano chiaramente una natura eterogenea e complessa

(cioè la diversità dei metalli e le associazioni metallo-non metalli) e questi sono i principali ostacoli per il recupero dei metalli dai RAEE. Per lo sviluppo dei processi di recupero esistono varie opzioni di trattamento basate su processi meccanici, fisici, pirometallurgici, idrometallurgici e biologici. Il grado di preziosità del metallo nel RAEE, la perdita del metallo, l'impatto ambientale e la quantità di RAEE / scala di operazione sono i fattori più importanti, che influenzano la selezione e lo sviluppo dei processi di trattamento. La composizione dei RAEE può variare notevolmente anche all'interno di un certo tipo di rifiuto e mescolare RAEE diversi può portare alla diluizione indesiderata di metalli preziosi. Tuttavia, se una quantità adeguata di RAEE viene raccolta e polverizzata in polvere fine, le regole empiriche della composizione dei RAEE possono ancora essere identificate confrontandole a livello globale. Questo è il cosiddetto effetto "pseudo-omogeneo", il che significa che la composizione individuale di un determinato elemento nel rifiuto varierà da altri, mentre la composizione di massa di tutti gli elementi del rifiuto elettronico condividerà comunque somiglianze. Da qui nasce l'importanza dei pretrattamenti e, soprattutto, la riduzione delle dimensioni del rifiuto che diventa essenziale perché direttamente legata alla pseudo-omogeneità. Un elevato livello di pseudo-omogeneità permette una più facile applicazione nel trattamento generale dei RAEE. [8]

Components of WPCB	Percentage
Non-metal (e.g., epoxy resin, glass, etc.)	>70
Copper	~16
Solder	~4
Iron, ferrite (from transformer cores)	~3
Nickel	~2
Silver	0.05
Gold	0.03
Palladium	0.01
Other (bismuth, antimony, tantalum, etc.)	<0.01

Tab. 4.1 Composizione percentuale RAEE

4.1.1 Analisi di letteratura - metodi per il recupero dei metalli dai RAEE

A causa della suddetta natura eterogenea e della vasta gamma di RAEE esistenti, insorgono delle problematiche relative al recupero dei RAEE. A tal proposito, esistono tre principali metodi di trattamento di RAEE:

- trattamenti pirometallurgici;

- trattamenti biometallurgici;
- trattamenti idrometallurgici.

Per il recupero dei valori metallici dai RAEE, è spesso necessario inoltre una fase di pretrattamento meccanico. I diversi componenti e dispositivi possono essere selettivamente smontati e separati in varie frazioni come metalli (ferro, rame, alluminio, magnesio, ecc.), plastiche, ceramica, carta, legno e dispositivi come condensatori, batterie, immagini tubi, LCD e PCB. Dopo la rimozione (e lo smistamento) dei componenti, questi sono soggetti a una riduzione delle dimensioni prima del processo di recupero del metallo. Trituratori e mulini a martelli sono ampiamente utilizzati per frammentare, macinare, strappare i rifiuti. L'entità della riduzione delle dimensioni dipende dal processo di recupero selezionato in quanto il materiale, relativamente grossolano, può essere prontamente fuso mentre la riduzione della dimensione è strettamente necessaria per un recupero efficiente dei metalli mediante separazione fisica e processi idrometallurgici [6].

I trattamenti pirometallurgici sono i metodi tradizionali e finora più utilizzati per il trattamento dei rifiuti elettronici. I trattamenti pirometallurgici, ovvero fusione e pirolisi, richiedono il riscaldamento dei RAEE a temperature molto elevate (fino a 1500 °C) e, la pirolisi che ne scaturisce è un processo endotermico in assenza di ossigeno che permette, a seconda delle condizioni, di ottenere prodotti Solidi liquidi e gassosi. Grazie alla pirolisi ad alte temperature in presenza di gas inerti, essa genera olio, gas, ed un residuo ricco in metalli. Sicuramente i trattamenti pirometallurgici sono i più efficienti e non è necessario alcun pretrattamento per i rifiuti elettronici. Di contro, tali trattamenti sono ad elevato consumo energetico, e si ha una parziale separazione dei metalli dal materiale inerte con conseguente perdita di metalli preziosi. Inoltre, i trattamenti pirometallurgici rappresentano un potenziale rischio per l'ambiente poiché si ha la formazione di sostanze tossiche come la diossina. [9].

I trattamenti biometallurgici sono metodi che prevedono l'utilizzo di microrganismi per recuperare i metalli presenti nei rifiuti elettronici. In questo processo si utilizzano batteri acidofili, eterotrofi cianogenici e/o eterotrofi che producono acidi, i quali solubilizzano i metalli. La presenza di quantità elevate di metalli in soluzione è tossica; pertanto, i microrganismi utilizzati devono essere in grado di adattarsi a tali condizioni. Questi processi presentano il grosso vantaggio di essere ambientalmente sostenibili e dai bassi consumi energetici. Recentemente sono state applicate anche delle tecnologie ibride che uniscono processi chimici (più efficienti) e biologici (meno impattanti ambientalmente). In questi processi, l'escrezione biogenica del lisciviante viene aumentata, catalizzata o coadiuvata da processi chimici. Nel caso in cui il lisciviante biologico sia insufficiente,

il lisciviante chimico compensa capacità ossidativa richiesta per solubilizzare i metalli. I contro di questa tecnologia sono sicuramente la bassa efficienza nel recupero dei metalli e soprattutto gli elevati tempi di reazione dovuti alla cinetica molto lenta di questi processi [9].

I trattamenti idrometallurgici includono generalmente più di una lisciviazione per l'estrazione selettiva dei metalli seguita da processi di separazione come le filtrazioni per separare la componente solida dalla soluzione e il recupero selettivo dei metalli, generalmente mediante elettrodeposizioni in opportune celle voltaiche, precipitazioni, cementazioni chimiche o estrazioni liquido-liquido. Nei trattamenti idrometallurgici si utilizzano agenti liscivianti in soluzione acquosa come acidi forti (acido solforico, acido nitrico, acido cloridrico) e/o basi (idrossido di sodio, ipoclorito di sodio) spesso accoppiati con agenti ossidanti (perossido di idrogeno, ferro trivalente) e agenti complessanti (cianuro, tiosolfato, tiourea) al fine di stabilizzare in un complesso i metalli per permettere una loro più facile estrazione dalle soluzioni di lisciviazione. Su questi processi c'è un forte interesse poiché presentano dei grandi vantaggi come i ridotti rischi di emissioni altamente tossiche e inquinanti, una migliore efficienza nella separazione dei metalli e minori consumi energetici. Tra i principali svantaggi bisogna però annoverare la necessità di molte fasi di processo, l'inevitabile consumo di agenti chimici e l'elevato volume di acque reflue prodotte [9]. Il cianuro è il reagente di lisciviazione più diffuso per il recupero dei metalli preziosi, poiché è economico, ed efficiente per l'estrazione dell'oro. Da molti anni si guarda però all'utilizzo di nuovi reagenti. I motivi principali riguardano gli aspetti relativi alla sicurezza, soprattutto nelle recenti operazioni metallurgiche che iniziano in nuovi distretti minerari di metalli preziosi. Nonostante le notevoli normative di sicurezza attualmente applicate negli impianti di cianidazione in tutto il mondo, permangono ancora rischi ambientali reali e rischi di tossicità umana [10]. Inoltre, la cinetica della lisciviazione dell'oro nelle soluzioni di cianuro alcalino è lenta e generalmente richiede più di 24 ore. La sua efficacia, in alcuni casi, può essere limitata, come nel trattamento di minerali e concentrati complessi o refrattari (es. piritici, carboniosi, arsenicali), che causano un elevato consumo di cianuro e/o un basso recupero di oro. [11]

Il processo con tiosolfato può essere considerato un'alternativa non tossica alla cianurazione convenzionale. La lisciviazione da parte del tiosolfato consente una diminuzione dell'interferenza da parte dei cationi estranei e si traduce in un minore impatto ambientale. La soluzione di tiosolfato ammoniacale solubilizza l'oro sotto forma di un complesso aurico anionico stabile su un'ampia gamma di valori di pH ed Eh. Il processo di lisciviazione con tiosolfato presenta però degli svantaggi come il consumo eccessivo di reagente a causa dell'ossidazione del tiosolfato, la

lisciviazione del rame che risulta essere eccessivamente favorita a discapito di quella dei metalli preziosi, l'alto costo del reagente e difficoltà nel processo di recupero. [12].

Negli ultimi anni, un reagente che sta prendendo sempre più piede nell'industria del recupero dei metalli preziosi dai RAEE è la tiourea. La tiourea [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ o TU] ha una tossicità molto inferiore e una cinetica di reazione iniziale più rapida per la lisciviazione dell'oro con un ossidante adeguato rispetto al cianuro. Di tutti gli ossidanti testati, il solfato ferrico ha dimostrato di essere il più efficace. Inoltre, la tiourea e lo ione ferrico possono formare complessi relativamente stabili in soluzioni acide, che favorirebbero le applicazioni del processo di lisciviazione dell'oro. Tuttavia, in molte applicazioni di lisciviazione dell'oro, si ha un elevato consumo di tiourea e la superficie dell'oro risulta essere passivata dopo un po' di tempo, con il risultato di ottenere una cinetica di lisciviazione dell'oro lenta e una bassa resa di estrazione. È comunemente accettato che tra i fattori che causano il consumo di tiourea sono presenti l'assorbimento da particelle di minerali, la sua degradazione termica, nascita di complessi con i metalli di base e decomposizione ossidativa a causa dell'ossigeno e dello ione ferrico. Durante la lisciviazione dell'oro, è stato osservato che la decomposizione della tiourea è rapida e che le condizioni di processo (potenziali e pH) sono difficili da controllare. Alcuni ricercatori hanno annotato che il fattore critico che causa il consumo della tiourea sono il potenziale di lisciviazione o la concentrazione dello ione ferrico. Per ridurre il consumo di tiourea e migliorare il recupero dell'oro si possono effettuare dei pretrattamenti, inclusi dei prelavaggi con soluzioni acide diluite con acqua e l'aggiunta di agenti riducenti (SO_2 , Na_2SO_3 , e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e sali ferrosi per regolare il potenziale durante il processo di lisciviazione. Come detto in precedenza, si ritiene che il solfato ferrico sia un efficace ossidante per la lisciviazione dell'oro in soluzioni di tiourea acida ed è stato ampiamente utilizzato nelle applicazioni industriali. È comunemente accettato che la reazione redox tra tiourea e ione ferrico sia piuttosto lenta perché tiourea e ione ferrico possono formare specie complesse relativamente stabili in soluzioni di solfato acido. Si ritiene generalmente che questa situazione favorisca la lisciviazione dell'oro o il recupero dell'oro da minerali auriferi e concentrati con tiourea. In questo caso, è possibile mantenere un lento tasso di decomposizione della tiourea (che causa un basso consumo di tiourea) e un alto potenziale (che porta ad un alto tasso di dissoluzione dell'oro) durante il processo di lisciviazione dell'oro. Questo è uno dei motivi importanti per cui il solfato ferrico è stato comunemente usato come ossidante per il sistema di lisciviazione acida tiourea-oro. [11]

Di per sé, la tiourea ha una tossicità inferiore e un tasso di dissoluzione dell'oro più elevato rispetto al cianuro. Nonostante la comprovata efficacia della tiourea come reagente per la lisciviazione dell'oro, esistono ancora poche operazioni su vasta scala. La sua applicazione commerciale è stata

ostacolata dai seguenti tre fattori: è più costoso del cianuro; il suo consumo nella lavorazione dell'oro è elevato perché la tiourea è prontamente ossidata in soluzione; e la fase di recupero dell'oro richiede più sviluppo. Gli alti costi associati alla lisciviazione sono probabilmente dovuti al processo di tiourea ancora in una fase iniziale. I tentativi passati di adottare questo reagente hanno portato a un consumo eccessivo e ad un aumento dei costi di produzione. C'è anche una preoccupazione emergente per il suo impatto ambientale. Nonostante le affermazioni secondo cui la tiourea è meno tossica del cianuro, è un sospetto cancerogeno e quindi deve essere trattata con cautela. [13]

4.1.2 Trattamenti di recupero da rifiuti di circuiti stampati

Una parte considerevole dei RAEE, pari a circa il 42%, è costituita da rifiuti di circuiti stampati (WPCB). Generalmente i PCB (*Printed Circuit Boards*) sono composti per il 40% da metalli, per il 30% da plastica e per il 30% da materiali ceramici. La composizione tipica dei PCB (secondo diverse fonti) è riportata nelle tre tabelle successive [14]

Metalli	% in peso		
	Cu	20	15.6
Al	2	-	-
Pb	2	1.35	1.55
Zn	1	0.16	-
Ni	2	0.28	0.32
Fe	8	1.4	3.6
Sn	4	3.24	2.6
Sb/ppm	0.4	-	-
Au/ppm	1000	420	350
Ag/ppm	2000	1240	-
Pd/ppm	50	10	-

Tabella 4.2 - concentrazione tipica dei metalli nei PCB secondo le fonti [15],[16], [17]

Plastiche	% in peso
Polietilene	9.9
Polipropilene	4.8
Poliesteri	4.8
Resina epossidica	4,8
Cloruro di polivinile	2.4
Politetrafluoroetano	2.4
Nylon	0.9

Tabella 4.3 – concentrazione tipica delle plastiche presenti nei PCB [15]

Materiali ceramici	% in peso
SiO ₂	15
Al ₂ O ₃	6
Ossidi alcalini e alcalino terrosi	6
Titanati	3

Tabella 4.4 - concentrazione tipica dei materiali ceramici presenti nei PCB [15]

Attualmente, le principali opzioni per il trattamento dei WPCB e dei rifiuti elettronici in generale sono il riutilizzo, la rigenerazione e il riciclo, nonché l'incenerimento e lo smaltimento in discarica. Le minacce ambientali legate allo smaltimento e dall'incenerimento dei rifiuti elettronici dall'atmosfera al sistema vivente acquatico e terrestre hanno sollevato forti preoccupazioni sui gas prodotti dai trattamenti termici (diossine, furani, inquinanti organici polibromurati e idrocarburi policiclici aromatici) che possono causare seri problemi di salute se non sono implementati efficaci sistemi di depurazione dei fumi. Un altro problema riguarda la dissoluzione dei metalli pesanti rilasciati nelle acque sotterranee dalle discariche [18]. Per questo, la gerarchia del trattamento dei rifiuti elettronici promuove innanzitutto il riutilizzo, poi la rigenerazione, quindi il recupero dei materiali mediante riciclo e, in ultimo, lo smaltimento mediante incenerimento e discarica. In alcuni casi, infatti, le apparecchiature elettroniche che non sono più utili all'acquirente originale possono essere ancora utilizzate da altri utenti, per cui possono essere rivendute o donate senza alcuna modifica. D'altro canto, il riutilizzo delle apparecchiature elettroniche fuori uso (EOL) estende la durata utile delle apparecchiature su un mercato secondario, con conseguente riduzione del volume del flusso di rifiuti trattati [19]. La rigenerazione è invece un processo di produzione in lotti in cui i prodotti usati vengono smontati, puliti, riparati o ricondizionati, rimontati e testati per produrre apparecchiature nuove o come nuove. Con il riciclo dei rifiuti elettronici e dei PCB in particolare l'obiettivo principale è invece quello di recuperare i materiali, in particolare quelli che rappresentano una fonte particolarmente redditizia come rame, oro, argento e alluminio.

Il riciclo dei rifiuti elettronici può essere suddiviso in tali fasi:

- fase di pretrattamento, che comporta lo smontaggio, la riduzione delle dimensioni dei rifiuti e il recupero o la separazione di frazioni non metalliche come vetro e plastiche. Ciò viene effettuato tramite processi fisici (separazione a gravità, magnetica, elettrostatica, etc..) o

chimici (come gassificazione, pirolisi, dissoluzione di resine con solventi organici o fluidi supercritici, etc ...);

- separazione dei metalli;
- purificazione e recupero dei metalli [20]

Le tecnologie per la separazione ed il recupero di metalli ad alto valore aggiunto da RAEE comprendono pirometallurgia, idrometallurgia e biometallurgia. Nella tabella 4.5 sono riassunti vantaggi e svantaggi associati ad ogni trattamento.

	Vantaggi	Svantaggi
Trattamento pirometallurgico	alto tasso di efficienza	Grande dispendio energetico, possibile rilascio di sostanze tossiche (diossine, polveri, Cl ₂ ecc.), formazione di scorie
Trattamento idrometallurgico	Basso dispendio energetico, alta selettività e flessibilità, emissioni basse o nulle	Ambiente altamente corrosivo, tossicità dei reagenti utilizzati
Trattamento biometallurgico.	Eco-friendly, economico	Bassa velocità di lisciviazione e bassa selettività

Tabella 4.5 - Vantaggi e svantaggi dei diversi trattamenti per il recupero di metalli.

Tali processi di separazione sono spesso specifici per alcuni elementi e non consentono il recupero contemporaneo di tutti i metalli di interesse. È necessario quindi procedere alla messa a punto di una serie di processi di separazione ed estrazione che tengano in considerazione le caratteristiche chimico-fisiche dei metalli da recuperare [19]. L'analisi di letteratura, per quanto riguarda il recupero di metalli di interesse da circuiti stampati flessibili, è risultata essendo questi ultimi una nuova tecnologia, per cui non esiste una vera e propria gestione di tali materiali a fine vita.

4.2.3 Trattamento pirometallurgico per il recupero dei metalli

La lavorazione pirometallurgica è il metodo tradizionale per recuperare metalli non ferrosi e metalli preziosi dai rifiuti elettronici. Comprende l'incenerimento, la fusione in un forno ad arco al plasma o in un altoforno, scorificazione, sinterizzazione, fusione e reazioni in fase gassosa ad alte

temperature. Nel processo, i rifiuti pressati vengono bruciati in una fornace o in un bagno fuso per rimuovere la plastica, e gli ossidi refrattari formano delle scorie insieme agli ossidi metallici [19]. Tale tecnologia presenta però diversi svantaggi:

- le fonderie non possono recuperare alluminio e ferro come metalli, che vengono trasferiti nelle scorie;
- la presenza di ritardanti di fiamma alogenati (HFR) nell'alimentazione della fonderia può portare alla formazione di diossine a meno che non siano presenti installazioni specifiche. Può avvenire inoltre il rilascio di metalli volatili, polveri, Cl₂, Br₂, SO₂ e CO₂ insieme a Pb, Hg, Cr⁶⁺, Cd.
- i componenti in ceramica e il vetro contenuti nei rifiuti elettronici aumentano la quantità di scorie dagli altiforni, aumentando così la perdita di metalli preziosi e metalli di base dai rottami;
- grosso dispendio energetico a causa dei processi che si svolgono ad elevate temperature [19]

Con una produzione annuale di oltre 50 tonnellate di MGP (metalli del gruppo del platino), 100 tonnellate di oro e 2400 tonnellate di argento all'anno, l'impianto di Umicore in Belgio è il più grande del mondo nel recupero di metalli preziosi tramite un processo pirometallurgico. Nell'impianto Umicore, come schematizzato nella figura 1.4, la linea di lavorazione dei metalli preziosi è costituita da una fonderia Isasmelt, un'unità di lisciviazione ed elettrorefinazione e operazioni di raffinazione dei metalli preziosi. La fusione dei rifiuti elettronici produce tre prodotti principali: lingotti di Cu, scorie e gas. Le scorie vengono alimentate in un altoforno a piombo, mentre i gas vengono convogliati in un impianto di acido solforico [21]

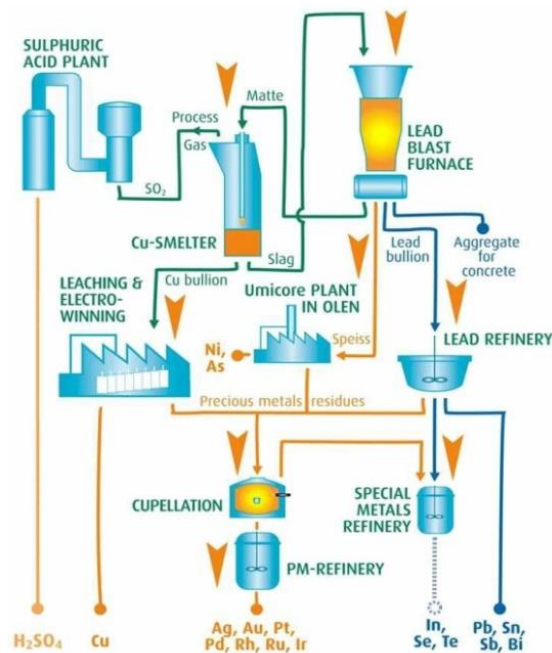


Figura 4.1 - Diagramma di flusso dell'impianto Umicore.

I lingotti di Cu contenenti MGP vengono inviati all'operazione di lisciviazione ed elettrorefinazione, mentre i metalli preziosi rimangono nel residuo del serbatoio sotto forma di fanghi anodici. Questo residuo viene unito al prodotto della raffineria di piombo e inviato alla coppellazione per il recupero. Nella linea di lavorazione dei metalli preziosi Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru e Ir sono recuperati dopo le fasi di coppellazione e raffinazione dei metalli preziosi. La linea operativa dei metalli di base consente il recupero di Pb, Sn, Sb, Bi, Ni, As, In, Se e Te. Nel complesso, la fonderia e la raffineria integrate di Umicore possono recuperare un totale di 17 metalli [8]. Con il trattamento pirometallurgico è possibile ottenere solo una separazione parziale dei metalli, con conseguente aumento limitato del valore del metallo. Inoltre, sono successivamente necessarie tecniche idrometallurgiche e/o lavorazioni elettrochimiche

4.2.4 Trattamento idrometallurgico per il recupero dei metalli

Negli ultimi due decenni, l'area di ricerca più attiva sul recupero dei metalli da rifiuti elettronici è il recupero dei metalli preziosi mediante idrometallurgia. Rispetto ai trattamenti termici (pirometallurgici), quelli idrometallurgici presentano diversi vantaggi:

- alta selettività (che significa elevata purezza dei prodotti finali e quindi maggior valore aggiunto);

- operazioni condotte prevalentemente a temperatura ambiente (quindi costi energetici e di esercizio contenuti);
- possibilità di trattare anche matrici contenenti basse concentrazioni di metalli;
- bassa o nessuna emissione di gas rispetto al processo pirometallurgico;
- flessibilità di esercizio [22].

Le fasi principali della lavorazione idrometallurgica consistono in una serie di lisciviazioni acide o caustiche di materiale Solido. Le soluzioni vengono quindi sottoposte a procedure di separazione e purificazione come precipitazione delle impurità, estrazione con solvente, adsorbimento e scambio ionico per isolare e concentrare i metalli di interesse. Di conseguenza, le soluzioni vengono trattate mediante elettrorefinazione, riduzione chimica o cristallizzazione per il recupero dei metalli [19]. La lisciviazione, che costituisce la fase iniziale del processo metallurgico, è il processo di estrazione di un costituente solubile da un Solido per mezzo di un solvente. Gli agenti di lisciviazione più comuni utilizzati nel recupero dei metalli preziosi includono cianuro, alogenuri, tiourea e tiosolfato.

4.2 SCHEDE FLESSIBILI

4.2.1 L'argento in natura e la sua estrazione mineraria

L'argento è un metallo di transizione bianco lucido, malleabile, resistente alla corrosione e all'umidità e con elevata stabilità chimica. Possiede, inoltre, conducibilità termica ed elettrica maggiore rispetto qualsiasi altra sostanza ed ha una grande capacità di riflettere i raggi luminosi. L'argento non si ossida né all'aria secca né all'umida, né a freddo né a caldo e per questa ragione entra a far parte del gruppo dei metalli nobili. Quando è fuso assorbe l'ossigeno atmosferico (fino a 22 volte il suo volume) e lo abbandona bruscamente nel momento della Solidificazione.) [23]. il 56% della produzione mondiale di argento si trova nelle Americhe, con Messico, Perù e Cile che ne forniscono il 43%. Della restante parte, Cina, Australia e Russia rappresentano circa il 25%. [59]

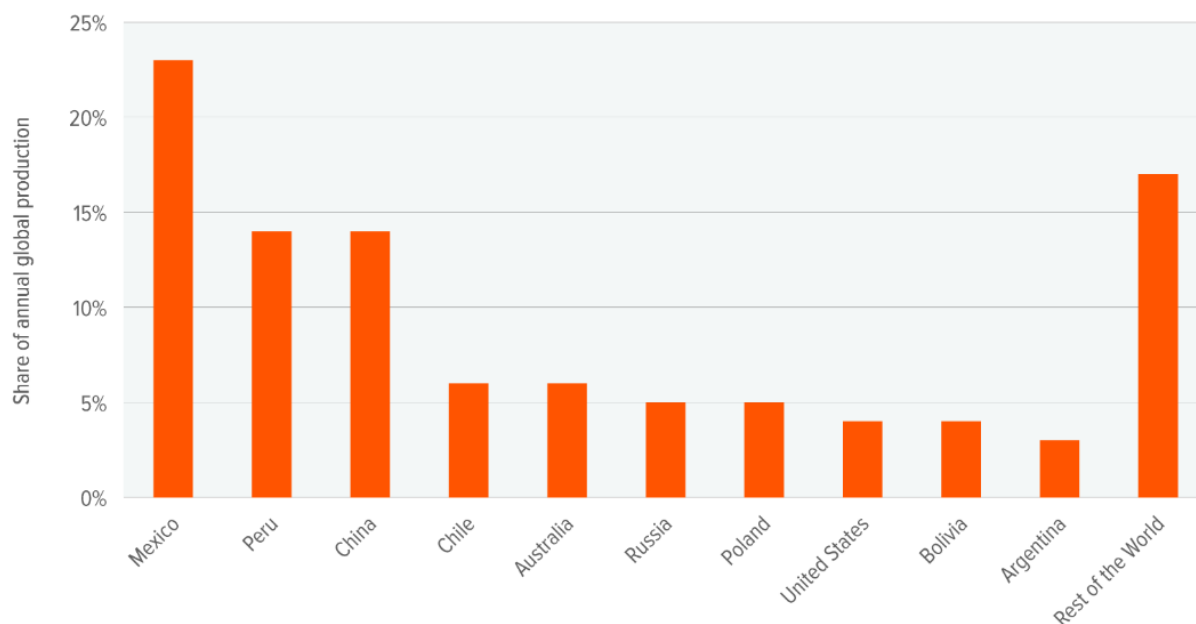


Figura 4.2 Produzione di argento per diversi Paesi.

Come si evince dalla figura 4.2, il primo Paese produttore di argento al mondo è il Messico. Nel 2021 ha prodotto 5.600 tonnellate di argento, e secondo le stime, si prevede che la cifra aumenterà ulteriormente. In particolare, nello stato di Zacatecas si trova Fresnillo, la miniera più ricca al mondo. Il Perù, invece, ha aumentato costantemente i suoi livelli di produzione di argento e ha mantenuto il suo secondo posto in classifica anche nel 2018 e nel 2019. La nazione sudamericana ha prodotto 3.000 tonnellate metriche di argento nel 2021. Pur essendo un Paese di piccole dimensioni, si ritiene che il Perù abbia le maggiori riserve d'argento al mondo, con circa 91.000 tonnellate. Anche la Polonia, con una superficie molto limitata, è particolarmente ricca di argento, con un ammontare di 70.000 tonnellate. In Italia l'argento è stato estratto in Calabria, a Longobucco e in Sardegna in vari giacimenti del Sarrabus. [59]

Solo il 27% dell'argento deriva da attività minerarie in cui l'argento costituisce la principale fonte di reddito. Il restante 73% proviene da processi in cui l'argento è un sottoprodotto dell'estrazione di altri metalli, come rame, piombo e zinco. I minerali d'argento più diffusi sono i solfuri, tellururi, e i seleniuri come Argentite (Ag_2S), Acantite (Ag_2S), Hessite (Ag_2Te), Aguilarite $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$. Appartengono invece alla serie rombica, come l'acantite, la Stromeyerite e la Petzite $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$. Abbastanza diffusi sono anche gli Antimoniuri e gli Arseniuri come la Discrazite (Ag_3Sb). Soprattutto in Transilvania si trovano invece minerali auro-argentiferi: Silvanite $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, Krennerite $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, e le più rare Muthmannite, $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}$ e Stutzite, ecc. Tra i solfosali si

distinguono i cosiddetti argenti rossi come la Pirargirite: (Ag_3SbS_3 argento rosso-scuro) e la Proustite (Ag_3AsS_3 , argento rosso-chiaro) [25].

Gli specifici processi di metallurgia estrattiva applicati a un concentrato minerale di argento dipendono proprio dal fatto che il metallo principale sia rame, zinco o piombo. La fusione e la conversione dei concentrati di solfuro di rame danno origine a un "blister" di rame che contiene dal 97 al 99% dell'argento presente nel concentrato originale. Durante la raffinazione elettrolitica del rame, sul fondo della vasca di raffinazione si accumulano gradualmente impurità insolubili, chiamate "slime" [25]. Queste contengono l'argento originariamente presente nel concentrato, ma a una concentrazione molto più elevata; ad esempio, un contenuto di argento dello 0,2% nel concentrato di solfuro può dare origine a una melma contenente il 20% di argento. Questa viene fusa in un piccolo forno per ossidare praticamente tutti i metalli presenti, tranne l'argento, l'oro e i metalli del gruppo del platino.

Il metallo recuperato, chiamato *doré*, contiene generalmente dallo 0,5 al 5% di oro, dallo 0,1 all'1% di metalli di platino e il resto di argento. Questo metallo viene fuso per formare degli anodi e sottoposto ad elettrorefinazione in una soluzione di nitrato di argento e rame. Vengono impiegate due diverse tecniche per tale scopo: il sistema Moebius, in cui gli elettrodi sono disposti verticalmente e il sistema Thum Balbach, in cui invece sono disposti orizzontalmente. L'argento ottenuto dall'elettrolisi ha di solito una purezza del 99,99%.

I concentrati di piombo, invece, vengono prima arrostiti e poi fusi per produrre un lingotto di piombo dal quale devono essere rimosse impurità come antimonio, arsenico, stagno e argento. L'argento viene rimosso con il processo Parkes, che consiste nell'aggiungere zinco al lingotto di piombo fuso. Lo zinco reagisce rapidamente e completamente con l'oro e l'argento, formando composti molto insolubili che galleggiano in cima al lingotto. Questi vengono scremati e il loro contenuto di zinco viene recuperato con una stufatura sottovuoto. Il residuo di piombo-oro-argento viene trattato per coppellazione, un processo in cui il residuo viene riscaldato ad alta temperatura (circa 800 °C) in condizioni fortemente ossidanti. L'argento e l'oro nobili rimangono in forma elementare, mentre il piombo si ossida e viene rimosso. La lega di oro e argento così prodotta viene raffinata con il processo Moebius o Thum Balbach. Si effettua poi una separazione per concentrare il contenuto d'oro [25]. I concentrati di zinco vengono prima arrostiti e poi lisciviati con acido solforico per dissolvere il loro contenuto di zinco, lasciando un residuo che contiene piombo, argento e oro, oltre al 5-10% del contenuto di zinco dei concentrati. Tale residuo viene trattato con lo slag fuming, un processo che prevede la fusione del residuo per formare una scoria attraverso la

quale viene soffiata polvere di carbone o coke insieme all'aria. Lo zinco viene ridotto in forma metallica e vaporizzato dalle scorie, mentre il piombo viene convertito in forma metallica e dissolve l'argento e l'oro. Questo lingotto di piombo viene trattato come descritto precedentemente. D'altro canto, i minerali d'oro e d'argento contengono molti tipi di minerali d'argento che spesso si presentano in vari stati, per cui vengono utilizzati due o più metodi di estrazione mineraria che comprendono principalmente i processi di flottazione e di cianidazione. Nella flottazione il minerale, finemente macinato per diventare omogeneo, viene posto in sospensione in un liquido in cui tramite agitazione si creano delle bolle. A causa di fenomeni di tensione superficiale, generalmente provocati dall'aggiunta di opportuni agenti, alcuni componenti risultano non bagnabili e aderiscono alle bolle di gas, da cui vengono trascinati in superficie e si separano come schiuma, mentre gli altri restano sul fondo e vengono scaricati. Nella cianidazione il minerale viene lisciviato con una soluzione alcalina di cianuri molto diluiti. Viene poi utilizzato lo zinco per far precipitare i metalli preziosi. Il tasso di recupero del metodo di cianidazione è generalmente superiore a quello del metodo di flottazione, che si aggira attorno all'80-90%. Il metodo scelto dipende principalmente dalla composizione del minerale d'argento. Quando i minerali d'argento sono costituiti principalmente da argento pirosseno e argento naturale, si possono utilizzare sia entrambi i processi. Se ci sono minerali d'argento rosso intenso, minerali d'argento rosso chiaro, minerali d'argento al selenio, è possibile utilizzare solo il metodo di estrazione per flottazione [25].

I processi dell'industria mineraria hanno effetti rilevanti sull'ambiente. Anche se approssimativamente diciassettemila industrie minerarie su larga scala esistenti occupano globalmente meno dell'1% delle terre emerse, l'impatto negativo si estende molto al di là dell'occupazione superficiale, traducendosi in contaminazione del suolo, dell'acqua e dell'atmosfera. Nell'UE, i rifiuti minerari costituiscono la seconda principale fonte di rifiuti, che ammonta al 25-30% del totale (Eurostat, 2021). Nell'estrazione di metalli come oro o argento, il 99% di ciò che viene estratto finisce per diventare rifiuto. Ogni anno circa 150.000 milioni tonnellate di minerali generano, tra gli altri rifiuti, 13.000 milioni tonnellate di fanghi secondo una stima dell'UNEP. A causa del drenaggio acido delle miniere, inoltre, effluenti acidi e notevoli concentrazioni di metalli pesanti disciolti vengono prodotti come conseguenza dell'ossidazione dei minerali di solfuro. Tali scarichi acidi sono una delle principali fonti di contaminazione acquatica e non solo, e risultano particolarmente pericolose per la loro natura bioaccumulabile. Nonostante l'esistenza di tecniche avanzate per la progettazione sicura di dighe e bacini di fango, la crescente pressione estrattiva sta aumentando l'inquinamento in aree particolarmente sensibili. Secondo uno studio del 2006 "in quasi tutte le miniere che hanno causato drenaggio acido, il potenziale dello

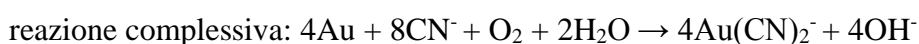
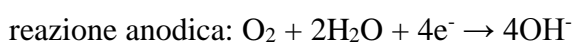
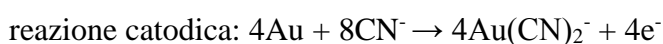
stesso è stato sottovalutato o ignorato nelle dichiarazioni di impatto ambientale”, così come l'impatto sulle acque sotterranee, filtrazioni e acque superficiali. Alle emissioni di metallodi pesanti tossici come l'arsenico, il cadmio o il piombo, si sommano le sostanze chimiche utilizzate nei processi di concentrazione quali cianuro e acido solforico. Inoltre, l'attività estrattiva è al primo posto a livello globale per quanto riguarda l'inquinamento da mercurio con oltre il 50% delle emissioni [26].

La produzione di metalli da miniera contribuisce notevolmente anche alle emissioni di gas serra ed è responsabile del 12% delle emissioni di anidride solforosa, principale causa delle piogge acide. Ogni grammo di argento estratto rilascia 0,196 kg di emissioni di carbonio nell'atmosfera, mentre ogni grammo di argento riciclato ne rilascia solo 0,015 kg, con una riduzione del 93%.

Ad aumentare le emissioni legate all'attività mineraria contribuisce, inoltre, la diminuzione progressiva della concentrazione di argento (così come di altri metalli) nei giacimenti, che risulta essere minore rispetto a quella media di diversi tipi di RAEE. In particolare, la concentrazione di argento nei PCB è quasi cinque volte maggiore rispetto a quella dei minerali da cui può essere estratto (principalmente la galena, PbS). [27]

4.2.2 Lisciviazione con cianuro

Il cianuro come lisciviante per l'oro è stato utilizzato nelle industrie minerarie per più di un secolo. Tuttavia, anche per l'argento il cianuro è risultato molto promettente, con rese fino al 90% [19]. Il meccanismo di cianurazione dell'oro (e dell'argento) è essenzialmente un processo elettrochimico, basato sulla dissoluzione dell'oro in una soluzione alcalina di cianuro in cui si forma il complesso cianuro d'oro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$). A seconda del pH della soluzione, lo ione cianuro può esistere in soluzione sottoforma di ione libero, acido cianidrico (HCN^-) o sottoforma di composti binari. Sono gli ioni CN^- che dissolvono il metallo per complessazione [28]. Le reazioni complessive sono mostrate di seguito:



L'effetto del pH sulla velocità di dissoluzione dei metalli nobili (oro, argento, palladio e platino) ha mostrato che è possibile ottenere una dissoluzione massima in una soluzione di cianuro a pH 10–10,5. L'ordine di attività dei metalli nobili è $Au > Ag > Pd > Pt$. Anche il rame si dissolve facilmente nelle soluzioni di cianuro, arrivando a dissoluzione completa a 45 °C [19]. Considerando il notevole contenuto di rame nei rifiuti di circuiti stampati, la lisciviazione diretta con cianuro potrebbe essere svantaggiosa in quanto aumenta il consumo di cianuro e diminuisce il recupero di metalli preziosi. Pertanto, è preferibile effettuare una lisciviazione acida in presenza di un ossidante come H_2O_2 per dissolvere/eliminare il rame e altri metalli di base prima dell'estrazione dei metalli preziosi.

La cianurazione risulta essere un processo semplice, efficiente e a basso costo [29]. Tuttavia, una serie di incidenti ambientali in varie miniere d'oro che hanno causato una grave contaminazione dei fiumi e delle acque sotterranee, ha suscitato una preoccupazione diffusa sull'uso del cianuro come reagente di lisciviazione. Sebbene il cianuro non sia considerato una tossina persistente, è comunque un veleno mortale ad alte concentrazioni l'uomo e per le specie animali perché si lega agli enzimi che trasportano il ferro necessari affinché le cellule utilizzino l'ossigeno [30]. Sono stati proposti quindi diversi sostituti, tra cui gli alogenuri (fluoro, cloro, bromo, iodio e astato).

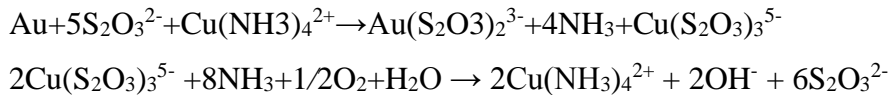
4.2. Lisciviazione con tiosolfato

Negli ultimi decenni ci sono stati sviluppi relativi alle ricerche sulla lisciviazione utilizzando tiosolfato di ammonio, soprattutto a causa della minore tossicità rispetto al cianuro. Il rame (Cu^{2+}) viene aggiunto come catalizzatore in basse concentrazioni (30-120 mg/L). La lisciviazione con tiosolfato viene eseguita in presenza di ammoniaca per stabilizzare il rame poiché il rame disciolto può influenzare negativamente il processo attraverso la decomposizione del tiosolfato stesso. Il meccanismo elettrochimico-catalitico della lisciviazione dell'oro da parte del tiosolfato ammoniacale è stato studiato da Aylmore e Muir, i quali hanno proposto che la specie $Cu(NH_3)_4^{2+}$ presente in soluzione acquisisce elettroni sulla parte catodica della superficie dell'oro e si riduce direttamente a $Cu(NH_3)_2^+$ [31].

Allo stesso tempo, sia l'ammoniaca che gli ioni tiosolfato reagiscono con gli ioni Au^+ sulla superficie anodica dell'oro ed entrano nella soluzione per formare $Au(NH_3)_4^{2+}$ o $Au(S_2O_3)_2^{3-}$. A seconda della concentrazione di $S_2O_3^{2-}$, $Cu(NH_3)_2^+$ si converte in ioni $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ e lo stesso avviene per $Au(NH_3)_2^+$. Entrambe le specie in soluzione sono poi ossidate a $Cu(NH_3)_2^+$ con

l'ossigeno. La reazione catodica predominante dipenderà dalle concentrazioni relative delle specie in soluzione [31].

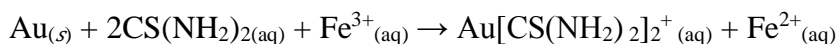
Le reazioni sono riportate di seguito:



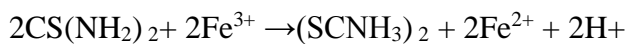
Il processo è generalmente lento, sebbene si possano raggiungere tassi di lisciviazione accettabili. Il problema principale è costituito dall'alto consumo di reagente durante l'estrazione che può arrivare fino al 50%, per cui nonostante i vantaggi dal punto di vista ambientali oggi tale tecnologia non risulta conveniente dal punto di vista economico.

4.2.4 Lisciviazione con tiourea

Un altro potenziale lisciviante per il recupero di metalli preziosi come oro e argento a causa della bassa tossicità e della cinetica più veloce è la tiourea. In condizioni acide, la tiourea dissolve l'oro e l'argento, formando un complesso cationico; la reazione è rapida e si possono ottenere estrazioni di oro fino al 99%. Il reagente, tuttavia, deve essere utilizzato in condizioni di pH tra 1 e 2 poiché è abbastanza stabile termodinamicamente in ambienti acidi e neutri, ma si decompone rapidamente in soluzioni basiche [30]. Il processo è subordinato a un'attenta ottimizzazione e controllo del pH, del potenziale redox, della concentrazione di tiourea e del tempo di lisciviazione. L'uso dello ione ferrico nell'acido solforico è il sistema più efficace, in tal caso le reazioni sono:



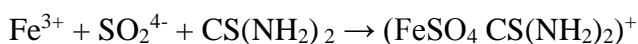
Lo ione ferrico ossida facilmente la tiourea in soluzioni acide formando disolfuro di formamidina.



La formamidina disolfuro è un prodotto instabile in soluzione acida e si scompone rapidamente in zolfo elementare e cianammide.



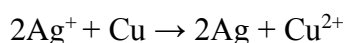
Infine, la tiourea scompare producendo solfato ferrico.



Rispetto al cianuro, la tiourea prevede una cinetica più veloce, ha una bassa sensibilità ai metalli di base (Pb, Cu, Zn, As), bassa sensibilità allo zolfo residuo nelle calcine e permette un recupero dell'oro soddisfacente dai minerali carboniosi (refrattari). Di per sé, ha inoltre un tasso di recupero di oro e argento più elevato rispetto al cianuro. Inoltre, se si utilizza il cianuro per trattare minerali contenenti solfuro d'oro refrattario, che sono stati pre-ossidati per rilasciare l'oro, le soluzioni altamente acide prodotte devono essere neutralizzate prima della cianurazione, mentre la tiourea può essere utilizzata direttamente. Tuttavia, la diffusione di tale metodo è ostacolata dall'alto costo della tiourea (maggiore del cianuro) e dall'elevato consumo durante il processo [32].

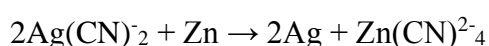
4.2.5 Recupero dei metalli dalla soluzione liscivante

Dopo la lisciviazione, ci sono diversi metodi per recuperare l'argento e l'oro dalle soluzioni di leaching. La tecnica più diffusa per recuperare l'argento è la cementazione con il rame. È facilmente applicabile, economica ed efficiente. La reazione principale è:



Lo strato accumulato sul rame influisce sulla cinetica di cementazione in base alla reazione e alla struttura del deposito [19]. Deveci, Bas e Yazici hanno lavorato sull'estrazione dell'argento attraverso un processo di cementazione dal liquido di lisciviazione dei WPCB. Hanno utilizzato rame, alluminio e zinco come metalli base per la cementazione degli ioni d'argento. L'alluminio ha prodotto un recupero di circa il 40% dell'argento dal liquido di lisciviazione. Altri studiosi si sono concentrati sul processo Merrill-Crowe, che consente la separazione diretta dell'argento da una soluzione alcalina di cianuro utilizzando la cementazione della polvere di zinco. In questo processo, una filtropressa a piastre e telaio viene sfruttata come un reattore semi-continuo a letto fisso con una ripartizione dei tempi di mantenimento delle particelle. Durante il processo avviene l'ossidazione dello zinco e la riduzione dei ciano-anioni dell'argento [19].

La stechiometria complessiva della reazione è mostrata di seguito:



La reazione è del primo ordine con recupero di quasi il 99% dell'argento. Xing, Song e Zhang hanno lavorato sul processo di cementazione per il recupero di ioni argento attraverso una lastra di rame da una soluzione contenente diversi ioni metallici come Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Sn (II). Quasi il 93% dell'argento è stato recuperato con la lastra di rame di $50 \times 25 \text{ mm}^2$ in condizioni

ottimali (80 °C, 200 rpm, 60 min). Il metodo di cementazione per il recupero dell'argento presenta alcuni svantaggi, tra cui il tempo impiegato nel processo e l'elevato consumo di energia [28].

Anche lo scambio ionico è un metodo efficace e versatile per recuperare gli ioni metallici dalle risorse utilizzate. La separazione mediante tale metodo è ottenuta grazie alle differenze nelle caratteristiche di scambio delle diverse specie ioniche con lo scambiatore ionico. Quando la soluzione scorre attraverso un letto di resine a scambio ionico, lo scambio di ioni avviene tra la resina polimerica e la soluzione. Le fasi fondamentali di questa tecnica prevedono l'adsorbimento degli ioni metallici dal liquido di lisciviazione, la separazione degli ioni trattenuti mediante reazioni di sostituzione con una soluzione contenente ioni appropriati, il recupero dei metalli sotto forma di precipitati seguito da filtrazione ed essiccazione per ottenere i metalli concentrati. Le resine sintetiche sono applicate frequentemente per questo metodo. Alcuni studi si sono concentrati sulla rimozione di metalli preziosi dai WPCB tramite una soluzione ammoniacca-tiosolfato e la resina a scambio ionico MTA 5011. Hanno testato molti eluenti per il recupero dei metalli preziosi e hanno concluso che il recupero dell'argento è maggiore con NaCl. Circa l'87% dell'argento è stato recuperato in questo modo [28].

Virolainen, Tyster e Sainio hanno studiato il recupero dell'argento da un sistema arricchito di cloruro di metalli di base utilizzando un processo di scambio ionico. Il tiosolfato e la tiourea possono essere utilizzati come eluenti grazie alla loro forte affinità con l'argento durante il processo di scambio ionico. Tuttavia, è stato osservato che il tiosolfato ha una certa affinità con la resina, per cui è preferibile la tiourea. Inoltre, tra poliammina, bis-picoliammina, ammina terziaria, ammonio quaternario ammonio quaternario, acido carbossilico e acido solfonico, la poliammina ha dimostrato una maggiore capacità dinamica per lo scambio ionico [28].

Per il recupero dell'oro, resine di tipo tipo gel, con una matrice di polistirene divinilbenzene e gruppi funzionali di ammonio quaternario come Dowex G51, Dowex 21K e amberlite IRA-410, si sono dimostrate promettenti. La ricerca di Zhang ha dimostrato che in assenza di rame, l'oro può essere depositato su resine a scambio ionico da soluzioni fortemente basiche di tiosolfato in modo rapido e ad alta concentrazione di carico [19].

In presenza di rame, un'efficace operazione di scambio ionico può essere effettuata solo in condizioni limitate a causa dell'instabilità del tiosolfato, che forma politioni tossici. Thomas, Fleming e McMuller hanno affermato di aver ottenuto un recupero quasi completo di oro e argento utilizzando resine a base forte. È stato riscontrato che i recuperi di oro più elevati si ottenevano

utilizzando soluzioni molto diluite di tiosolfato a 45-55 °C. Le tecniche di scambio ionico sono lente e i processi sono relativamente costosi. Tuttavia, sono interessanti quando il componente da separare è presente in una concentrazione molto bassa nella materiale, come nel caso dell'argento. L'estrazione con solvente è invece un metodo relativamente recente per la separazione selettiva dell'argento e dell'oro da liquidi di lisciviazione multimetallici [19].

Il recupero dell'argento da una soluzione di cloruro sintetico è stato effettuato con successo con le ammine utilizzando lo xilene come diluente. Il miglior recupero di argento (98,8%) è stato osservato da una soluzione contenente 3,7 g/dm³ di HCl e 234 g/dm³ di NaCl con trietilentetramina (TETA) come estrattore diluito in xilene. Per l'oro, sono state utilizzate soluzioni di NaOH o NaCN e l'efficienza dello stripping aumenta leggermente con l'aumento della concentrazione dei reagenti. Il Cyanex 921 può essere utilizzato per estrarre il cianuro d'oro in tutto l'intervallo di pH. La presenza dello ione Li⁺ aumenta l'estrazione. Il recupero selettivo dell'oro dalla soluzione di lisciviazione è stato effettuato anche tramite una soluzione di toluene con concentrazione 0,1 M di ammidie primarie, secondarie o terziarie come estrattori. La quantità di oro estratta è aumentata dal 78% ottenuto con le ammidie primarie ad oltre il 99% negli altri due casi [19].

Negli ultimi anni si è assistito a un vasto sviluppo nella separazione selettiva e purificazione di specie metalliche a bassa concentrazione da soluzioni acquose, in particolare attraverso delle membrane liquide (LM), che vantano facilità di applicazione e alta selettività. Tang, Lee e Popuri hanno lavorato sul processo di cristallizzazione con membrana liquida in emulsione (ELM) per il recupero dell'argento dalle acque di lavaggio. Si tratta di un processo monofase, che unisce rimozione, purificazione, reazione redox e cristallizzazione. La separazione selettiva dell'argento è stata effettuata mediante l'uso di D2EHPA come agente estrattivo in una membrana. I ricercatori hanno concluso che questo processo è relativamente semplice, a basso costo (si può utilizzare in continuo senza alterare la percentuale di recupero) ed ecologico per il recupero dell'argento metallico [28]. Anche le membrane a inclusione polimerica (PIM) risultano promettenti per il recupero dell'argento metallico. Le PIM sono composte fondamentalmente da tre componenti: polimero di base, plastificante e agente estrattivo o carrier. Gli agenti estrattivi possono estrarre o trasportare selettivamente gli ioni metallici dai liquidi acquosi. Il plastificante migliora le proprietà della membrana. Questi tipi di membrane sottili, flessibili e stabili possono essere preparate sciogliendo tutti e tre i componenti in un solvente appropriato (cloroformio e teraidrofurano) seguita da una lenta evaporazione a temperatura ambiente. La figura 4.3 mostra la separazione selettiva dell'argento. La fase di alimentazione contiene ioni di argento, rame, zinco e nichel. Quando questa

viene fatta passare attraverso la PIMs, gli ioni d'argento passano attraverso questa membrana nella fase di stripping, lasciando tutti gli altri ioni nella fase di alimentazione [28].

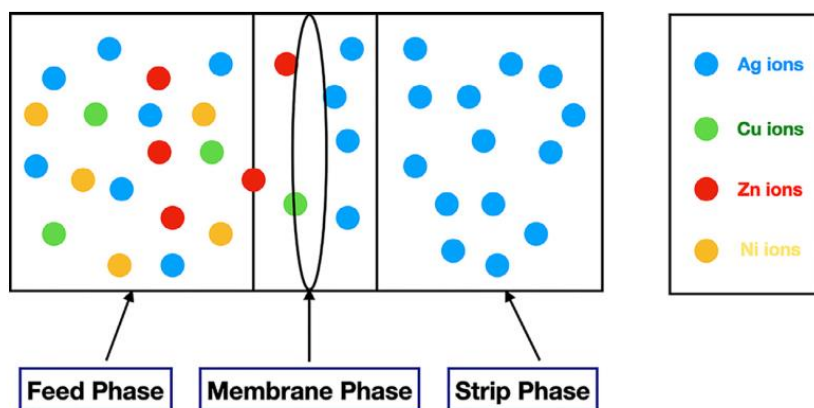


Figura 4.3 - separazione selettiva dell'argento con processo a membrana.

Nowik-Zajac ha lavorato sui processi PIMs per la rimozione selettiva degli ioni argento dalla fase acquosa di partenza del nitrato in presenza di Cu (II), Zn (II) e Cd (II). Hanno utilizzato come polimero di base il triacetato di cellulosa (CTA), derivati di calixpirroli con gruppi metilici (KP1) e carbossilici (KP2) come agenti estrattivi e o-nitrofenilpentil etere (o-NPPE) come plastificante per la preparazione della membrana. Nel confronto con le membrane liquide supportate (SLM), le PIM hanno mostrato una maggiore efficienza di estrazione. Il trasporto di ioni metallici attraverso membrane liquide è un metodo che contiene importanti parametri da controllare. Pertanto, questa strategia non deve essere seguita se le proprietà estrattive dei ligandi considerati non sono favorevoli. L'ottimizzazione, di conseguenza, non risulta sempre semplice [28].

4.3 LCD

L'obiettivo di questa analisi di letteratura è quello di ricercare, studiare, comprendere e applicare gli studi effettuati da altri ricercatori. Questo approccio ci permette di esplorare e acquisire conoscenze sulle soluzioni operative nello stesso campo di applicazione. A questo proposito, abbiamo ottenuto informazioni sulla composizione degli LCD per comprendere meglio le loro proprietà chimico-fisiche e studiare quale potrebbe essere il miglior trattamento possibile per recuperare l'indio dagli ITO glass.

Inoltre, uno degli aspetti principali di questa analisi è l'eco-sostenibilità, necessaria per capire e imparare quali sono quelle soluzioni operative che garantiscono un ottimo recupero dei metalli ottenendo anche il minor impatto possibile sull'ambiente.

4.3.1 Riciclo degli ITO glass

Le fasi principali del processo di riciclo degli LCD sono:

1. Pretrattamento per il disassemblaggio
2. Recupero del vetro
3. Estrazione e recupero dell'indio
4. Recupero integrato dei materiali (il cristallo liquido, la pellicola polarizzante e il vetro). [33]

Gli LCD contengono due lastre di vetro che racchiudono una miscela di cristalli liquidi. Le superfici esterne della lastra sono coperte da pellicole polarizzanti, mentre quelle interne contengono una pellicola funzionale di ossido di indio-stagno. L'indio è una materia prima critica con forniture limitate e costi elevati. Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi metodi di riciclo. Una delle possibili linee di processo di riciclo per i pannelli LCD è mostrata nella Figura 4.4. Essa dimostra la possibilità di un processo di riciclo selettivo per i pannelli LCD e la possibilità di separare selettivamente il substrato di vetro, le lamine polarizzatrici e gli elementi di indio e rame in un singolo campione. [34]

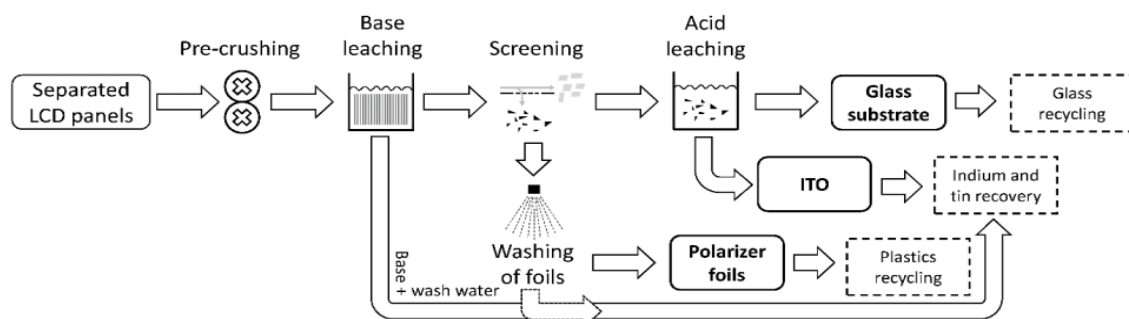


Figura 4.4 Trattamento consigliato di pannelli LCD provenienti da dispositivi a schermo per il recupero di indio, stagno, substrato di vetro e plastica

Ueberschaar et al. [34] hanno sviluppato un approccio di riciclo basato su un test di separazione composito (CST) e sulla dissoluzione dell'ITO dal substrato di vetro condotto su campioni prelevati da smartphone e tablet. E' stata effettuata l'analisi del flusso di massa, rappresentata a livello di materiale in percentuale e a livello di elemento in mg/kg di materiale in ingresso al fine di valutare la qualità delle frazioni in uscita generate. La figura 4.5 mostra i risultati.

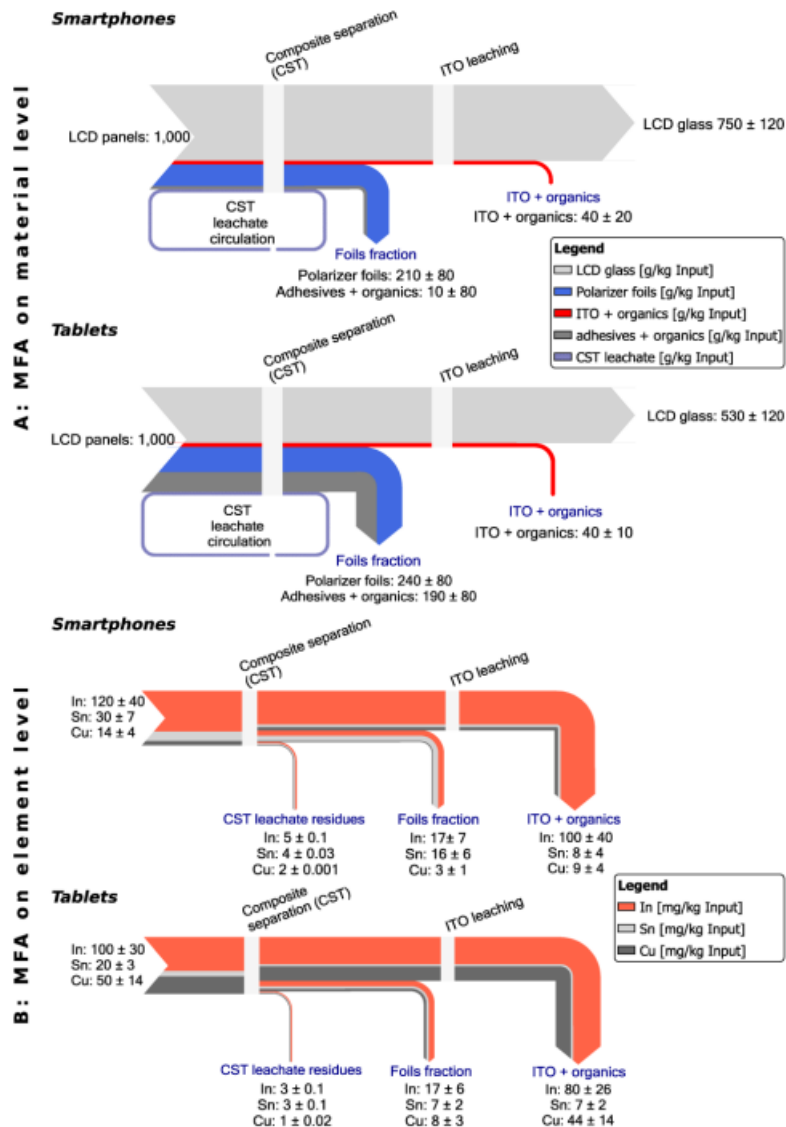


Figura 4.5 Flusso di massa su un materiale e a livello di elemento di un test di separazione composito (CST) effettuato con campioni da smartphone e tablet

L'approccio più comune per l'estrazione dell'indio è la lisciviazione con soluzioni acide o basiche forti, seguita dal recupero, effettuata attraverso diversi approcci. A questo proposito, il brevetto

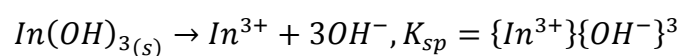
CN105063364 comprende un primo lavaggio ad alta pressione, seguito da una torrefazione necessaria per aumentare la concentrazione di metalli, una lisciviazione, un'estrazione e una sostituzione finale dell'indio con alluminio, ottenendo un'efficienza di recupero complessiva superiore al 90 % [35,36,37,38,39,40,41].

Un approccio alternativo di recupero è proposto nel brevetto US2010101367, in cui le particelle di un metallo con una maggiore energia di ionizzazione rispetto all'indio, vengono fluidizzate nella soluzione di lisciviazione, promuovendo la precipitazione dell'indio sulla superficie delle particelle metalliche, con una resa superiore all'80 % [38]. La soluzione di acido fluoridrico viene utilizzata come agente di lisciviazione ad alta solubilità dell'indio nel brevetto US2011017020, che tratta diversi tipi di apparecchiature di fine vita (incluso LCD) e sceglie l'elettrolisi come metodo di recupero per: indio, zinco, ittrio, europio, lantanio, terbio, gadolinio, antimonio, piombo, rame, stagno e argento [37].

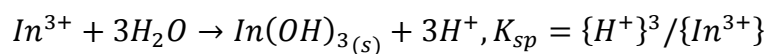
In alternativa, l'acido cloridrico viene selezionato come agente estrattore ad alte prestazioni nei brevetti CN204779739 e JP2005334838. Nel primo caso, l'acido viene aggiunto a un forno a letto fisso di pirolisi per produrre cloruro di indio da raccogliere su una rete di lana di silice [36].

L'acido solforico è utilizzato nei brevetti CN103602815 e RS20100480, in modi diversi in base alle specifiche condizioni applicate. In effetti, la prima descrive un trattamento più complesso, in cui una lisciviazione ultrasonica è seguita da un'estrazione della parte posteriore dell'indio di elevata purezza e da una sostituzione finale del metallo, in condizioni di pH diverse [39]. D'altra parte, la presenza di perossido di idrogeno, come agente ossidante, che riduce la schiuma cristallina liquida, caratterizza la lisciviazione del secondo brevetto, che mostra un recupero finale dell'indio mediante cementazione dello zinco [40].

Un approccio completamente diverso è utilizzato nel brevetto CN104911360 che prevede un trattamento termico (a circa 400-500 °C per 20-40 min) con l'aggiunta di PVC (cloruro di polivinile) in polvere per produrre cloruro di indio volatilizzato. In condizioni di pH basso, l'indio esiste principalmente come ione indio libero disciolto, In^{3+} [42], sebbene una frazione di questo possa essere colloidale:



Equazione 1 Dissoluzione Indio



Equazione 2 Formazione di $\text{In}(\text{OH})_3$

A pH basso, l'indio si associa alla fase solida in sospensione (figura 4.6 e 4.7) [42]

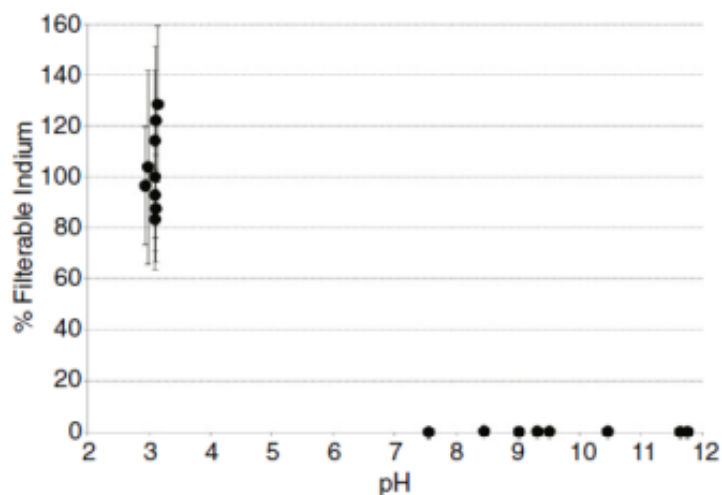
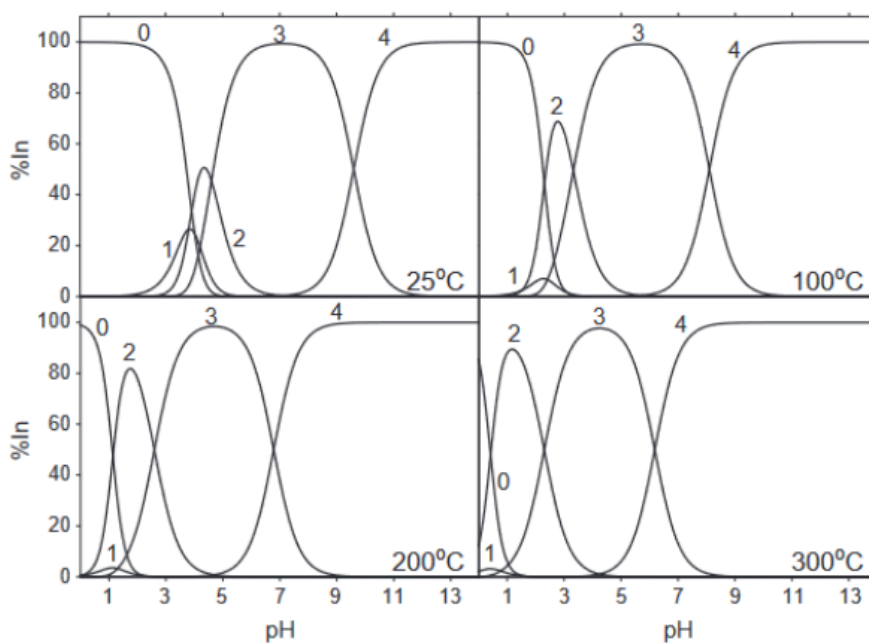


Figura 4.6 Filtrabilità Indio in funzione del pH



Distribution of mononuclear In-hydroxide species as a function of temperature and pH at SWVP and infinite dilution. The species shown are: 0— In^{3+} ; 1— InOH^{2+} ; 2— $\text{In}(\text{OH})_2^+$; 3— $\text{In}(\text{OH})_3^0$; and 4— $\text{In}(\text{OH})_4^-$.

Figura 4.7 La geochemica acquosa dell'indio

Jiang et al. [43] hanno proposto un processo di arricchimento dell'indio mediante il metodo di precipitazione con trifosfato di sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). L'indio dopo la precipitazione è stato ulteriormente separato e purificato mediante estrazione con solvente. La percentuale di precipitazione dell'indio era superiore al 95 % quando il valore del pH era 2,6, il tempo di reazione era di 1,5 ore e il rapporto molare tra sodio ripolimerato e indio era di 0,91. Il precipitato è stato sciolto con soluzione di NaOH. Successivamente l'idrossido ottenuto è stato lisciviato con soluzione di acido solforico. La soluzione ottenuta dalla lisciviazione del precipitato era molto più adatta per il processo di estrazione con solvente. Yoshida et al. [44] hanno stimato che l'83% dell'indio è stato recuperato dal vetro CF e il 10% dal vetro TFT dei rifiuti del pannello LCD utilizzando acqua sub-critica a 360 C.

Argenta et al. [45] hanno dimostrato un metodo efficace per l'estrazione dell'indio da schermi a cristalli liquidi (LCD) di telefoni cellulari che utilizzano acidi organici alternativi. I test di lisciviazione sono stati eseguiti con CO_2 supercritica e co-solventi, nonché in condizioni convenzionali utilizzando acido citrico e malico. I risultati hanno dimostrato che a pressione atmosferica, il 76,5 % dell'indio è stato estratto dopo 180 min. L'uso di CO_2 supercritica oltre a fornire una riduzione del tempo di estrazione fornisce anche un'estrazione più elevata, raggiungendo il 94,6 % in soli 30 min.

Kato et al. [46], ha proposto un sistema di separazione dell'indio da un display a cristalli liquidi (LCD) mediante estrazione omogenea liquido-liquido (Holle). Più del 96,7 % dell'indio è stato estratto dalla soluzione di lisciviazione simulata nella fase liquida sedimentata.

Il recupero selettivo di indio da percolati LCD esausti per scambio ionico è una tecnica molto promettente. Fortin-Lecomte et al. [47] hanno dimostrato la capacità della resina Lewatit VP OC 1026 di assorbire in modo efficiente e selettivo l'indio da miscele con altre impurità. L'eluizione dell'In (III) è stata ottenuta con una soluzione di 1 mol/L HCl. E' stata ottenuta una soluzione concentrata finale al termine delle prove di fissazione/eluizione. Assefi et al. [48] hanno studiato tre resine macroporose stirene-divinilbenzene (Lewatit TP 208, Lewatit TP 260 e Amberlite IRA 743) per il recupero solido-liquido di In (III) da scarti LCD. In primo luogo, il processo è stato effettuato mediante fresatura del pannello LCD, quindi una lisciviazione seguita da adsorbimento/desorbimento di In (III). L'adsorbimento dell'In (III) è stato ottimizzato a pH di 2, con 0,5 g di

carico della resina, a temperatura di 25 °C per 30 min. la forma molecolare simmetrica del gruppo funzionale (iminodiacetico) sulla superficie del Lewatit TP 208 adsorbito In (III) si è mostrato più efficiente di altre due resine ed è una promettente resina a scambio ionico per il recupero di indio da scarti di pannelli LCD.

Il recupero dell'indio mediante elettrodeposizione da elettroliti nitrici clorurati, combinati con composti stabilizzanti è stato oggetto di numerosi studi [49,50]. Sebbene l'utilizzo di questi due elettroliti acidi nella elettrodeposizione sia possibile per ottenere depositi uniformi e bassi consumi energetici specifici (SEC), i problemi ambientali mettono in pericolo la stabilità tecnica ed economica dei processi. I pericoli derivanti dai gas del cloro richiedono un sistema sigillato e costoso, per evitare pericoli per la salute umana. Pertanto, diversi elettroliti senza emissioni di gas inquinanti e tossici e con effetti di corrosione meno importanti sono stati proposti per eseguire elettrolisi indio più conveniente. Ciro et al. [ha studiato il processo di elettrodeposizione dell'indio utilizzando un elettrolita al solfato su catodi di acciaio inossidabile, nichel, titanio, alluminio e rame. In base ai risultati ottenuti, si è osservata una reale influenza del materiale del catodo sui processi di elettro estrazione del l'indio. Si è concluso che il nichel e l'acciaio inossidabile (SS) erano i supporti catodici più adatti per l'elettrodeposizione dell'indio da soluzione di solfato. L'indio è stato depositato utilizzando tramite una densità di corrente di 25 A/m² per 22 ore a 40 °C e pH 2,3.

4.3.2 Riciclo dei circuiti stampati

Il dispositivo LC, come è stato visto prima, è supportato su un circuito stampato (PCB). Questi PCB hanno un rapporto di circa 40% metalli, 30% materiali organici e 30% ceramica. L'obiettivo è recuperare i metalli rari e di base da questi rifiuti, come oro, argento, platino, palladio, rame, ecc. riciclando i PCB [51].

Il riciclo del PCB inizia con il processo fisico di disassemblaggio delle schede per rimuovere tutti i componenti per poi procedere alla riduzione delle schede in pezzi più piccoli. In questo processo vengono rimossi condensatori, motori, batterie, spine, semiconduttori, LED, elementi di fissaggio e altre parti da un circuito stampato. Inoltre, i separatori magnetici allontanano i materiali ferromagnetici dai metalli non ferrosi e da qualsiasi rifiuto non magnetico.

La direttiva sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (direttiva RAEE) e la direttiva sulla restrizione delle sostanze pericolose (direttiva RoHS) richiedono metodi di riciclo diversi per questi componenti.

Dopo il taglio e la selezione di schede PCB, la maggior parte delle aziende si affidano alla pirometallurgia, idrometallurgia, o processi elettrochimici per abbattere le schede e recuperare materiali preziosi. Il processo pirometallurgico (paragrafo 4.2.3), include il riscaldamento del PCB ad una temperatura elevata per recuperare il materiale. I processi idrometallurgici (paragrafo 4.2.4) utilizzano agenti di lisciviazione acquosi costituiti da acido nitrico, acido solforico e acqua regia per recuperare i metalli. Pertanto, i processi di riciclo recuperano circa il 99% di rame, leghe di rame-berillio, ossido di berillio, alluminio, stagno, oro, argento, platino, palladio e piombo da un PCB. [52]

CAPITOLO 5 - ANALISI DELLA LETTERATURA SCIENTIFICA E BREVETTUALE

5.1 MATERIALI

5.1.1 PCB

Vari cruscotti forniti dai partner (POLLINI e SEAT) sono stati considerati per gli esperimenti di riciclo nella scala di laboratorio. Ogni cruscotto è stato smontato per ottenere i relativi PCB. Secondo la diversa composizione chimica dei vari componenti nelle schede elettriche, alcuni componenti che presupponevano un maggiore contenuto di metalli preziosi sono stati staccati dai pannelli per essere trattati con un processo brevettato di GDR2 e le principali schede elettroniche con i componenti rimanenti sono state polverizzate e trattate con l'altro processo brevettato di GDR1. Questi due processi sono stati descritti nel capitolo 6.

Per ogni parte dei Solidi, sono stati eseguiti esperimenti di lisciviazione secondo i suddetti processi di GDR1 e GDR2 e la soluzione di lisciviazione gravida ottenuta mediante filtrazione è stata sottoposta a processi di recupero selettivo dei metalli. L'efficienza di lisciviazione e le percentuali di recupero sono state calcolate analizzando soluzioni utilizzando ICP-OES e rendendo il bilancio di massa per l'intero processo

5.1.2 Schede flessibili

Circuiti stampati flessibili

Una parte considerevole dei RAEE, pari a circa il 42%, è costituita da rifiuti di circuiti stampati [53]. Le schede elettroniche a circuito stampato rappresentano parte integrante di qualsiasi apparecchiatura elettronica. Esso supporta meccanicamente e collega elettricamente i componenti delle schede elettroniche tramite tracce conduttive o pad incise su uno o più strati di fogli di rame laminati su e/o tra strati di fogli di un substrato non conduttivo.

I PCB possono essere rigidi, flessibili o rigido-flessibili. Un PCB rigido, una volta stampato, non può essere modificato o piegato in nessun'altra forma.

I circuiti stampati flessibili (FPC, *Flexible Printed Circuits*) hanno al contrario la capacità di piegarsi ed adattarsi a diverse esigenze, per cui stanno rapidamente sostituendo i circuiti convenzionali, soprattutto per alcune applicazioni. Il valore dei FPC è di grande rilevanza per una delle principali sfide del settore dell'elettronica, ovvero quella della miniaturizzazione.

I principali vantaggi associati all'utilizzo dei FPC sono:

- Facilità di assemblaggio: grazie alla capacità dei FPC di flettersi, i componenti elettronici e gli elementi funzionali possono essere posizionati più efficacemente. È possibile, infatti, piegare un circuito flessibile intorno a un angolo oppure fornire una connessione a tre assi [54].;
- Riduzione ingombro e costi. Nei FPC si utilizzano i substrati dielettrici più sottili possibili per l'intera gamma di interconnessioni elettroniche, con uno spessore di 0.002". Inoltre, possono essere eliminati fili ingombranti e saldature di connessione in funzione dei componenti e della struttura, si può risparmiare fino al 60% in peso e spazio, riducendo la dimensione del packaging. Ciò consente anche un risparmio significativo in termini di costi;
- Affidabilità maggiore: un FPC ben progettato può resistere a migliaia di flessioni. Inoltre, sostituire una scheda rigida ed un cavo con un PCB flessibile o rigido-flessibile può semplificare notevolmente il progetto del sistema, riducendo il numero e i livelli di interconnessione richiesti. In questo modo diminuisce anche la possibilità di errore umano durante il cablaggio manuale;
- Resistenza ad alte temperature, anche tra 200 e 400 °C. Per tale motivo è importante utilizzare un circuito flessibile quando si sviluppano applicazioni ad alta temperatura e densità. Dimostrano inoltre una buona resistenza ai prodotti chimici, radiazioni ed esposizione ai raggi UV.

5.1.3 Struttura e applicazioni dei circuiti flessibili

All'interno di un tipico circuito flessibile, vengono utilizzate quattro classi distinte di materiali:

- Materiale di base (pellicola dielettrica/substrato flessibile), che deve isolare elettricamente i circuiti conduttivi l'uno dall'altro e deve essere compatibile con tutti gli adesivi utilizzati per il fissaggio di conduttori o coperture. Solitamente, il materiale di base fornisce al circuito gran parte delle sue caratteristiche meccaniche (soprattutto nel caso di adesivi laminati). Tipicamente, le proprietà richieste ad un substrato adatto sono stabilità dimensionale elevata, buona resistenza termica, resistenza allo strappo, buone proprietà elettriche, basso assorbimento di umidità e resistenza chimica. Materiali ampiamente utilizzati per varie applicazioni FPC includono poliimmide, poliestere, film in fluorocarbonio e carte aramidiche. La poliimmide è il dielettrico scelto per circa l'80-85% delle applicazioni [55].

Le poliimmidi sono polimeri termoindurenti non infiammabili e come tali non presentano punto di rammollimento o di fusione, i film poliimmidici sono altamente flessibili. Hanno un costo fino a nove volte superiore rispetto a quello dei poliesteri, ma rappresentano la scelta prioritaria nei casi in cui è richiesto un circuito con un elevato grado di affidabilità, grazie alla loro resistenza termica e chimica. Un aspetto negativo delle poliimmidi è il fatto che assorbono facilmente l'umidità, in genere fino a 3% in peso. Ciò richiede la completa essiccazione prima della lavorazione e il monitoraggio del materiale nel passaggio attraverso le varie fasi di produzione [55].

I poliesteri, noti anche come polietilene tereftalato (PET), sono simili alle poliimmidi ma poiché hanno un punto di fusione di 250°C e una temperatura di transizione vetrosa di 80°C, hanno generalmente una minore resistenza al calore che ne limita l'uso in assemblaggi che richiedono saldature. I film di poliestere sono generalmente disponibili in spessori di 25-125 micron. A causa del minor costo delle materie prime e della facilità di produzione in bobine, i poliesteri sono largamente utilizzati in dispositivi come calcolatrici e videoregistratori.

- Conduttori (lamina o rivestimento conduttivo). Le considerazioni sui materiali per i conduttori FPC sono simili a quelle dei circuiti stampati rigidi. Il materiale del conduttore deve sopravvivere alla lavorazione e fornire un'adeguata alimentazione elettrica e prestazioni meccaniche nell'ambiente applicativo. I materiali candidati includono lamine metalliche elementari, come rame e alluminio, e leghe come l'acciaio inossidabile, leghe di resistenza al berillio-rame, bronzo fosforoso, rame-nichel e nichel-cromo [55].

- Adesivi (opzionali). Vengono utilizzati per fornire una giunzione sicura tra il substrato e il materiale del conduttore scelto e per fornire una copertura protettiva ai conduttori esposti una volta formati. Esistono diversi metodi per l'applicazione degli adesivi, ma in genere essi vengono spalmati sul substrato dielettrico e poi laminati sulla superficie del conduttore. Devono essere in grado di fornire un'adeguata resistenza meccanica, avere una buona resistenza chimica e resistenza chimica e devono essere in grado di resistere alle condizioni di produzione degli FPC senza andare incontro a delaminazione. Gli adesivi sono generalmente disponibili in una gamma di spessori da 12,7 μm (0,5 mil) a 127 μm (5 mil) con incrementi di 2,54 μm (0,1 mil).

I materiali più utilizzati includono poliestere, poliammide, acrilici, epossidici, fluoropolimeri, fenolici. Accade spesso che il materiale dielettrico scelto determini il tipo di adesivo da utilizzare, ad esempio, gli adesivi in poliestere sono generalmente utilizzati con laminati in poliestere.

- Strato di copertura, solitamente una Combinazione di un film flessibile e un adesivo sensibile alla pressione o termoindurente. I materiali comunemente utilizzati sono film in poliestere rivestiti con adesivo in poliestere, film in poliimmide con adesivo in acrilico e film di poliimmide con adesivo epossidico. Lo scopo di uno strato di copertura è triplice: esso deve fornire protezione al circuito e al conduttore, consentire l'accesso al pad del circuito e alle aree di contatto per ulteriori elaborazioni come la saldatura e migliorare la flessibilità del circuito.

I PCB flessibili (come quelli rigidi) possono essere classificati in:

- Circuiti a lato singolo (uno strato di rame). Questi tipi di PCB sono i più economici, hanno solo un singolo strato del substrato di base (fibra di vetro) e un singolo strato conduttivo (rame). I fori per i componenti elettronici generalmente non sono placcati. La disposizione dei componenti elettronici è su un lato e il circuito conduttivo è sull'altro. Lo schema conduttivo è relativamente semplice, quindi la maggior parte di essi è realizzata mediante serigrafia o processo a film umido. Grazie alla loro struttura sottile e leggera, questi circuiti sono più adatti alle applicazioni che richiedono flessione dinamica e sostituzione del cablaggio. Sono largamente utilizzati in dispositivi come le stampanti per computer e le calcolatrici.

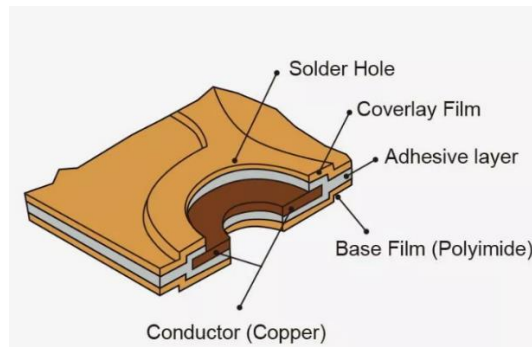


Figura 5.1.7 – struttura dei PCB a singolo strato

- Circuiti a doppia faccia (due strati di rame su entrambi i lati di uno strato di substrato), utili per tutte quelle applicazioni che richiedono l'interconnessione ad alta densità di connessioni.

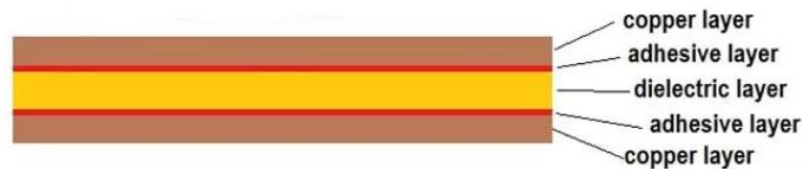


Figura 5.1.8 – struttura dei PCB a doppio strato.

- Multistrato (strati di rame esterno ed interno, alternati a strati di substrato). In questo caso, la grafica conduttiva dello strato interno del pannello multistrato è sovrapposta al foglio isolante adesivo e gli strati esterni sono ricoperti da lamine, che vengono compresse in un intero pannello multistrato. I fori della scheda multistrato devono essere metallizzati in modo da far uscire e collegare i circuiti stampati inseriti tra i substrati isolanti. I PCB multistrato consentono una densità dei componenti molto più elevata, perché le tracce del circuito sugli strati interni occuperebbero altrimenti spazio superficiale tra i componenti. Tuttavia, i PCB multistrato rendono la riparazione, l'analisi e la modifica sul campo dei circuiti molto più difficili e poco pratiche.

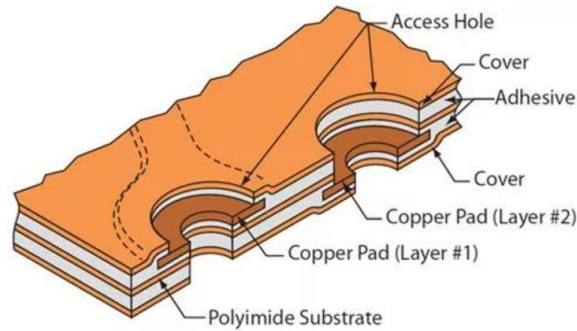


Figura 5.1.9 – struttura dei PCB multistrato

Grazie alle loro caratteristiche, i circuiti flessibili trovano applicazione in diversi ambiti.

- Elettronica per computer. Diversi componenti principali del computer si basano su circuiti flessibili per il corretto funzionamento. Per esempio, per stare al passo con le alte velocità, i componenti nei dischi rigidi devono essere flessibili. Dopo l'utilizzo di per un lungo periodo di tempo le temperature possono diventare elevate, per cui la scelta dei PCB flessibili si rivela particolarmente adatta. I PCB flessibili si trovano anche in stampanti, scanner e smart devices.
- Telecomunicazioni. Nei telefoni cellulari, i circuiti flessibili sono stati impiegati per risolvere molti dei problemi tecnici che hanno permesso a questa tecnologia di diffondersi. Le prime applicazioni dei circuiti flessibili nei telefoni cellulari sono state quelle di tipo touch-pad. All'epoca, le tastiere a bottone sono state sostituite da pulsanti a cupola retroilluminati e per fornire la connettività elettrica si utilizzavano circuiti flessibili in poliestere che combinavano il vantaggio del basso costo e del substrato trasparente. Anche gli schermi e gli LCD dei telefoni cellulari sono diventati sempre più complessi. La crescente richiesta di un maggior numero di ingressi e uscite ha portato all'applicazione dei circuiti flessibili per collegare gli schermi ai loro chip driver e all'alimentazione. Un altro uso molto diffuso dei circuiti flessibili è quello delle antenne interne ed esterne, soprattutto in poliammide.
- Automobili. Nei primi anni i circuiti dei componenti automobilistici erano mono facciali e di bassa complessità, per cui potevano essere fabbricati con precisione mediante stampaggio. Tuttavia, la tendenza moderna nei veicoli di incorporare una serie crescente di sensori più sofisticati e gli sviluppi nel mondo dell'elettronica hanno trasformato i cruscotti in centri elettronici nevralgici costituiti da un certo numero di strati interconnessi. La maggior parte

dell'hardware elettronico automobilistico utilizza per questo circuiti flessibili, che resistono al caldo e al freddo e alle numerose vibrazioni che si verificano durante l'utilizzo delle automobili. Oltre che nei cruscotti, altre applicazioni utili sono nell'unità di gestione del motore (EMU), nei controller degli airbag, nei sistemi di frenatura antibloccaggio e nei cruscotti.

- Applicazioni in campo medico. Grazie alle loro dimensioni e alla loro affidabilità, i PCB flessibili sono largamente utilizzati nei dispositivi medici che hanno uno spazio ridotto e richiedono precisione. Tra questi, le fotocamere ingeribili, comunemente note come PillCam, utilizzate soprattutto per le endoscopie. Quest'area di applicazione è inoltre al centro dell'attenzione di vari centri di ricerca in tutta Europa. Potenziali applicazioni includono cerotti antidolorifici, cerotti intelligenti che monitorano continuamente il processo di guarigione o sensori che possono essere attaccati sul corpo del paziente in modo da monitorare diversi parametri di salute.

5.1.4 LCD

I materiali oggetto di studio sono forniti da un'industria partner del progetto europeo TREASURE. Esistono quindi due tipi di vetri ITO:

1. Il primo ITO glass (Fig. 5.10(a)) è comunemente utilizzato nei display head-up e nei display a schermo.
2. Il secondo ITO glass (Fig. 5.10(b)) è utilizzato nei display dot-matrix/alfa-numeriche delle cabine di pilotaggio in cui si utilizzano DSTN (double cell super twisted nematic) o riscaldamento a basse temperature.

Lo studio si proponeva di elaborare un'analisi dettagliata del processo di riciclo per il recupero dell'Indio.

(a)

(b)

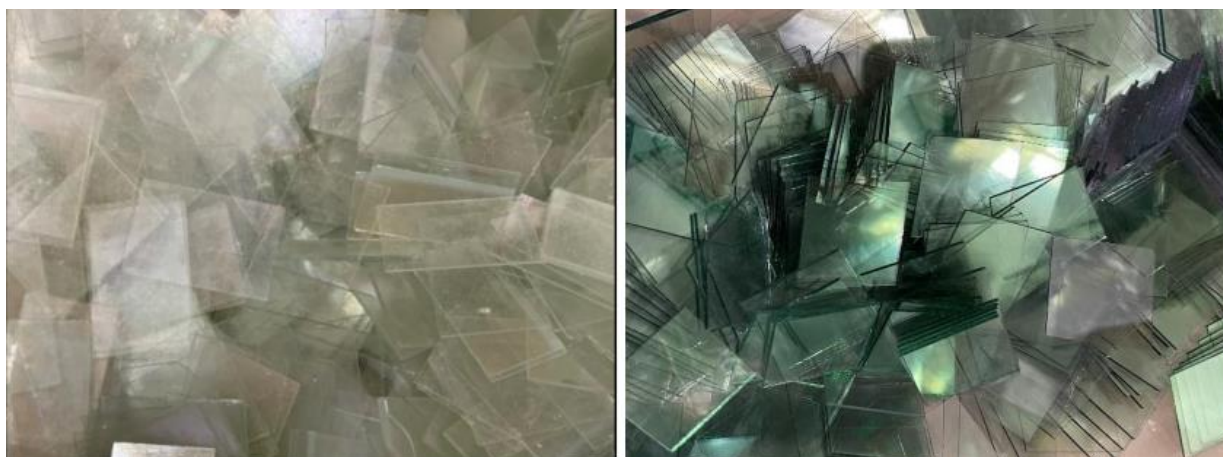


Figura 5.10 LCD - ITO GLASS (a): Campione 1 (trasparente, pezzi da 2x3 cm); (b) - Campione 2 (verde, pezzi da 2x2 cm)

Tutti i prodotti chimici utilizzati sono di grado chimico conforme alle norme di sicurezza e senza ulteriore purificazione: HCl 37% p/p, HNO₃ 65% p/p, H₂SO₄ 96% p/p, FeSO₄·7H₂O, H₂O₂ 30 % v/v. La calce idrata (Ca(OH)₂) al 20% p/v e NaOH 1 mol/L sono stati utilizzati come reagenti nei test di precipitazione. Inoltre, l'acqua utilizzata per la soluzione acquosa è sempre acqua distillata.

Ogni separazione Solido/liquido viene effettuata con filtrazione sottovuoto, utilizzando una pompa da vuoto (Millipore) che, appunto, crea il vuoto rendendo possibile il passaggio del liquido attraverso il filtro; sono stati utilizzati filtri in nitrocellulosa da 0,45 µm. Per l'operazione di lisciviazione, per mantenere la temperatura costante a un certo valore, viene utilizzato un bagno Dubnoff (ISCO).

Dopo ogni attacco acido con acqua regia, effettuato per caratterizzare chimicamente il materiale iniziale o per determinare le quantità residuo di indio presenti nel materiale finale, la soluzione acida ottenuta viene analizzata grazie all'ICP-OES per determinare la quantità di metalli presenti nel campione. Per recuperare l'indio dal percolato sono stati condotti tre tipi di esperimenti, utilizzando tre diversi tipi di materiali:

- a. resina a scambio ionico
- b. elettrofiltrazione dell'indio
- c. precipitazione dell'indio.

Per lo scambio ionico, sono state utilizzate due resine a scambio ionico (Amberlit® IRC 748, Lewatit® TP 214, Amberlit® IR 120 e Amberlite® XAD 7HP), ottenute da Sigma-Aldrich. La massa della resina utilizzata è stata selezionata per garantire che il numero di siti di scambio presenti sulla resina fosse superiore a quello necessario per fissare tutto l'Indio (III) presente nel percolato.

Per recuperare l'indio dall'elettrolita solfato, è stato proposto un processo di elettrodeposizione e si è utilizzato un alimentatore da laboratorio. In termini di tensione, ha un limite inferiore di 1 V, un limite superiore di 6 V e una sensibilità di 0,1 V. Per quanto riguarda l'intensità di corrente, ha un limite inferiore di 0,1 A e un limite superiore di 6 A, con una sensibilità di 0,1 A.

Per la precipitazione dell'indio, si utilizza NaOH per raggiungere il pH di equilibrio e poi registrarlo, e i campioni vengono filtrati.

Composizione degli LCD

L'interesse per il display LCD è dovuto al contenuto di diverse frazioni preziose, tra cui l'indio, un metallo classificato dalla Commissione europea come materia prima critica. Questo metallo viene utilizzato in forma di ossido combinato con lo stagno, per formare un film chiamato ITO (ossido di indio stagno), un materiale optoelettronico con le caratteristiche di trasparenza alla luce visibile, conduzione elettrica e riflessione termica. La figura 4 mostra il dettaglio dei componenti principali di un monitor LCD, compreso il pannello, il telaio e le parti elettriche ed elettroniche.

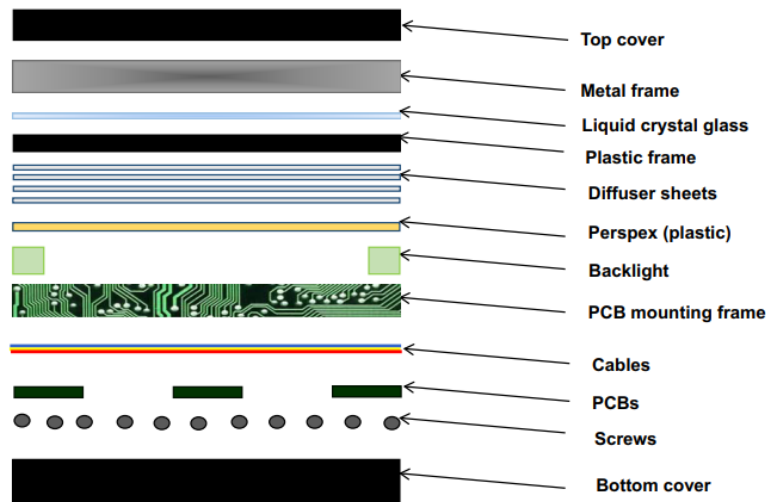


Figure 5.11 Tipica composizione degli LCD

Quindi, un LCD è composto principalmente da metalli, plastica, vetro, circuiti stampati (PCB), cavi e lampade. I metalli e la plastica sono le frazioni più significative con percentuali rispettivamente del 47 % e del 25 %. Il pannello, contenente la pellicola ITO, rappresenta il 6 % del peso totale del monitor e, a sua volta, è costituito dal 20 % di vetro e plastica e dall'80 % di materiale adatto ai processi di recupero dell'indio.

LCD contiene anche composti nocivi come piombo, mercurio, cadmio, cromo, ritardanti di fiamma bromurati e inoltre contengono un potenziale composto cancerogeno, arsenico, di solito aggiunto al vetro in forma di ossido al fine di migliorare la chiarezza ottica del pannello di vetro. Il rischio connesso a questo elemento è dovuto a uno smaltimento improprio o a una possibile dispersione nel processo di triturazione durante il pretrattamento dei rifiuti [55].

ITO glass

Attualmente, più del 55% della produzione mondiale di indio è consumato per la produzione di ossido di stagno di indio (ITO) a causa delle sue eccellenti proprietà di visualizzazione principalmente causate dalla domanda di schermi piatti (FPD) o LCD [56]. Alla fine del ciclo di vita, il display LCD dei rifiuti scorre nel flusso dei rifiuti elettronici, rappresenta il 12,5% dei rifiuti elettronici globali e si prevede che aumenterà progressivamente.

Questi rifiuti LCD sono potenziale ricchezza per indio che rappresenta una minaccia per l'ambiente. Particolare interesse riveste il riciclo del vetro degli ITO con recupero dell'indio. Il vetro ITO (Figura 5) consente alla superficie di essere elettricamente conduttiva e utilizzata in molti settori e con molteplici applicazioni, dal display, dispositivi medici e strumenti all'esplorazione spaziale. L'uso più comune è per i dispositivi touchscreen, dai telefoni cellulari standard ai display di vendita al dettaglio a grande schermo.

L'ossido di indio stagno si incontra tipicamente come composizione satura di ossigeno con una formulazione del 74 % di indio (In), 18 % di stagno (Sn) e 8 % di ossigeno (O) in peso.

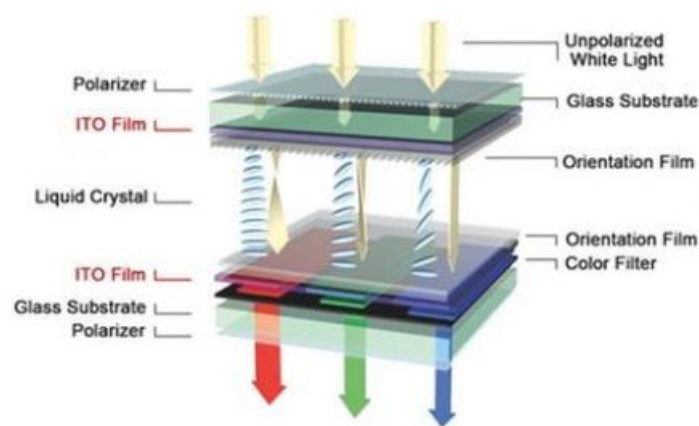


Figure 5.12 Dispositivo LC standard

Un parametro che dimostra quanto sia importante il recupero dell'indio è il suo indice di sostenibilità, che è pari a 0,82; mentre il tasso di riciclo alla fine del ciclo di vita è dello 0 % [57]. L'indice di sostenibilità è una misura della difficoltà nel sostituire il materiale, punteggiato e ponderato in tutte le applicazioni. I valori sono compresi tra 0 e 1, con 1 è il meno sostituibile.

L'input di riciclo, invece, tiene conto della percentuale di prodotti metallici che vengono prodotti a partire da rottami di fine vita e altri residui di bassa qualità contenenti metalli in rottami di fine vita in tutto il mondo. Come accennato in precedenza, l'indio svolge un ruolo cruciale nei nostri dispositivi elettronici, quindi è importante sviluppare e migliorare nuovi metodi di riciclo. In questa prospettiva, sarebbe molto interessante stimare l'impatto dell'indio riciclato che potrebbe essere ragionevolmente recuperato dai RAEE.

5.2 METODI

5.2.1 Caratterizzazione dei materiali

La determinazione accurata del contenuto di Au, Ag, Cu, Pd, In e Sn nelle schede elettroniche e nei pannelli LCD sottoposti alle prove di lisciviazione è stata ottenuta tramite digestione acida in bomba a microonde (Mod. 4781, Parr Instruments). 0.5 g di materiale macinato finemente tramite mulino a sfere sono inseriti nel cilindro contenitore in politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon™) insieme a 1 ml di HF e 20 ml di acqua regia (HCl:HNO₃ = 3:1 vol.). Il contenitore è chiuso con l'apposito tappo in PTFE ed inserito nella bomba dove ad 80 bar e 250°C il campione è lasciato a digerire per 1 h. Si è visto che tale lasso di tempo è sufficiente per l'ossidazione dei materiali plastici presenti nei campioni, in particolare le schede elettroniche, ma soprattutto per la solubilizzazione dei metalli di interess. Al termine, il campione è diluito con acqua distillata in un matraccio tarato e stoccato per la determinazione della concentrazione dei metalli tramite ICP. La percentuale in peso del singolo metallo nel campione è pari a:

$$S = \frac{C \cdot d \cdot V}{1000 \cdot P} \cdot 100 \quad (1)$$

dove:

S = concentrazione dell'elemento nel campione, %w/w;

C = concentrazione dell'elemento in soluzione, mg/L;

d = diluizioni;

V = volume soluzione, L;

P = peso del campione sottoposto alla prova, g;

In genere P = 0.5 g e V = 50 ml (cioè il volume finale a cui è portata la soluzione nel matraccio). d sono le diluizioni eventualmente effettuate per ricondurre il valore di concentrazione al di sotto del valore massimo della curva di taratura dello strumento e C è la concentrazione del metallo rilevata dallo spettrofotometro. Chiaramente la determinazione della concentrazione iniziale dei metalli nei

campioni sottoposti a digestione acida è affidabile se tutto il campione risulta disciolto al termine della prova, altrimenti bisogna variare procedura di attacco e/o aumentare il tempo di digestione.

5.2.2 Prove di lisciviazione

Le prove di lisciviazione in serie previste dai piani sperimentali elaborati per lo studio dell'influenza dei diversi fattori sulla resa di estrazione dei metalli sono state condotte in bagno termostato (Dubnoff, ISCO). Questo bagno è in grado di alloggiare contemporaneamente 14 beute con tappo aventi capacità nominale di 250 ml. La velocità di agitazione impiegata è stata 200 rpm, mentre la temperatura massima dell'acqua può essere regolata fino 80-90°C. In questo caso l'evaporazione è limitata dalla presenza di un coperchio metallico. Il bagno termostato è mostrato in Fig. 5.13.

Ciascuna prova è stata condotta con una quantità di materiale variabile da 10 a 20 g, pesati su bilancia analitica (Excellence XP, Mettler Toledo) insieme a 100 ml di soluzione acida alla concentrazione richiesta. Acido solforico 98%, acido nitrico 65%, acido cloridrico 37%, carbonato di sodio, soda caustica in scaglie e perossido di idrogeno 30% di adeguata purezza sono stati forniti dalla ditta Sigma Aldrich. Per ogni prova è stato effettuato un prelievo intermedio a diversi tempi per studiare la cinetica di estrazione dei metalli. 2 ml di campione sono prelevati dalla beuta ed inseriti in una microprovetta sottoposta a centrifugazione (centrifuga T-ESPR, Thermo) per separare la soluzione dal Solido non reagito. Da qui si prelevano 0.5 ml diluiti 1:10 con una soluzione acidula (HNO_3 fino a $\text{pH} \sim 2$) in una provetta da 5 ml, la quale viene tappata e stoccata per le successive analisi. Al termine del tempo di reazione la sospensione è stata filtrata a 0.45 o 0.8 μm con una pompa a vuoto (Millipore) e la soluzione diluita 1:10 con acqua acidula e stoccata per le analisi. I Solidi residui, una volta lavati con acqua distillata, sono stati posti in stufa (ED 115, Seneco) a 105°C per 24 h fino al raggiungimento di un peso costante per la determinazione della perdita in peso, mentre sulle soluzioni di lisciviazione finali è stato misurato il valore del pH (MP 220, Mettler Toledo).



Figura 5.13 – Bagno termostato Dubnoff.

La resa di estrazione è calcolata secondo la seguente formula:

$$Y = \left(\frac{C \cdot d \cdot V}{1000 \cdot P} \right) \cdot \frac{100}{S} \quad (2)$$

dove:

Y = resa di estrazione, %;

C = concentrazione dell'elemento in soluzione, mg/L;

d = diluizioni;

V = volume soluzione, L;

P = peso del campione sottoposto alla prova, g;

S = concentrazione dell'elemento nel campione, g/g.

S è la concentrazione dell'elemento nel campione, espressa in percentuale in peso e determinata con digestione acida in bomba.

Al termine delle prove tutte le sospensioni sono state poi filtrate con filtro a vuoto o a pressione (a Fig. 5.14) ed i precipitati lavati con acqua distillata ed asciugati in stufa a 105°C per diverse ore. I

volumi delle soluzioni recuperati sono stati misurati con cilindri graduati e la concentrazione dei metalli misurata con ICP, al fine di poter valutare le rese di estrazione.



Figura 5.14 – Filtro ad aria compressa (Millipore).

5.3 PROCEDURE ANALITICHE

5.3.1 Plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)

L'Induced Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy" (ICP-OES) è una tecnica largamente utilizzata per la determinazione delle concentrazioni degli elementi in campioni allo stato liquido. Le tecniche spettroscopiche sono basate sulla rivelazione della radiazione elettromagnetica emessa o assorbita dagli atomi e/o dalle molecole del campione esaminato. Con la tecnica ICP-OES viene analizzato lo spettro elettromagnetico nella banda del visibile e UV emesso dal campione opportunamente eccitato per sondare la sua composizione elementare. Il campione liquido, trasportato da un gas carrier inerte (in genere argon), viene nebulizzato e flussato attraverso una torcia al plasma indotto a radio frequenza; dopo essere transitati nella regione con temperature più elevate, gli elementi arrivano in forma di atomi eccitati o di ioni nella zona del plasma a temperatura di circa 6000-7000 K. Quando questi ultimi (atomi eccitati e ioni) ritornano ad un livello energetico inferiore o al loro ground state emettono una radiazione elettromagnetica caratteristica per ogni elemento; l'intensità della luce emessa a determinate lunghezze d'onda viene rivelata per determinare la concentrazione degli elementi di interesse.

Questa sorgente termica permette la contemporanea eccitazione di tutti gli elementi contenuti nel campione con diverse transizioni energetiche. La luce policromatica emessa dal campione eccitato viene trasmessa attraverso un sistema ottico dove viene selezionata in funzione della lunghezza d'onda. Le intensità di ciascuna λ sono infine convertite in segnali elettrici da un rivelatore CCD (Charge-coupled device Detector). Durante l'analisi è possibile sondare le lunghezze d'onda caratteristiche di ogni elemento con la migliore efficienza d'emissione e la cui rivelazione risulta meno disturbata dalla presenza di altri picchi prodotti dall'emissione di altri elementi interferenti a λ vicine a quella di interesse. Utilizzando le appropriate rette di calibrazione che correlano l'intensità rivelata con la concentrazione dell'elemento nel campione è possibile valutare la composizione del campione sondato. La retta di taratura si costruisce con tre concentrazioni note dell'elemento che si vuole misurare ed un ulteriore punto, cioè lo zero, corrispondente al solo solvente (acqua distillata o acidificata).

Ad ogni elemento potenzialmente sondabile sfruttando questa tecnica sono associati un detection limit (limite di rilevabilità) e un limite superiore di concentrazione rivelabile; la gamma di concentrazioni limitata da questi due valori è chiamato linear dynamic range (LDR) perché l'intensità d'emissione rivelata dallo strumento e la concentrazione dell'analita nel campione analizzato sono linearmente dipendenti [58].

Per valutare la composizione dei campioni di schede e pannelli, è stato utilizzato lo strumento ICP-OES Mod. 5100 (Agilent Technologies), mostrato in Fig. 5.15. Con questo strumento è possibile acquisire lo spettro elettromagnetico emesso dal campione eccitato lungo la direzione assiale della torcia oppure perpendicolarmente a quest'ultima. Le due modalità di acquisizione vengono selezionate modificando il cammino ottico della luce ruotando uno specchio toroidale posto all'interno del banco ottico. Lo strumento è dotato di un campionatore automatico in grado di effettuare automaticamente anche le diluizioni che dovessero essere necessarie per quei campioni la cui concentrazione eccede il valore massimo della retta di taratura.



Figura 5.15 – Spettrometro ICP-OES 5100 Agilent.

Qui di seguito sono elencate le componenti dello strumento utilizzato in questa tesi (Fig. 5.16):

- auto campionatore che può contenere fino a 150 provette portacampione;
- un nebulizzatore concentrico tipo Meinhard (pneumatico) in quarzo per nebulizzare il campione liquido;
- una camera ciclonica (spray chamber) in quarzo per rimuovere le goccioline con diametro maggiore di 10 μm e omogeneizzare l'aerosol prodotto dal nebulizzatore;
- una pompa peristaltica per il trasporto del campione liquido dalla provetta portacampione al nebulizzatore e per il drenaggio del campione non selezionato all'interno della camera ciclonica;
- una torcia composta da due tubi concentrici in quarzo per il flussaggio dell'argon e un iniettore in allumina per l'iniezione del campione nebulizzato e selezionato all'interno della camera ciclonica;
- un generatore a radiofrequenza (40 MHz, 750 – 1500 W) free-running dotato di RF Power Control (RFPC) collegato ad una spirale in rame che funge da antenna e avvolge la parte terminale della torcia;
- un ugello che flussa aria compressa perpendicolarmente all'estremità del plasma (shear gas);
- una fenditura ad apertura variabile che permette l'entrata della luce policromatica emessa dal campione eccitato e uno specchio parabolico che la collima;
- un sistema ottico mantenuto in atmosfera d'azoto a 38°C composto da un policromatore Echelle grating ad alta dispersione combinato con un dispersore incrociato (cross disperser)

che direziona lungo cammini ottici differenti la luce visibile e quella UV, un prisma per la dispersione della luce visibile e un dispersore UV (camera sphere) per la dispersione della luce UV;

- due rivelatori SCD bidimensionali (Segmented – array, Charge-coupled device Detector) per la rivelazione simultanea di tutte le λ . Questi rivelatori sono mantenuti alla temperatura di -40°C per minimizzare il rumore di fondo. Il primo viene utilizzato per rivelare le intensità delle λ comprese fra 165 nm e 403 nm (UV), il secondo per quelle comprese fra 404 nm e 782 nm.

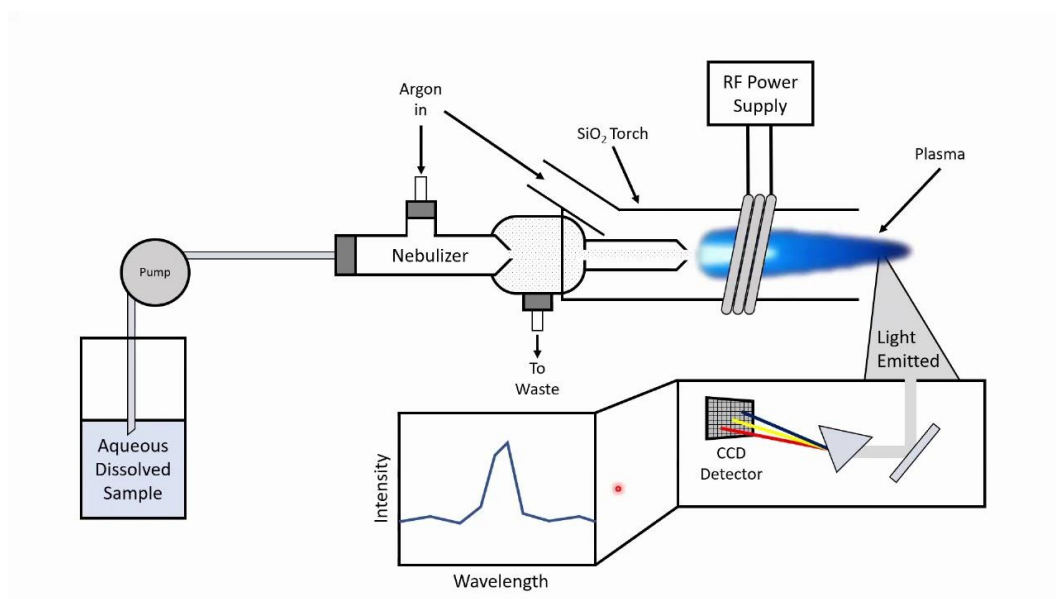


Figura 5.16 – Principio di misura dell'ICP-OES.

5.3.2 Fluorescenza a raggi X (XRF)

Per la caratterizzazione dei campioni Solidi sono state eseguite misure di fluorescenza a raggi-X (XRF, *X-ray fluorescence*) mediante lo strumento Spectro, Xepos. Il campione Solido da analizzare deve essere finemente macinato e poi pressato a formare successivamente una pasticca: in questa preparazione si mescolano 4 grammi di campione con 0.9 grammi di cera (legante) pressati a 15-20 tonnellate con una apposita pressa oleodinamica. Tutti materiali sono stati quindi sottoposti ad un pre-trattamento di macinazione con mulino a sfere o a coltelli al fine di ridurre la granulometria a valori adeguati alla metodica. Lo strumento impiegato nella tesi è mostrato in Fig. 5.17.

La fluorescenza degli atomi è prodotta per eccitazione degli stessi tramite l'assorbimento di radiazioni di frequenza opportuna. La lunghezza d'onda della radiazione emessa è diversa per ogni atomo, e la sua intensità è proporzionale alla concentrazione ed all'intensità della sorgente. La XRF è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X caratteristica. Tale radiazione è emessa dagli atomi del campione in seguito a ionizzazione, che si ottiene tipicamente irraggiando il campione con raggi X e gamma ad alta energia; effetti analoghi si hanno utilizzando fasci di ioni. Quando un atomo del campione è esposto a radiazione incidente di energia opportuna vi è una certa probabilità che un elettrone, inizialmente in uno stato di energia E_1 , sia da esso strappato producendo una lacuna; questo fenomeno è noto come effetto fotoelettrico. Il sistema viene a trovarsi in una condizione fuori equilibrio, che può essere ristabilito quando un altro elettrone di energia $E_2 > E_1$ sostituisce il posto lasciato vuoto liberando un fotone di energia $E = E_2 - E_1$. Non tutte le transizioni tra stati elettronici sono ammesse, ma solo quelle che soddisfano le regole di selezione previste dalla meccanica quantistica. Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una riemissione di radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente.

La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno spettro caratteristico con righe ad energie note e tabulate, che dipendono dal suo spettro di livelli energetici e che lo rendono in linea di principio riconoscibile da ogni altro elemento. I livelli energetici atomici sono indicati con la notazione tradizionale, associando alle shell le lettere K, L, M... partendo dalla più interna verso la più esterna. Le righe d'emissione si indicano con la lettera della shell verso la quale si compie la transizione. Per distinguere le righe della stessa famiglia si assegnano le lettere dell'alfabeto greco α , β , γ ... in ordine di energia decrescente (es. la riga L_α è la meno energetica tra le righe corrispondenti alle transizioni verso la shell L). Le energie generalmente utilizzate (decine di KeV) coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di *core*. Questo aspetto giustifica la non distruttività della tecnica (i legami chimici non vengono alterati) e il carattere prettamente elementare dell'analisi sul campione. Dall'esame della fluorescenza X caratteristica emessa dagli atomi si identificano con sicurezza gli elementi chimici. L'aspetto significativo degli spettri X di emissione degli atomi è che essi variano con grande regolarità in funzione del numero atomico.

Questo metodo di indagine ha avuto un grande impulso con l'introduzione dei rivelatori a stato Solido. In diretta connessione con lo sviluppo di tali rivelatori, si è avuto pure un grande sviluppo nel campo delle misure di ionizzazione atomica (fenomeno che precede sempre l'emissione X) per bombardamento con protoni, particelle alfa o più raramente ioni di atomi più pesanti. Con il nome

XRF si indica, per convenzione, la tecnica di analisi nella quale la radiazione ionizzante che provoca l'emissione della fluorescenza caratteristica è costituita ancora da raggi-X. Questi possono essere prodotti da un tubo o, per i sistemi portatili, essere emessi da radioisotopi (Fe-55, Cd-109, Am-241). L'analisi qualitativa è possibile mediante l'identificazione delle righe X caratteristiche di emissione di ogni elemento chimico, mentre l'analisi quantitativa richiede una opportuna elaborazione dei dati di intensità delle diverse righe X emesse correlati con le analoghe emissioni di campioni standard contenenti quantità conosciute dell'elemento da stimare. Anche se la XRF è spesso definita analisi quantitativa, è da precisare che essa risulta essere una analisi semi-quantitativa, potendo avere degli errori fino al 15-20% sui valori di concentrazione nei Solidi: tale errore comunque è tanto minore quanto maggiore è il numero atomico dell'elemento stesso. È possibile anche effettuare la misura dei metalli in campioni liquidi da inserire in apposite cuvette cilindriche, ma i risultati sono soltanto qualitativi. La XRF non rileva la concentrazione degli elementi con peso atomico inferiore a 11 (sodio) così come non rileva gli organici quali carbonio, idrogeno, azoto, ossigeno. È però una analisi rapida non distruttiva che può essere effettuata sui Solidi in meno di mezz'ora e dà una soddisfacente composizione del campione; inoltre la procedura di preparazione dei campioni non è complessa.



Figura 5.17 – *Fluorescenza Spectro, Xepos.*

La Fig. 5.18 mostra il principio di funzionamento della metodica. Quando i fotoni emessi dal tubo a raggi X colpiscono l'oggetto di interesse con sufficiente energia da espellere gli elettroni al di fuori degli orbitali più interni degli elementi, gli atomi diventano instabili. Per riacquisire stabilità, gli elettroni degli orbitali esterni si spostano nei nuovi spazi liberi degli orbitali interni. La transizione

di un elettrone da un orbitale esterno a un orbitale interno produce l'emissione di energia fotonica nota come fluorescenza a raggi X. Questa emissione di energia è illustrata nella seguente immagine. Questa energia è determinata dall'energia differenziale tra l'orbitale iniziale e finale della transizione del singolo elettrone. La quantità di elemento presente in un oggetto è determinata dall'intensità del segnale rilevata in relazione alla sua energia caratteristica. Per esempio, se il piombo (Pb) è presente in un oggetto, sarà rilevato un segnale XRF a 10,55 e 12,61 keV, e la sua quantità può essere determinata elaborando i dati dell'energia (E) in funzione dell'intensità (I).

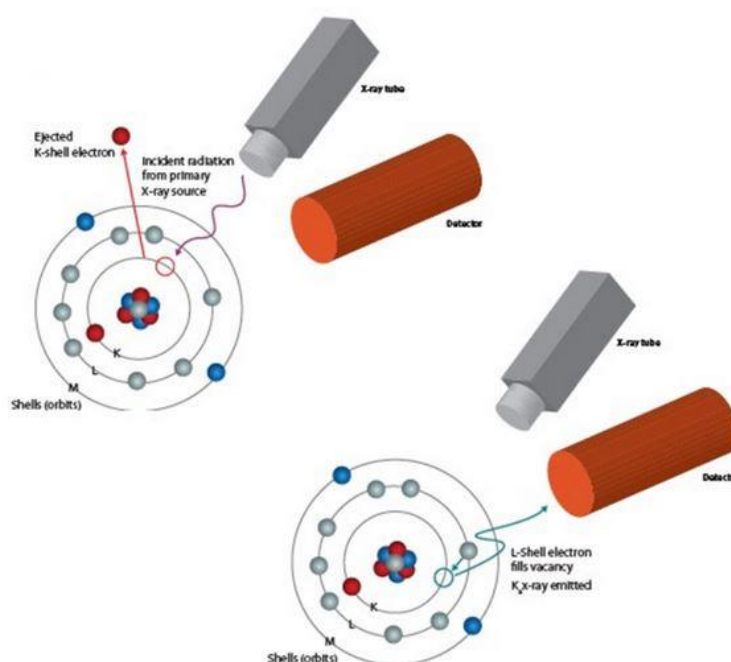


Figura 5.18 – Emissione e misura della radiazione emessa nella XRF.

5.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD, X-Ray diffraction) è una tecnica analitica che fornisce delle informazioni sull'identificazione della struttura e della fase dei materiali cristallini. Le analisi sono state effettuate con diffrattometro PANalytical XPert PRO (radiazione Cu-K α). Lo spettro è registrato nel range angolare di 10-70° 2Theta al passo di 0.026°.

L'analisi prevede una accurata preparazione del campione: esso deve essere macinato finemente e la frazione passante al setaccio da 125 μm è utilizzata per riempire il porta-campione metallico nel

quale la polvere è pressata a formare una sottile pasticca; è evidente che il campione deve essere preventivamente essiccato in stufa al fine di eliminare l'eventuale acqua di idratazione. Il portacampione poi è sistemato nell'alloggiamento rotante dello strumento. La quantità di campione usata dipende dalla densità del materiale, ma in genere si aggira sul grammo. L'importante è che la superficie colpita dai raggi sia quanto più liscia possibile onde evitare alterazioni della direzione di diffusione dei raggi di scattering. Il tempo di acquisizione dipende dall'accuratezza con cui si vuole acquisire lo spettro di emissione del composto (scelta del passo di scansione); tale spettro viene poi confrontato dal software con quelli presenti nella banca dati. È evidente che il software dà una interpretazione sommaria dello spettro, per cui sta all'abilità dell'operatore saper interpretare le fasi più probabili nel campione utilizzando le informazioni provenienti da altre analisi, come XRF o ICP.

Qualunque radiazione elettromagnetica è in grado di interagire con la materia attraverso due processi principali:

- assorbimento, nel corso del quale la radiazione cede tutta o parte della propria energia al sistema materiale, aumentandone la temperatura o determinandone la transizione ad uno stato eccitato. Nel caso dei raggi-X, la radiazione incidente ha energia sufficiente per provocare transizioni elettroniche, ed espellere elettroni dagli atomi (effetto fotoelettrico);
- diffusione (*scattering*), nel corso del quale la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde elettromagnetiche ad essa associate cambiano direzione di propagazione. Tale cambiamento può essere accompagnato da scambio di energia tra fotoni e materia (scattering anelastico o scattering termico diffuso) ma anche no (scattering elastico). Lo strumento sfrutta la legge di Bragg (Fig. 5.19):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

dove:

θ = angolo che il fascio incidente forma con il piano cristallino;

λ = lunghezza d'onda della radiazione;

d = distanza tra due piani cristallini adiacenti;

n = ordine della diffrazione.

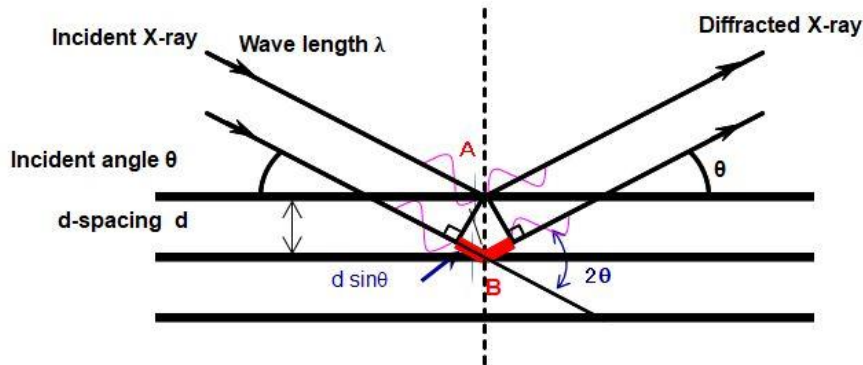


Figura 5.19 – Legge di Bragg.

In genere n è un numero intero, proprio perché la differenza di cammino ottico tra raggio incidente e diffratto è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Tipicamente solo quella di ordine $n=1$ è apprezzabile dal diffrattometro. Uno spettro XRD da polveri consente l'acquisizione di almeno tre informazioni: la posizione angolare dei picchi, dipendente dai parametri di cella e dall'allineamento strumentale, l'intensità dei picchi, influenzata dal contenuto dell'unità asimmetrica e dalla distribuzione statistica dell'articolato ed infine il profilo dei picchi stessi, connesso alla geometria ed all'allineamento strumentale nonché alle dimensioni ed alla deformazione dei cristalli.

Tra le varie geometrie strumentali realizzate, quella definita Bragg-Brentano è attualmente adottata dalla maggior parte dei sistemi disponibili commercialmente. In ragione della posizione reciproca di sorgente, campione e detector, e delle velocità di rotazione di tali componenti, è possibile distinguere le varianti verticale $\theta:2\theta$, orizzontale $\theta:2\theta$ e verticale $\theta:\theta$. Le componenti principali di un diffrattometro sono:

- un tubo sorgente di raggi-X che emette un raggio policromatico non collimato;
- un set di *Soller slits* che minimizza la divergenza assiale lungo la normale al piano;
- una *divergence slit* che attenua la divergenza laterale;
- una *receiving slit* collima lateralmente la radiazione diffratta;
- una seconda serie di *Soller slits* riduce la divergenza assiale del raggio diffratto;
- un monocromatore seleziona la lunghezza d'onda desiderata;
- un detector misura l'intensità della radiazione diffratta.

I componenti descritti sono fissati ad un goniometro che ha la duplice funzione di agire da supporto e, soprattutto, di regolare la rotazione di campione e detector, per una scansione $\theta:2\theta$, o di sorgente e detector, per un'acquisizione $\theta:\theta$. La posizione dei componenti sul goniometro è tale che le distanze sorgente-campione e campione-receiving slit siano sempre coincidenti: sorgente e receiving slit descrivono una circonferenza (cerchio goniometrico) di raggio fissato. La strumentazione definisce una seconda circonferenza (cerchio focale) di raggio r , lungo la quale giacciono sorgente, campione e receiving slit. I cerchi goniometrico e focale individuano il piano focale o equatoriale; la normale a tale piano, parallela all'asse del goniometro, individua la direzione assiale. Il campione è posto nel centro focale dell'ottica strumentale, cioè presso il centro del cerchio goniometrico. Receiving slit e detector sono mossi in modo sincrono lungo il cerchio goniometrico con velocità angolare 2θ . Il diffrattometro utilizzato nella tesi è mostrato in Fig. 5.20.



Figura 5.20 – Diffrattometro PANalytical XPert PRO.

6.3.4 Analizzatore elementi organici

L'analizzatore CHNS è uno strumento in grado di determinare la percentuale in peso di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo contenuti in un campione Solido. Lo strumento utilizzato è il Perkin Elmer 2400 II CHNS, mostrato in Fig. 5.21.

Tale analisi è risultata fondamentale per determinare la concentrazione di questi quattro elementi, stante l'eterogeneità dei campioni con cui sono state effettuate le prove e la presenza di una notevole quantità di plastiche sia nelle schede PCB che in quelle flessibili, nonché nei pannelli LCD.

Il principio di funzionamento di questo strumento prevede una combustione rapida e completa del campione all'interno di una fornace, alla temperatura di 950 °C in eccesso di ossigeno. I prodotti della combustione transitano quindi attraverso una seconda fornace (post-combustore) ad 850 °C per una ulteriore ossidazione e rimozione del particolato. I gas sono poi raccolti in un contenitore all'interno del quale sono omogeneizzati ed inviati ai rivelatori ad assorbimento infrarosso per la misura della CO₂ e dell'H₂O. Il carbonio è misurato sotto forma di CO₂ e l'idrogeno sotto forma di H₂O, cioè attraverso una misura indiretta dei prodotti della combustione completa. Un'aliquota dei gas di combustione, pari a 3 cm³, è invece trasferita in un flusso di elio e fatta passare attraverso un catalizzatore di rame caldo per la rimozione dell'ossigeno e la conversione degli NO_x ad azoto elementare N₂ ed attraverso altri filtri per la rimozione dell'anidride carbonica e dell'acqua. Infine, un rivelatore a termococonducibilità determina il contenuto di azoto. I tempi di analisi molto brevi: per una determinazione occorrono circa quattro minuti. Inoltre, la presenza del campionatore automatico rende le misure molto rapide. Lo strumento utilizza ossigeno come comburente, elio come gas carrier ed aria per azionamenti pneumatici. Circa 2 mg di campione sono pesati su una bilancia di precisione (Mettler Toledo Model AB54-S) ed inseriti nell'apposita capsula, che sarà poi posta nel campionatore dell'analizzatore. Ciascun campione è stato sottoposto a misura tre volte, ed i valori di C, H, N e S risultano quindi sempre la media di tre valori. La ripetizione delle misure si è reso necessario a causa della enorme eterogeneità dei materiali impiegati nei test di recupero.



Figura 5.21 – *Analizzatore CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II.*

Ad elevate temperature, in presenza di ossigeno in eccesso, i materiali organici bruciano per formare CO₂, H₂O, vari composti N_xO_y e SO₂ se è presente zolfo. Queste reazioni sono facilitate da catalizzatori Solidi impacchettati nel tubo di combustione; altri prodotti della combustione come l'HCl sono generalmente rimossi da garza argentata e altri materiali Solidi confezionati nel tubo. Gli N_xO_y vengono ridotti ad N₂ dal rame presente nel tubo di riduzione. L'eccesso di ossigeno utilizzato per la combustione viene eliminato nel tubo di riduzione in rame. Gli unici gas raccolti per le analisi quantitative sono:

- CO₂ rappresentativo del contenuto di carbonio;
- H₂O rappresentativo del contenuto di idrogeno;
- N₂ rappresentativo del contenuto di azoto;
- SO₂ rappresentativo del contenuto di zolfo (solo con configurazione CHNS).

I catalizzatori presenti nel tubo di combustione hanno una lunga durata, ma tuttavia possono avvelenarsi nel tempo. A quel punto è necessario sostituirlo con uno nuovo.

I gas di combustione vengono raccolti automaticamente in un volume fisso nello strumento, e poi dosato nel tempo su una colonna gas cromatografica progettata specificatamente per l'analisi quantitativa dei gas. IL GC utilizza un rilevatore di conducibilità termica. Poiché i gas vengono dosati per un periodo di tempo (es. invece di essere iniettato istantaneamente), non si osservano picchi discreti e ben separati. Invece, vengono osservati "plateau" e i valori allo stato stazionario di ciascun plateau vengono registrati dallo strumento in tempi prestabiliti. Questa viene definita "cromatografia frontale".

Lo strumento effettua anche le letture del bianco, con cui confrontare le letture dei campioni. In particolare:

- Ci sarà un rilevatore che leggerà zero per tutti gli elementi, azoto, carbonio e idrogeno in presenza di una capsula vuota, cioè senza campione. quando una lattina vuota. Una volta effettuata la lettura dei gas, è necessario stabilire i "fattori K", cioè le equazioni che convertono le letture del rilevatore in %C, %H, %N, %S e che richiedono un fattore di conversione per ogni elemento. Ciò viene stabilito eseguendo standard con pesi noti.

5.4 PROCESSI DI RECUPERO BREVETTATI

L'analisi brevettuale sui processi di recupero dei metalli da schede elettroniche e pannelli LCD è stata attuata attraverso la banca dati dello European Patent Office (EPO, 2023). Diverse Combinazioni di parole chiave sono state introdotte nel menu di ricerca, in modo da intercettare quanti più brevetti possibili, per differente tipologia di materiale trattato, e cioè normali PCBs, schede flessibili e pannelli LCDs. I paragrafi seguenti riportano la descrizione dei principali e più recenti processi brevettati per il recupero dei metalli preziosi e di base che costituiscono il focus della presente tesi di dottorato.

Di molti brevetti non è possibile fornire la descrizione dei processi, in quanto i documenti disponibili sono forniti soltanto nella lingua della nazione di registrazione, in particolare Corea del Sud, Taiwan, Giappone e Cina. Molti brevetti infatti sono registrati in questi paesi asiatici, dove storicamente sono ubicate le aziende microelettroniche più grandi ed importanti del mondo. Per questi brevetti è fornito soltanto un breve riassunto nel caso almeno l'abstract sia stato tradotto in inglese, altrimenti sono semplicemente citati nel testo ed i riferimenti riportati comunque nella bibliografia.

5.4.1 Schede elettroniche

Nell'ultimo decennio molte aziende e gruppi di ricerca hanno intensificato gli studi per la messa a punto di processi efficaci, efficienti e per quanto possibile innovativi al fine di instaurare una filiera del riciclo di schede elettroniche particolarmente proficua. Le PCBs rappresentano uno dei pochissimi rifiuti elettronici il cui recupero è economicamente vantaggioso e fattibile senza il contributo per lo smaltimento RAEE. Il motivo è presto detto, cioè la presenza di oro, argento (eventualmente palladio) nonché rame: tali metalli, per via del loro valore unitario, rendono economicamente vantaggioso il trattamento delle schede. Il gruppo di ricerca del Prof. Vegliò è stato uno dei primi in Italia a promuovere lo studio del recupero di metalli da PCBs. L'ingente lavoro ha portato all'ottenimento di due brevetti. Il primo brevetto (processo Goldrec 1) prevede che le schede siano preventivamente private dei componenti non utili quali dissipatori di calore, resistenze, potenziometri etc., dopo di che le schede sono frantumate con un mulino a coltelli per la riduzione della pezzatura. Segue un leaching in doppio step con acido solforico, in cui si portano in soluzione rame e stagno. Quest'ultimo è recuperato come acido metastannico tramite flocculazione/precipitazione, mentre la soluzione, dopo filtrazione, è avviata a cementazione con

zinco in polvere. Il residuo Solido della prima lisciviazione è quindi sottoposto ad un ulteriore leaching con acido solforico, solfato ferrico e tiourea. dopo alcalinizzazione con soda, Au e Ag sono recuperati contemporaneamente tramite cementazione con zinco in polvere, in opportune condizioni sperimentali [60]. (Birloaga et al., 2017).

Il secondo processo (Goldrec 2) prevede di non macinare le schede, bensì lisciviarle superficialmente introducendole direttamente nel reattore in cui c'è una soluzione acquosa di acido acetico, acido cloridrico e perossido di idrogeno. L'argento è recuperato per precipitazione come AgCl, mentre l'oro è estratto con solvente tramite metil-isobutil chetone, e strappato con una soluzione di acido ossalico. Il rame può essere recuperato in seguito tramite cementazione con stagno [61]. (Birloaga, e Vegliò, 2018).

Il processo di Brosseau et al. (2011) prevede un disassemblaggio manuale dei vari componenti che contengono i metalli preziosi, che sono separati ed inviati al recupero attraverso una lisciviazione con acido nitrico ed un ossidante scelto tra una lista di chemicals. I metalli sono recuperati attraverso una serie di operazioni alquanto complesse, tra cui estrazioni liquido-liquido, precipitazioni etc.. che risultano anche essere descritte non chiaramente nel testo del brevetto.

Alcuni brevetti prevedono un pretrattamento termico iniziale, considerando che le schede possiedono una elevata percentuale di materiali plastici, contenenti anche ritardanti di fiamma (bromurati) che chiaramente costituiscono un problema in termini di materiale residuo dopo il recupero dei metalli. Per esempio, Thomas et al. (2014) prevedono una pirolisi dopo la frantumazione e la macinazione, dopo di che il char residuo è sottoposto ad una doppia separazione magnetica in serie. Questi pretrattamenti consentono di separare oro, argento, palladio ed eventuali altri PGM presenti da rame e stagno. Il brevetto però non prevede uno step di recupero idrometallurgico per i metalli citati. Wu et al. (2021) hanno brevettato un processo per il recupero dei metalli dalle ceneri di pirolisi di PCBs, in particolare rame, oro e argento. Questo processo effettua anche un abbattimento molto efficace dei bromuri che inevitabilmente si liberano nei fumi di pirolisi per la presenza dei ritardanti di fiamma.

I pretrattamenti meccanici sono sempre una parte fondamentale ed alternativa al pretrattamento termico. L'oro può essere separato già in questa fase, almeno quello depositato superficialmente sui pin e sulle piste, e non quello presente all'interno dei circuiti stampati. Il materiale così pretrattato nel processo brevettato da (Brunori et al. 2015) è lisciviato con acido nitrico e lo stagno recuperato per decantazione, dopo raffreddamento della soluzione, come acido stannico. La soluzione è

purificata con precipitazioni selettive per rimuovere il piombo, il ferro ed altri metalli in tracce come nichel e cromo, mentre l'argento è recuperato per precipitazione come AgCl. Anche il rame è recuperato come idrossido tramite precipitazione a pH 5.3.

(Jun et al. 2003) propongono un processo con vari pretrattamenti e separazioni meccaniche che permettono di separare il materiale ad elevata gravità specifica da quello non conduttore. Il materiale è quindi lisciviato e Cu, Fe, Zn, Ni e Al vengono separati in soluzione. Il residuo Solido della filtrazione è lisciviato con persolfato di ammonio, ammoniaca e solfato di ferro che provocano la solubilizzazione di oro e argento. Il residuo è trattato con acqua regia per disciogliere il palladio.

Alcuni ricercatori hanno proposto e brevettato processi biotecnologici, per esempio per estrarre rame con batteri termofili (Zeng et al., 2015). Il rame è quindi estratto dal liquido tramite estrazione con solvente, in cui l'agente estraente è il LIX984. Il rame è strippato con acido solforico e recuperato dalla soluzione attraverso elettrodeposizione. Il brevetto, almeno dall'abstract, non considera il recupero dei metalli preziosi. Altri microorganismi quali *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* sono utilizzati in un altro processo brevettato, che prevede una fase di lisciviazione piuttosto lunga, da 40 a 55 h, durante le quali si produce H₂SO₄ e ioni Fe³⁺ in grado di solubilizzare il rame. Anche in questo caso non si prende in considerazione l'estrazione ed il recupero dei metalli preziosi (Liang et al., 2014).

Un altro processo, dopo la frantumazione delle schede e una serie di separazioni meccaniche, prevede il recupero dei metalli preziosi (Au, Ag) nonché di rame e stagno. Il processo si compone di varie sezioni che, sfruttando le tecniche idrometallurgiche quali estrazioni liquido-liquido, elettrodeposizione, precipitazioni selettive, cementazione, riescono ad estrarre, separare e recuperare rame elettrolitico, oro, argento e stagno (Zhang et al., 2012).

Altri processi prevedono il trattamento di più tipologie di rifiuti contemporaneamente (PCBs, telefoni cellulari, batterie), in particolare in un forno di pirolisi (Riedewald, 2016). Come già anticipato nel paragrafo precedente, esistono molti brevetti in lingua originale di cui è alquanto impossibile conoscere i dettagli. Per la cronaca si citano i brevetti cinesi e coreani (Zhou et al., 2005; Kim, 2011; Yuan et al., 2014; Zhang et al., 2015; Bai et al., 2016; Chen et al., 2016; Guo et al., 2017; Zhong et al., 2019; Xiao et al., 2020 Zhang, 2022), alcuni dei quali prevedono anche il recupero del palladio (Yang et al., 2022).

5.4.2 Schede flessibili

Le schede flessibili sono dispositivi di nicchia impiegati per applicazioni particolari, come per esempio l'automotive. Sono quindi dei materiali che ad oggi non hanno costituito una fonte di recupero di metalli quali rame, argento, oro etc.. Per questo motivo non ci sono gruppi di ricerca che, almeno finora, si sono cimentati in tale attività e di conseguenza anche i brevetti sui processi di recupero delle schede flessibili sono molto limitati.

Il processo di Wang (2022) infatti tratta soltanto un procedimento per l'alimentazione meccanica tramite nastro trasportatore di un processo di taglio meccanico delle schede flessibili, eventualmente da avviare al recupero di metalli. Anche il brevetto di Liu e Zhu (2022) è incentrato su un macchinario per il taglio in linea di precisione delle schede flessibili da avviare al successivo trattamento.

5.4.3 LCDs

Attualmente le banche dati mondiali non conservano molti brevetti riguardanti processi integrati atti al recupero di indio, ed eventualmente stagno, metalli e plastiche, da pannelli LCD esausti. Le motivazioni di ciò risiedono principalmente nella bassa concentrazione di indio presente nei pannelli (circa lo 0.1 %wt del pannello); quindi, alla luce di ciò, nonostante il prezzo di scambio attuale dell'indio 99.9 % che si attesta sui 281 USD/kg (DM Prices, 2023), non ci sono molti investitori pronti ad investire in tale business. La profittabilità economica si ottiene infatti con un eventuale impianto che può trattare svariate tonnellate di pannelli LCD, difficili quindi da reperire sul mercato in un'area geografica limitata.

I principali steps di trattamento degli LCD sono meccanici, in quanto questi dispositivi necessitano un disassemblaggio manuale o semi-manuale per poter liberare i fogli di vetro e plastica su cui è depositato l'indio. Per esempio, Liu et al. (2013) prevedono lo smontaggio dello schermo e la frantumazione del pannello per la riduzione della pezzatura, quindi un lavaggio in un solvente organico e dissoluzione dei cristalli liquidi attraverso l'aiuto degli ultrasuoni. Il solvente è recuperato tramite distillazione e la soluzione avviata al trattamento acque. I pezzi di vetro, liberati dai cristalli liquidi e contenenti indio, sono sottoposti a lisciviazione con acido fluoridrico. L'indio, passato in soluzione, è quindi recuperato per cristallizzazione tramite evaporazione dell'acido.

Un altro processo prevede un disassemblaggio manuale degli schermi LCD; i fogli di vetro del pannello sono quindi sottoposti prima ad un trattamento con azoto liquido, quindi ad un lavaggio ad ultrasuoni in soluzione alcolica da cui si può recuperare il substrato di indio (Li et al., 2003).

Il processo brevettato da Toro et al. (2010) prevede una serie di pretrattamenti fisico-meccanici per liberare i fogli del pannello su cui è depositato l'ITO, separando i metalli dalle plastiche. Inoltre, questi pretrattamenti servono a concentrare l'indio nel Solido sottoposto al processo idrometallurgico a valle. Il materiale contenente indio è sottoposto a lisciviazione con un acido minerale, seguito da una filtrazione per rimuovere il materiale non disciolto. L'indio è quindi recuperato per cementazione con zinco, sotto opportune condizioni sperimentali. L'indio è quindi recuperato come precipitato tramite filtrazione.

Park (2008) ha messo a punto un processo per il recupero di indio e stagno da soluzioni acide ITO etching, utilizzate in tecniche fotolitografiche nel processo di produzione di LCDs. Contestualmente si recupera anche l'acido attraverso una evaporazione sottovuoto da -520 a -540 mmHg e temperatura variabile tra 78 e 90°C. La soluzione rimanente è alcalinizzata con una base (idrossido di sodio) fino a pH 9-10 per precipitare impurezze metalliche. Indio e stagno sono quindi recuperati dopo filtrazione, dalla soluzione rimanente, attraverso una elettrodeposizione con densità di corrente di 1-7 mA/cm².

La Yangzhou Ningda Noble Metal Co. Ltd. propone un processo in cui il pannello è smantellato per rimuovere gli strati di vetro, lavati in seguito con acqua ad elevata pressione. Tale soluzione, contenente l'indio ed i cristalli liquidi, è evaporata ed il concentrato arrostito. Tale materiale è quindi sottoposto a lisciviazione e recupero dell'indio, il cui riciclo Totale, rispetto alla quantità iniziale contenuta nel pannello, è superiore al 90% (Jiangsu, 2023).

La Sichuan Changhong Company propone il recupero dell'indio tramite lisciviazione con acido solforico assistita da ultrasuoni, che favorisce il distacco dell'ITO dal vetro dopo lo smantellamento manuale e la frantumazione meccanica dei fogli di vetro. Dopo filtrazione, il pH è regolato tra 2 e 3 e l'indio estratto tramite cementazione (Sichuan Changhong, 2014).

Il gruppo di ricerca della Prof.ssa Beolchini ha registrato un processo di riciclo molto efficiente, basato su pretrattamenti meccanici e fisici che permettono di recuperare praticamente tutto l'ITO, che poi viene lisciviato in acido in una configurazione controcorrente a più stages in maniera tale da incrementare la concentrazione di indio, aumentandone il recupero finale, che avviene tramite cementazione con zinco in polvere. Inoltre il residuo Solido del leaching è utilizzato per produrre

materiali lapidei per costruzione, chiudendo il circolo del riciclo e recuperando praticamente tutti i componenti del pannello LCD (Beolchini et al., 2018).

Lo smontaggio manuale rappresenta lo step maggiormente impiegato per smontare i pannelli, seguito dall'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni. La lisciviazione può essere condotta con acido cloridrico, a 70°C per 2 h. Dopo filtrazione, la soluzione contenente indio e stagno è basificata con NaOH a pH 13 per precipitare l'indio. Acidificando la soluzione con HCl fino a 7 si ottiene la precipitazione dello stagno (Lee et al., 2006).

Una esaustiva review con descrizione dei vari brevetti registrati per il recupero di indio specificatamente da pannelli LCD esausti si può trovare in Beolchini e Amato (2018). Tale articolo di review tratta i vari processi integrati con recupero e valorizzazione di tutte le componenti, inclusi metalli e plastiche.

Esistono poi vari brevetti per il recupero da indio, per quanto non espressamente previsti ed indicati per i pannelli LCD. Molti autori hanno messo a punto processi per il recupero di indio da soluzioni acquose in concentrazione inferiore a 1 g/L (Fossi, e Sambarino, 1983), reflui industriali (Maeseto et al., 2007; Yokoyama et al., 1990; Rickelton, 1994) da rifiuti Solidi quali slag (Li et al., 2019; Hong et al., 2022), rifiuti contenenti piombo (Reynolds e Williams, 1985), ITO scraps (Park e Lim, 2012), metalli fusi (Galkin et al., 1996), materiali contenenti selenio (Gao et al., 2017; Tan et al., 2019) o fosforo (Huang et al., 2017).

CAPITOLO 6 – SCHEDE ELETTRONICHE (PCB)

Sulla base dei risultati della caratterizzazione trattati nel paragrafo successivo (6.1) sono stati definiti due percorsi di riciclo idrometallurgico. Per ottenere il campione necessario per i due processi di riciclo, è necessaria una prima fase di disassemblaggio. La preparazione del campione è avvenuta secondo le seguenti fasi:

- rimuovere i componenti specifici che inibiscono i tassi di riciclo.
- rimuovere i componenti specifici da trattare con il processo idrometallurgico gold-rec 2.
- macinare i componenti rimanenti con la scheda da trattare con il processo idrometallurgico Gold-REC 1.

Nella Figura 6.1 è riportato lo schema dei due processi idrometallurgici per il recupero di metalli base e preziosi dai PCB.

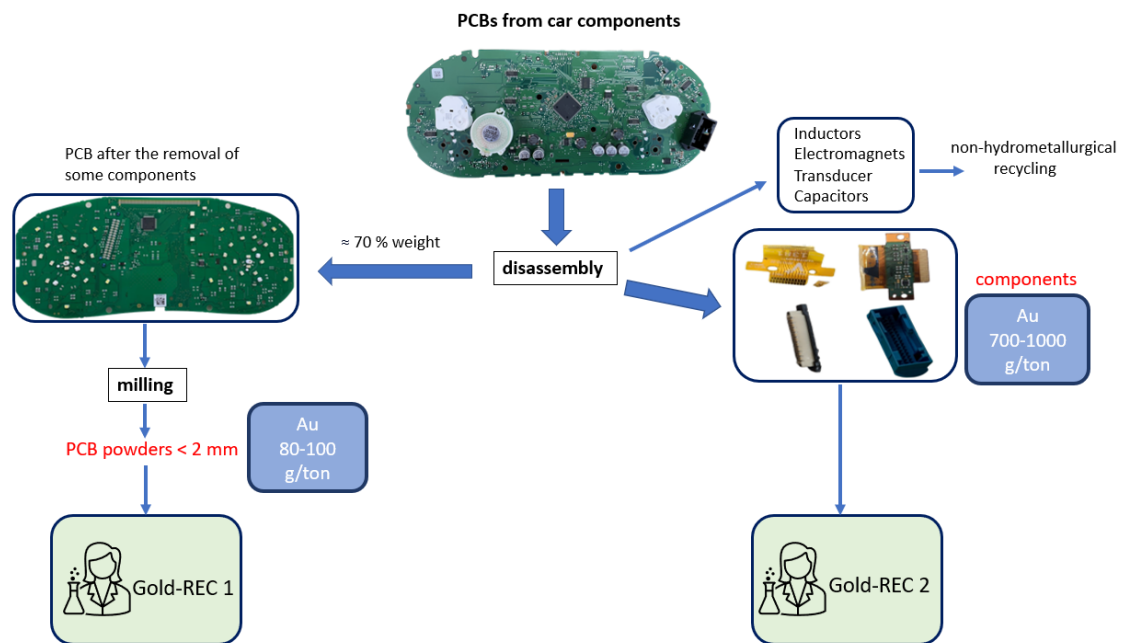


Figura 6.1: percorsi di riciclo idrometallurgico dei PCB

I PCB (printed circuit board), una volta smontati manualmente dal componente auto (come ad esempio un cruscotto), sono sottoposti ad un ulteriore livello di disassemblaggio. Questo secondo passaggio ha lo scopo di rimuovere alcuni componenti che inibiscono l'estrazione dei metalli durante i processi idrometallurgici, come i componenti contenenti composti organici o con un elevato contenuto di rame e alluminio. Questi componenti sono ad esempio: elettromagneti, trasduttori, induttori e condensatori in alluminio. Inoltre, con l'obiettivo di massimizzare i rendimenti di recupero vengono anche rimossi alcuni altri elementi come connettori, e altre tipologie di componenti che collegano i PCB con gli LCD come la scheda flessibile e le piccole schede PCB. Questi ultimi componenti vengono rimossi per il loro elevato contenuto di oro (700 - 1000 g/ t) e perché possono essere trattati tramite il processo Gold-REC 2 senza alcuna riduzione dimensionale. (numero di pubblicazione internazionale: WO2019/ 229632). La restante parte dei PCB, da cui sono stati rimossi questi componenti, viene sottoposta ad un processo di macinazione per ottenere una riduzione dimensionale fino ad una polvere con granulometria inferiore a 2 mm. La polvere ottenuta, con un contenuto di oro nell'intervallo 80 - 100 g/ t, può essere trattata con il

processo idrometallurgico Gold-REC 1 per recuperare metalli di base e preziosi (numero di pubblicazione internazionale: WO2018/ 215967).

6.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

In questo capitolo, sono stati caratterizzati chimicamente sia componenti disassemblati dalla scheda elettronica iniziale (per GDR2) che la miscela delle schede elettroniche principali macinate insieme agli altri componenti rimanenti (per GDR1). Entrambe le caratterizzazioni sono state eseguite utilizzando il metodo della mineralizzazione e la soluzione risultante è stata analizzata tramite ICP-OES, per determinare il contenuto dei diversi valori metallici, preziosi e di base. A causa dell'unicità di ciascun componente e della presenza di componenti diversi per ciascuna scheda elettronica, la quantità totale di ogni elemento è stata calcolata considerando la massa degli elementi in ciascuna soluzione di lisciviazione e la massa residua degli elementi misurata nel residuo Solido finale, mediante attacco chimico con acqua regia. Quindi, l'efficienza di lisciviazione in ogni fase può essere calcolata in base all'analisi chimica ottenuta in questo modo. Per questo studio, come ampiamente descritto nel capitolo dedicato ai materiali e metodi, sono state utilizzate delle schede elettroniche provenienti dal settore automotive, e nello specifico dalla casa automobilistica SEAT. SEAT ha fornito i componenti automobilistici per 3 diversi tipi di autovetture: SEAT 350 LEON II, SEAT 370 LEON III e SEAT IBIZA IV. Come già detto, ogni cruscotto è stato smontato nei suoi sottocomponenti, alcuni dei componenti che si sospettava avessero un maggior contenuto di metalli preziosi sono stati staccati dalle schede principali per essere trattati con il processo GDR2. Il resto della scheda è stato macinato fino a 2 mm di dimensione per essere trattato con il processo GDR1. Le fotografie e le percentuali di peso sono state riportate in precedenza nella tabella 6.2, mentre la plancia della SEAT 350 LEON II con la scheda elettronica principale e i suoi componenti è riportata nella Tabella 6.1.

MODELLO	FOTO	
SEAT 350 LEON II		
		

Tabella 6.1 Vista del cruscotto SEAT 350 LEON II e della sua scheda elettronica principale

6.1.1 Polveri di PCB

Le polveri dei PCB per i diversi modelli di auto sono state ottenute dopo le seguenti operazioni. In primo luogo, i componenti da rimuovere da ogni singola scheda sono stati identificati sulla base di test precedenti. Alcuni di questi componenti sono stati rimossi perché si è ritenuto inibissero le rese di recupero o per essere trattati con uno specifico processo idrometallurgico. Quindi, il pannello principale con alcuni componenti residui è stato sottoposto a macinazione per ottenere una polvere con una dimensione delle particelle inferiore a 2 mm. Nella Tabella 6.2 è riportato un elenco dei componenti che vengono rimossi prima della macinazione e della caratterizzazione. Non tutti questi componenti sono presenti in tutti e tre i modelli di auto.

NOME	FOTO	peso[g]	wt %
Elettromagneti		11.43	5.75
Connettori blu		7.32	3.68
Connettori neri		7.76	4.26
Connettori display		0.59	0.30
Trasduttori		8.76	4.41
Condensatore elettrolitico in alluminio		2.43	1.33
Oscillatore a cristallo		0.67	0.44




			
Induttori		2.02	1.11
Piccola scheda display		0.54	0.27

Tabella 6.2: Componenti rimossi prima di macinare la scheda elettronica e caratterizzare le polveri.

I pesi riportati nella tabella precedente sono riferiti a ciascun componente, in base ai diversi modelli di auto SEAT.

Nella SEAT Leon II ad esempio sono presenti i seguenti componenti:

- 4 elettromagneti,
- 3 condensatori in alluminio,
- 1 trasduttore, un oscillatore a cristallo,
- 1 connettore blu,

- 1 connettore per il display,
- 1 piccola scheda PCB.

Nella SEAT Leon III si trovano i seguenti componenti:

- 2 elettromagneti,
- 1 trasduttore,
- 1 connettore nero,
- 5 condensatori in alluminio,
- 3 induttori,
- 1 connettore per il display
- 1 piccolo PCB.

Nella SEAT Ibiza IV si trovano i seguenti componenti:

- 2 elettromagneti,
- 1 trasduttore,
- 1 oscillatore a cristallo,
- 1 condensatore in alluminio,
- 1 connettore blu
- 1 connettore del display.

Dopo aver rimosso tutti i componenti, la scheda con i componenti residui, compresi i chip dei circuiti integrati ricchi di oro, viene macinata. La polvere ottenuta ha un contenuto in peso rispetto al PCB iniziale di circa il 70%. Nella Tabella 6.3 è riportata la caratterizzazione chimica delle polveri provenienti dalla SEAT Leon II. L'analisi è stata eseguita dopo l'attacco chimico della polvere e la successiva analisi quantitativa mediante ICP-OES.

repliche, n.	Au, g/t	Ag, g/t	Pd, g/t	Cu, %	Sn, %
1	69.6	439.4	28.5	21.5	0.68
2	112.2	339.5	32.1	22.7	1.01
3	81.2	188.6	18.5	25.5	1.28

4	63.1	223.9	14.2	13.9	1.07
media	81.5	297.9	23.3	20.9	1.01
dev std	21.8	114.3	8.4	4.96	0.25

Tabella 6.3: Polveri di SEAT LEON II dopo la rimozione dei componenti sopra elencati

Per quanto riguarda gli elementi preziosi, sono state misurate le seguenti concentrazioni:

- Au 81,5 g/t,
- Ag 297,9 g/t,
- Pd 23,3 g/t.

L'elemento più presente è il rame con una concentrazione del 20,9% in peso, mentre lo Sn è pari all'1,01% in peso. Il campione inoltre, è stato sottoposto anche ad analisi XRD in modo da poter identificare la forma degli elementi precedentemente individuati. La Figura 6.2 mostra il pattern XRD in cui è evidente che, a causa dell'elevato contenuto di rame, solo i suoi picchi sono ben identificati. Il rame è presente nel campione come metallo. Per quanto riguarda gli altri elementi, i quali si trovano tutti quasi al di sotto dell'1 % in peso, sono nascosti nel rumore di fondo.

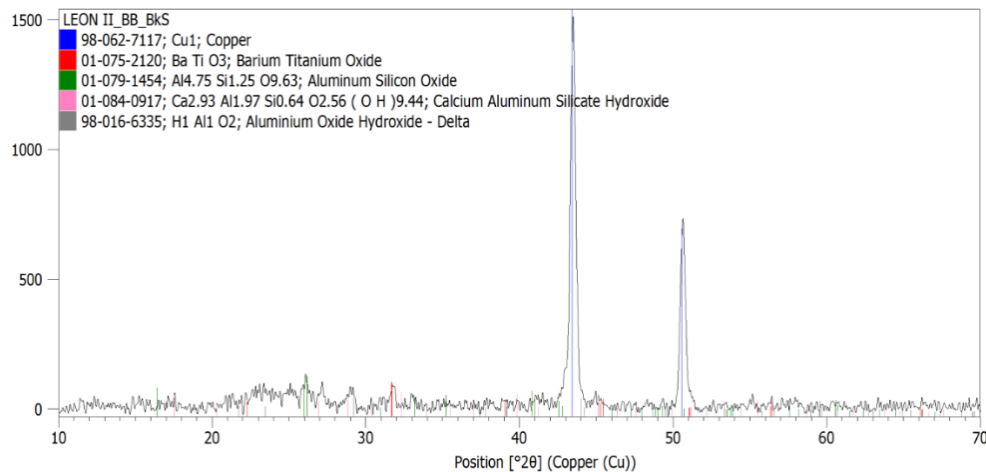


Figura 6.2: Schema XRD delle polveri di PCB di SEAT Leon II

La tabella 6.4 mostra la concentrazione di elementi preziosi, oltre al rame e allo stagno, per il modello SEAT Leon III.

repliche,	Au, g/t	Ag, g/t	Pd, g/t	Cu, %	Sn, %
n.					
1	35.6	497.0	36.7	27.5	0.61
2	11.0	755.6	32.5	28.0	0.58
3	10.9	352.5	31.7	21.4	0.77
media	19.1	535.0	33.6	25.6	0.65
dev std	14.2	204.2	2.7	3.70	0.10

Tabella 6.4: Polveri di SEAT LEON III dopo la rimozione dei componenti sopra elencati

Per quanto riguarda gli elementi preziosi, è stata rilevata una minore concentrazione di oro rispetto al modello Leon II, le cui concentrazioni relative sono:

- Au 19,1 g/t,
- Ag 535 g/t
- Pd 33,6 g/t.

L'elemento più presente è il rame con una concentrazione del 25,6% in peso, mentre lo Sn è pari allo 0,65% in peso. Il campione 2 è stato sottoposto anche ad analisi XRD per identificare la forma degli elementi precedentemente identificati ed eventualmente di altre fasi. La Figura 6.2 mostra il pattern XRD in cui sono ben identificati i due picchi del rame metallico. Rispetto al campione precedente è apprezzabile anche una leggera gobba nell'intervallo 18-28° che indica la presenza di fibra di vetro. Infatti, è stato identificato anche un picco di quarzo intorno ai 27°.

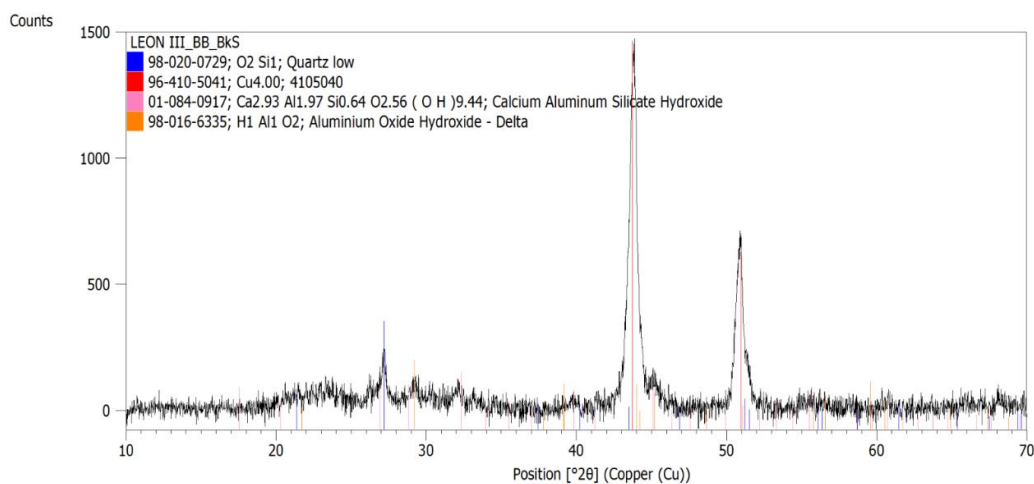


Figura 6.3: Schema XRD delle polveri di PCB di SEAT Leon III

La tabella 6.5 mostra la concentrazione dei preziosi (Au, Ag, Pd) e di alcuni metalli base come Cu e Sn, per il modello SEAT IBIZA IV.

repliche,	Au, g/t	Ag, g/t	Pd, g/t	Cu, %	Sn, %
n.					
1	130.8	429.4	31.5	21.0	0.88
2	93.2	325.7	28.9	21.8	1.16
3	63.7	195.3	24.8	16.3	0.74
4	89.2	142.6	24.7	17.4	1.26
media	94.2	273.3	27.5	19.1	1.01
dev std	27.6	129.4	3.3	2.69	0.24

Tabella 6.5: Polveri di SEAT IBIZA IV dopo la rimozione dei componenti sopra elencati

Per quanto riguarda gli elementi preziosi, sono state rilevate le seguenti concentrazioni:

- Au 94,2 g/t,
- Ag 273,3 g/t,
- Pd 27,5 g/t.

L'elemento più presente è il Cu con una concentrazione del 19,1% in peso, mentre lo Sn è pari all'1,01% in peso. Anche in questo caso il campione 3 è stato sottoposto ad analisi XRD per

identificare la forma degli elementi precedentemente identificati. Nella Figura 6.4 è mostrato il pattern XRD, con risultati simili. A causa dell'elevato rumore di fondo, solo i picchi del rame sono ben identificati.

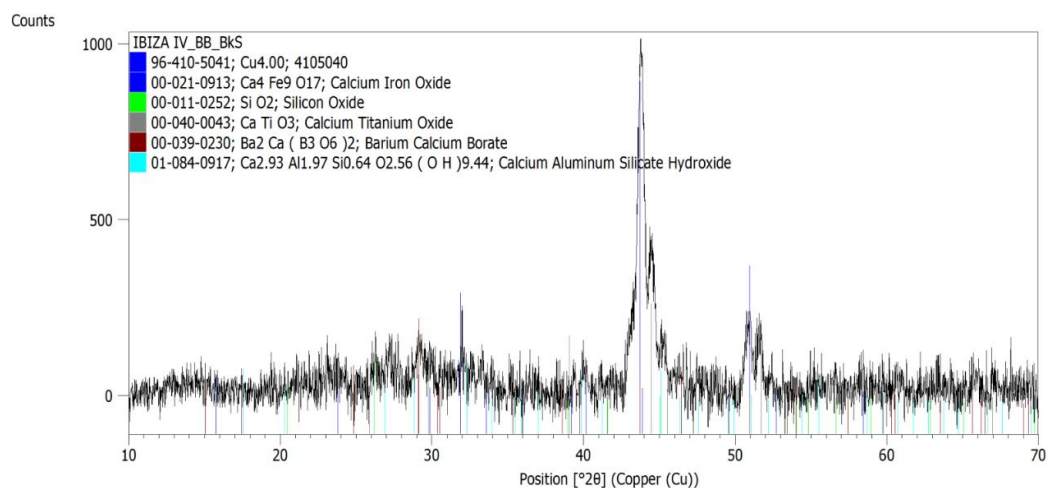


Figura 6.4: Schema XRD delle polveri di PCB di SEAT Leon III

Inoltre, è stata effettuata anche l'analisi elementare per determinare il contenuto di C-H-N-S nelle polveri. Nella Tabella 6.6 sono riportati i risultati delle analisi per tutti i modelli di auto.

<i>Modello</i>	<i>campioni</i>	<i>Peso %</i>			
		carbonio	idrogeno	azoto	zolfo
<i>LEON II</i>	1	21.97	1.79	0.00	0.27
	2	21.04	1.49	0.00	0.29
	media	21.51	1.64	0.00	0.28
<i>LEON III</i>	1	19.88	1.79	0.33	0.39
	2	18.29	1.66	0.47	0.26
	media	19.09	1.73	0.40	0.33
<i>IBIZA IV</i>	1	22.74	1.71	0.21	0.35
	2	22.50	1.53	0.46	0.24
	media	22.62	1.62	0.34	0.30

Tabella 6.6: Polveri di SEAT IBIZA IV dopo la rimozione dei componenti sopra elencati

6.1.2 Componenti elettronici per il processo GR2

La Tabella 6.7 mostra i componenti per la scheda principale della SEAT 350 LEON II. La caratterizzazione chimica dei componenti selezionati è riportata nella Tabella 6.8.

MODELO	Peso della scheda (g)	Nome	FOTO	Peso [g]	wt %
SEAT 350 LEON II	198.792	Connettori blu		7.424	3.73
		Connettori display		0.585	0.29
		PCB piccoli		0.54	0.27

--	--	--	--	--	--

Tabella 6.7 Diversi componenti della scheda principale di SEAT 350 LEON II con percentuali di peso al peso totale della scheda elettronica



		Collettori blu	Collettori display	PCB piccoli
g/ton	Ag	373	434	3161
	Au	12	792	1631
	Pd	25	39	32
	Ti	57	322	69067
	Zn	1260	3092	2771
	Pb	31	118	112
	Cr	10	430	133
	Fe	117	1520	3786
% wt.	Cu	16.54	20.35	24.20
	Ni	0.20	0.72	4.38
	Sn	2.19	2.78	2.98

Tabella 6.8 Caratterizzazione chimica di diversi componenti della scheda principale di SEAT 350 LEON II

È evidente che tutti i componenti selezionati presentano quantità significative di metalli preziosi, il che significa che possono essere trattati con il processo GDR2. Va notato che le misurazioni del Pd sono associate a una certa incertezza, a causa della sua bassa concentrazione nelle soluzioni e delle interferenze con altri elementi durante la spettrometria. Sembra quindi che il Pd non sia presente in questi componenti. Va detto che, sulla base di valutazioni visive, è stato riscontrato che tutti gli elementi metallici di cui sopra nei componenti (Tabella 6.8) sono presenti come leghe, sia sotto forma di pin che di percorso metallico stampato sulle schede. Pertanto, questi elementi sono dissolti da una fase metallica durante la lisciviazione.

6.1.3 Rimozione dei componenti

Questa sottosezione si è concentrata sulla caratterizzazione dei componenti che devono essere rimossi per evitare che i rendimenti di estrazione dei metalli siano influenzati dalla loro presenza. Questi componenti non sono adatti a essere trattati con l'idrometallurgia. Per quanto riguarda i diversi modelli di autovetture della SEAT, questi componenti sono elencati nella Tabella 6.9:

NOME	FOTO	Peso [g]	wt %	Composizione chimica	
Elettromagneti		11.43	5.75	metals 53 % plastic 47 %	Cu 26.93 % Fe 15.78 % Zn 0.76 % Nd 0.32 % Mn 0.12 % Sn 0.04 %
Trasduttori		8.76	4.41	plastic 60 % magnet 34 % other metals 6 %	*Fe 23.2 % *Nd 10.2 % Cu 3.96 % Sn 1.36 % *B 0.32 % *Al 0.10 % Au 12.4 g/t




Condensatore elettrolitico in alluminio		2.43	1.33	*Al ₂ O ₃ *Pb *rubber	
Oscillatore		0.67	0.44	*Cu 62-66 % *Ni 16.5 – 19.5 % *Zn residual %	
Induttori		2.02	1.11	ceramic 74 % metals 26 %	Cu 20.6 % Sn 0.64 % Ag 81 g/t

Tabella 6.9 Caratterizzazione chimica dei componenti da rimuovere dai PCB SEAT ottenuti mediante analisi ICP-OES. * Contenuto di metalli da studi di letteratura.

Il peso è riferito a ciascun componente, che, in base ai diversi modelli di auto SEAT è presente in unità diverse. Per quanto riguarda gli elettromagneti, sono quattro nella SEAT Leon II, due nella SEAT Leon III e nella SEAT Ibiza IV. Il trasduttore è sempre uno indipendentemente dai diversi modelli. I condensatori in alluminio non sono presenti nella SEAT Leon II, mentre sono 5 unità nella SEAT Leon III e uno nella SEAT Ibiza IV. L'oscillatore a cristallo è invece presente in una sola unità nella SEAT Leon II e nella SEAT Ibiza IV. Gli induttori sono stati trovati solo nella SEAT Leon III, in 3 unità.

6.2 PROVE DI LISCIVIAZIONE

Nel presente documento i processi idrometallurgici Gold-REC 1 e Gold-REC 2 sono studiati su diversi PCB combinati per ottimizzare le loro condizioni operative con l'obiettivo di massimizzare i rendimenti di riciclo e ridurre il consumo chimico e la produzione di acque reflue.

6.2.1 Prove preliminari di lisciviazione polveri con GR1

Questa sezione comprende i test idrometallurgici finalizzati al trattamento delle polveri di PCB con granulometria di 2 mm, ottenute dopo le operazioni di smontaggio e macinazione. Il processo idrometallurgico per recuperare essenzialmente metalli di base come rame e stagno, e metalli preziosi come oro, argento e palladio è stato studiato a partire dal brevetto GDR1 UNIVAQ. I test sono stati pianificati per ottimizzare il processo al fine di massimizzare i rendimenti di estrazione e ridurre il consumo di sostanze chimiche e la produzione di acque reflue secondo un approccio MLD. Le fasi di lisciviazione sono state le operazioni chimiche oggetto degli studi di ottimizzazione del processo. Poiché il valore economico intrinseco delle polveri di PCB dipende principalmente dall'oro, gli studi di ottimizzazione del processo si sono concentrati sul recupero dell'oro.

In primo luogo, le polveri di PCB provenienti da diversi modelli di auto SEAT (Leon II, Leon III e Ibiza IV) sono state sottoposte al processo GDR1 anche con l'aggiunta di un ulteriore passaggio per dissolvere i metalli di base. Le condizioni operative per la lisciviazione dei metalli di base sono state: concentrazione solido 15 % p/v, acido solforico 1,8 mol/L, H₂O₂ (30 % p/v) 20 % v/v, temperatura ambiente, agitazione 200 rpm e tempo di reazione 1,5 h. La dissoluzione dei metalli preziosi è invece avvenuta alle seguenti condizioni operative: concentrazione solido 10 % p/v, tiourea 20 g/L, Fe³⁺ 6 g/L, acido solforico 0,2 mol/L, temperatura ambiente, agitazione 300 rpm, tempo di reazione 1 h.

Nella Tabella 6.10 sono riportati i risultati ottenuti per la polvere di Leon II, in base a ciascuna fase di lisciviazione. Più in dettaglio, sono riportate le concentrazioni di metalli preziosi (Au, Ag, Pd) e metalli di base (Cu, Sn) nelle soluzioni del bagno di lisciviazione, nonché le rese di recupero per ogni uscita. I risultati mostrano che è stato raggiunto il 54,5% di dissoluzione dell'oro. Non è stato ottenuto un valore superiore probabilmente perché, rispetto al brevetto GDR1, questo materiale ha una concentrazione iniziale di oro inferiore. Nel residuo Solido è sempre presente una certa quantità di oro che non viene recuperata dal processo.

<i>Step di lisciviazione</i>	<i>Au, mg/L</i>	<i>Ag, mg/L</i>	<i>Pd, mg/L</i>	<i>Cu, mg/L</i>	<i>Sn, mg/L</i>
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.1	27.9	1.8	17245	439.2
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	0.2	0.1	1187	102.0
<i>3 – metalli preziosi</i>	4.3	85.4	0.3	92.3	20.3
<i>rese di recupero, %</i>					
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.6	18.5	59.8	84.2	58.4
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	0.1	4.5	5.8	19.6
<i>3 – metalli preziosi</i>	54.5	70.6	10.8	0.6	4.2
<i>rimanente nel Solido residuo</i>	44.9	10.8	24.1	9.4	17.8
	Au, %	Ag, %	Pd, %	Cu, %	Sn, %
<i>recupero nello step corretto</i>	54.5	70.6	24.1	90.0	82.2
<i>riepilogo</i>					
<i>Solido</i>	wt %			Au, g/t	
<i>Alimentazione</i>	100.0			81.5	
<i>Solido residuo</i>	82.0			28.0	

Tabella 6.10: Prova Gold-REC 1 sulle polveri di SEAT LEON II

Per quanto riguarda il recupero dell'argento, è stata osservata una parziale dissoluzione anche nella prima lisciviazione dei metalli di base; pertanto, il recupero dell'argento nella fase corretta è stato del 70,6%. Questo risultato potrebbe dipendere dal fatto che l'argento non necessita di un agente complessante per essere dissolto rispetto all'oro. La concentrazione iniziale di palladio, leggermente

superiore a 20 g/t, è troppo bassa per ipotizzare un recupero. Se il contenuto iniziale di palladio fosse più elevato, il palladio rimanente nel residuo Solido finale del processo potrebbe essere recuperato con un successivo sistema di lisciviazione. In questo caso, anche a causa di dissoluzioni parziali, il contenuto finale di palladio nel residuo Solido è troppo basso per ipotizzarne il recupero. La dissoluzione del rame è stata del 90% e quella dello stagno dell'82,2%.

Per aumentare i rendimenti di dissoluzione dell'oro, è stato eseguito un nuovo test alle stesse condizioni, ma aggiungendo un'ulteriore fase di lisciviazione dei metalli di base. I risultati sono riportati nella Tabella 6.11

Step di lisciviazione	Au, mg/L	Ag, mg/L	Pd, mg/L	Cu, mg/L	Sn, mg/L
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.0	36.0	0.2	19536	488.0
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	8.1	0.1	2456	190.6
<i>3 – metalli base(3rd)</i>	0.0	3.5	0.0	685	91.0
<i>3 – metalli preziosi</i>	5.0	64.2	< 0.1	22.6	3.1
rese di recupero, %					
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.0	24.3	45.1	84.0	61.4
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	5.5	27.5	10.6	24.0
<i>3 – metalli base(3rd)</i>	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0
<i>3 – metalli preziosi</i>	57.8	53.2	8.6	0.1	0.5

<i>rimanente nel</i>	42.2	14,7	18.8	5.3	
<i>Solido residuo</i>					14.2
	Au, %	Ag, %	Pd, %	Cu, %	Sn, %
recupero nello	57.8	53.2	18.8	94.6	85.3
step corretto					
	riepilogo				
<i>Solido</i>	wt %		Au, g/t		
<i>Alimentazione</i>	100.0		81.5		
<i>Solido residuo</i>	80.1		27.8		

Tabella 6.11 Gold-REC 1 con l'aggiunta di un ulteriore step sulle polveri di SEAT LEON II

La resa di dissoluzione dell'oro è stata del 57,8%, appena superiore a quella del test precedente. Il contenuto di oro residuo non recuperato è di 27,8 g/t, molto simile a quello ottenuto nella tabella 6.11. La fase aggiuntiva di lisciviazione dei metalli di base ha avuto l'effetto di aumentare la resa di dissoluzione del rame fino a quasi il 95% e di ridurre leggermente il peso del residuo Solido. Quindi, l'aggiunta della fase supplementare è quasi trascurabile sul recupero dell'oro e non è giustificabile.

La stessa coppia di test, adottando il processo GDR1 e il processo con l'aggiunta di una fase di lisciviazione dei metalli di base, è stata eseguita per le polveri del modello SEAT Leon III, anche se la concentrazione iniziale di oro, 19,1 g/t, è molto più bassa rispetto agli altri modelli. Nella tabella 6.12 sono riportati i risultati del processo GDR1.

Step di lisciviazione	Au, mg/L	Ag, mg/L	Pd, mg/L	Cu, mg/L	Sn, mg/L
<i>1 – metalli base(1st)</i>	< 0.1	13.5	3.5	30614	656.4
<i>2 – metalli</i>	0.0	1.4	0.5	3781	271.1

<i>base(2nd)</i>					
<i>3 – metalli preziosi</i>	1.9	57.2	0.2	74.2	6.0
	rese di recupero, %				
<i>1 – metalli base(1st)</i>	1.3	14.3	75.1	85.3	52.6
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	1.5	9.8	10.5	21.7
<i>3 – metalli preziosi</i>	71.2	66.6	5.3	0.0	0.5
<i>rimanente nel Solido residuo</i>	27.5	13.6	9.8	0.2	25.2
	Au, %	Ag, %	Pd, %	Cu, %	Sn, %
recupero nello step corretto	71.2	66.6	9.8	95.8	74.3
	riepilogo				
<i>Solido</i>	wt %		Au, g/t		
<i>Alimentazione</i>	100.0		19.1		
<i>Solido residuo</i>	71.8		5.8		

Tabella 6.12 Prova Gold-REC 1 sulle polveri di SEAT LEON III

I risultati mostrano che il 71,2% dell'estrazione dell'oro è stato ottenuto adottando il processo GDR1. Per quanto riguarda le rese di dissoluzione degli altri metalli: Ag 66,6%, Cu 95,8% e Sn 74,3%. Anche in questo caso, il palladio è troppo poco presente nel campione iniziale per poterlo recuperare.

Nella Tabella 6.13 sono riportati i risultati del test effettuato con un'ulteriore fase di lisciviazione dei metalli di base.

Step di lisciviazione	Au, mg/L	Ag, mg/L	Pd, mg/L	Cu, mg/L	Sn, mg/L
<i>1 – metalli base(1st)</i>	< 0.1	13.5	0.3	32787	656.4
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	1.4	< 0.1	2694	271.1
<i>3 – metalli base(3rd)</i>	0.0	0.0	< 0.1	1106	74.6
<i>3 – metalli preziosi</i>	1.7	57.2	< 0.1	17.2	6.0
rese di recupero, %					
<i>1 – metalli base(1st)</i>	1.1	14.2	70.3	86.5	49.3
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	1.5	9.1	7.1	20.4
<i>3 – metalli base(3rd)</i>	0.0	0.0	2.3	2.9	5.6
<i>3 – metalli preziosi</i>	66.1	66.4	7.0	0.0	0.5
<i>rimanente nel Solido residuo</i>	32.8	17.9	11.3	3.5	24.2
recupero nello step corretto	Au, %	Ag, %	Pd, %	Cu, %	Sn, %
	66.1	66.4	11.3	96.6	75.3
riepilogo					
<i>Solido</i>	wt %		Au, g/t		
<i>Alimentazione</i>	100.0		19.8		
<i>Solido residuo</i>	71.1		6.0		

Table 6.13 Gold-REC 1 with the addition of a further step on the powders of SEAT LEON III

L'estrazione dell'oro, come mostrato nella tabella precedente, è del 66,1%, leggermente inferiore a quella ottenuta nel test GDR1. Pertanto, per il trattamento di questi materiali, sembra che la fase aggiuntiva di lisciviazione dei metalli di base non consenta di aumentare il tasso di dissoluzione dell'oro. Le altre rese di recupero sono le seguenti: Cu 96,6%, Sn 75,3%, Ag 66,4%.

Successivamente, per il trattamento delle polveri di PCB della SEAT Ibiza IV è stato effettuato un test GDR1, eseguito alle condizioni operative di brevetto elencate anche all'inizio di questa sottosezione. Nella Tabella 6.14 sono riportati i risultati ottenuti.

Step di lisciviazione	Au, mg/L	Ag, mg/L	Pd, mg/L	Cu, mg/L	Sn, mg/L
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.1	73.6	3.0	26613	1702
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	0.7	0.2	1509	133.3
<i>3 – metalli preziosi</i>	5.5	32.6	0.2	40.6	12.9
rese di recupero, %					
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.1	56.2	71.8	92.9	75.5
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	0.6	4.1	5.3	5.9
<i>3 – metalli preziosi</i>	59.3	28.7	3.9	0.2	0.7
<i>rimanente nel Solido residuo</i>	40.6	14.5	9.8	1.6	17.9
	Au, %	Ag, %	Pd, %	Cu, %	Sn, %
recupero nello step corretto	59.3	28.7	9.8	98.2	81.4
riepilogo					

<i>Solido</i>	wt %	Au, g/t
<i>Alimentazione</i>	100.0	94.2
<i>Solido residuo</i>	73.8	27.7

Tabella 6.14 Prova Gold-REC 1 sulle polveri di SEAT IBIZA IV

In base ai risultati sperimentali, adottando il processo GDR1, si è ottenuta una dissoluzione dell'oro del 59,3%. Il contenuto di oro residuo nel solido dopo tutte le fasi di lisciviazione è di 27,7 g/t, senza considerare la perdita di peso. Il recupero dell'argento è pari al 28,7%; questo basso valore dipende dalla dissoluzione dell'argento che si è verificata anche nella prima fase di lisciviazione dei metalli di base. Probabilmente, le condizioni di forte ossidazione nella prima fase determinano la dissoluzione dell'argento. Per quanto riguarda gli altri metalli, si è verificata una dissoluzione del 98,2% del rame e dell'81,4% dello stagno.

Per massimizzare l'estrazione dell'oro, ma anche per evitare la dissoluzione dell'argento nella prima fase, è stata pianificata una sperimentazione fattoriale

6.2.2 Sperimentazione fattoriale

Dopo aver valutato i risultati ottenuti con l'adozione del processo GDR1, è stata pianificata una sperimentazione fattoriale per valutare l'effetto di alcuni fattori. Questi test sono stati eseguiti sul trattamento di polveri di PCB dal modello SEAT Ibiza IV. Sulla base dei risultati riportati nella tabella 18, per evitare la dissoluzione dell'argento nella prima fase di lisciviazione dei metalli base, ma anche allo scopo di ridurre il consumo chimico, è stata studiata la concentrazione di H₂O₂ nella prima e nella seconda fase di lisciviazione. Più in dettaglio, H₂O₂ (30 % p/v) è stato studiato nell'intervallo 10 - 20 % v/v per entrambi gli stadi. Pertanto, per quanto riguarda il brevetto GDR1 in cui l'H₂O₂ era 20 % v/v, queste prove mirano a valutare se è possibile adottare una concentrazione inferiore. Inoltre, anche l'effetto della terza fase di lisciviazione è stato studiato in modo sistematico poiché dai risultati della sezione 4.1.1 sembrava trascurabile.

Nella tabella 6.15 sono riportati i fattori selezionati e i rispettivi livelli nella realizzazione della sperimentazione fattoriale.

	Fattori	unità	Livello	
			-1	1
A – quantitativo	Concentrazione H ₂ O ₂ nel 1° step	% v/v	10	20
B – quantitativo	Concentrazione H ₂ O ₂ nel 2° step	% v/v	10	20
C – categorico	Presenza del 3° step di leaching	-	NO	SI

Tabella 6.15: Fattori e livelli della sperimentazione fattoriale sulle polveri di SEAT Ibiza IV

Il fattore C è un fattore qualitativo/categorico poiché l'obiettivo era valutare l'effetto quando è stato o meno effettuato. Nella tabella 6.16 sono state illustrate tutte le prove eseguite per valutare l'effetto dei fattori selezionati sulle rese di dissoluzione dell'oro, con le condizioni per ciascun fattore. Le altre condizioni operative, non riportate nella tabella, erano quelle del processo GDR1. Le ultime due colonne riportano la risposta di ogni test che sono legati al recupero dell'oro.

Test no.	Combinazione i	Fattori			Au		
		A	B	C	dissoluzione %	concentrazione mg/L	Contenuto Solido residuo g/t
1	(1)	10	10	NO	54.3	5.35	35.4
2	a	20	10	NO	62.5	4.57	24.5
3	b	10	20	NO	48.9	4.67	42.8
4	ab	20	20	NO	55.5	4.36	29.3
5	c	10	10	YES	69.8	4.42	16.4
6	ac	20	10	YES	61.4	5.11	24.8
7	bc	10	20	YES	67.7	5.11	18.1
8	abc	20	20	YES	68.8	6.20	21.8
9	l	15	15	YES	65.6	4.25	19.5

10	II	15	15	NO	52.0	4.70	38.6
-----------	----	----	----	----	------	------	------

Tabella 6.15 Fattori e livelli per la sperimentazione fattoriale sulle polveri di SEAT Ibiza IV

La prova 5 ha permesso di ottenere una maggiore resa di dissoluzione dell'oro, quasi il 70%; è stata effettuata a livello basso per i fattori A e B, e con la presenza del fattore C. Pertanto, le condizioni operative sono state di 10 % v/v di perossido di idrogeno per le prime due lisciviazioni dei metalli di base, che sono le condizioni che permettono di risparmiare prodotti chimici; ma sembra necessario il terzo passaggio per massimizzare l'estrazione dell'oro. L'ultima colonna mostra il contenuto d'oro non recuperato per ogni prova; si può notare come il valore più basso, 16,4 g/t, sia stato ottenuto per la prova 5. L'analisi della varianza (ANOVA) con algoritmi di Yates ha permesso di elaborare i dati con l'obiettivo di valutare il livello di significatività al 95% dei tre fattori e delle loro interazioni, all'interno degli intervalli indagati.

Fonte	Coefficiente	Somma dei quadrati	Valore- F	Valore-P	Livello of significatività 95 %
A-H ₂ O ₂ concentrazione primo step	0.94	7.03	0.829	0.459	54.13
B-H ₂ O ₂ concentrazione secondo step	-0.89	6.30	0.743	0.480	52.05
C- terzo step	6.01	361.20	42.59	0.023	97.73
AB	0.99	7.80	0.920	0.439	56.13
AC	-2.76	61.05	7.20	0.115	88.84
BC	2.21	39.16	4.62	0.165	83.53
A²	2.31	8.56	1.01	0.421	57.91

Tabella 6.16: Analisi della varianza (ANOVA) della sperimentazione fattoriale

L'unico fattore significativo è il fattore C, relativo alla presenza della terza fase di lisciviazione dei metalli di base. Il livello di significatività è del 97,73%. Per tutti gli altri fattori e interazioni sono stati ottenuti valori inferiori al 95% che indicano l'assenza di significatività. Il segno del coefficiente deve essere valutato per sapere se la significatività ha un effetto positivo o negativo sulla resa di estrazione dell'oro. Nel caso del fattore C, la presenza della terza fase influisce positivamente sull'estrazione dell'oro. Per gli altri fattori, non essendoci significatività sulla risposta dell'oro, è possibile lavorare sulle condizioni per ridurre il consumo di reagenti e quindi i costi operativi del processo.

6.2.3 Processo di riciclo ottimizzato

Sulla base dei risultati della sperimentazione fattoriale, sono state definite le condizioni operative per massimizzare l'estrazione dell'oro. Le condizioni operative sono elencate di seguito:

- Prima fase di lisciviazione dei metalli di base (H_2O_2 10% v/v, H_2SO_4 1,8 mol/L)
- Seconda fase di lisciviazione dei metalli di base (H_2O_2 10 % v/v, H_2SO_4 1,8 mol/L)
- Terza fase di lisciviazione dei metalli di base (H_2O_2 15 % v/v, H_2SO_4 1,8 mol/L)
- Fase di lisciviazione dei metalli preziosi (tiourea 20 g/L, Fe^{3+} 6 g/L, H_2SO_4 0,2 mol/L)

È stato possibile studiare la riduzione del perossido di idrogeno al 10% anche per la terza fase. La Tabella 6.17 mostra i risultati completi e dettagliati del test 5.

<i>Step di lisciviazione</i>	<i>Au, mg/L</i>	<i>Ag, mg/L</i>	<i>Cu, mg/L</i>	<i>Sn, mg/L</i>
<i>1 – metalli base(1st)</i>	< 0.1	2.7	20236	1800
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	0.0	5012	54.7

<i>3 – metalli base(3rd)</i>	0.0	0.0	2478	7.8
<i>3 – metalli preziosi</i>	4.4	163.2	118	5.9
	rese di recupero, %			
<i>1 – metalli base(1st)</i>	0.0	1.2	69.5	92.7
<i>2 – metalli base(2nd)</i>	0.0	0.0	17.2	2.8
<i>3 – metalli base(3rd)</i>	0.0	0.0	8.5	0.4
<i>3 – metalli preziosi</i>	69.8	88.8	0.5	0.4
<i>rimanente nel Solido residuo</i>	30.2	10.0	4.7	3.6
	Au, %	Ag, %	Cu, %	Sn, %
recupero nella fase corretta	69.8	88.8	95.3	96.0
	riepilogo			
<i>Solido</i>	wt %		Au, g/t	
<i>Alimentazione</i>	100.0		94.2	
<i>Solido residuo</i>	80.3		16.4	

Tabella 6.17: Prova 5 della sperimentazione fattoriale

Con questo test si ottengono le seguenti rese di dissoluzione:

- Au 69,8%,
- Ag 88,8%,
- Cu 95,3%,
- Sn 96,0%.

Quindi, oltre a un aumento del recupero dell'oro, lavorando a una concentrazione inferiore di perossido di idrogeno nelle prime due fasi si riduce la dissoluzione dell'argento, che viene recuperato principalmente nella fase corretta della lisciviazione dei metalli preziosi. Il motivo per cui non è possibile garantire il recupero di oltre il 70% dell'oro potrebbe dipendere dal contenuto iniziale, infatti nel processo di produzione di solido c'è sempre un certo contenuto di oro non recuperato tra 10 e 20 g/t. Se ci fosse stata una maggiore concentrazione di oro nelle polveri iniziali, il recupero sarebbe stato più elevato. Quindi, al fine di ridurre il consumo di sostanze chimiche secondo un approccio MLD, è stata studiata la lisciviazione dei metalli di base a tre stadi con uno schema in controcorrente. La Figura 6.5 mostra la configurazione in controcorrente.

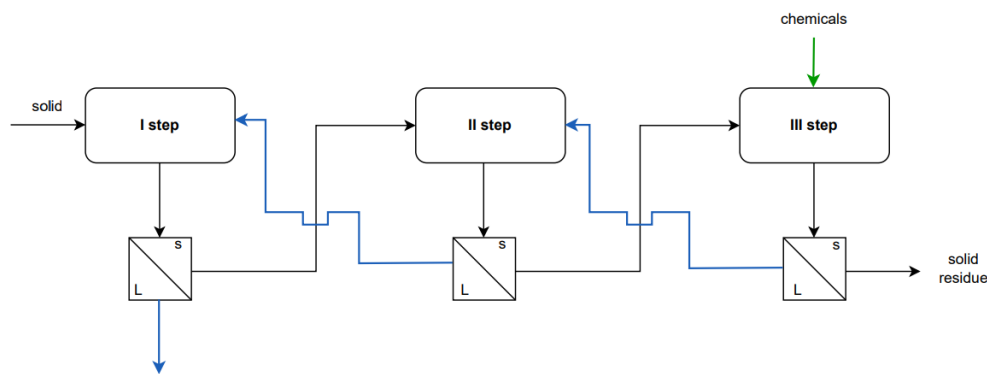


Figura 6.5: Schema di lisciviazione dei metalli base multistadio

La configurazione in controcorrente sopra illustrata è stata studiata per due cicli e sono state ottenute rese di estrazione simili a quelle ottenute nella tabella 6.17. Nella Figura 3 è mostrato uno schema per il recupero di Sn, Cu e metalli preziosi dalle soluzioni in cui sono stati disciolti. Lo schema in controcorrente mostrato nella Figura 6.6 riguarda la lisciviazione dei metalli di base, nella Figura 3 riportata come primo stadio di lisciviazione.

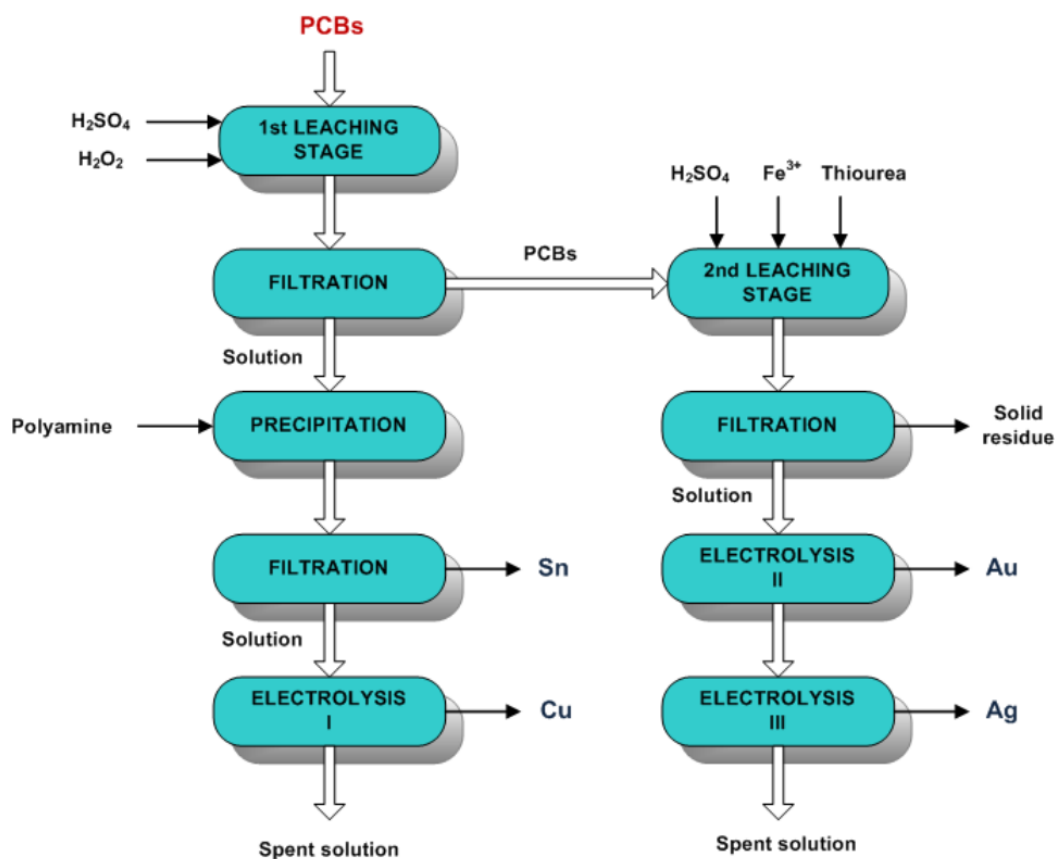


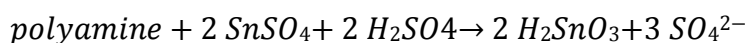
Figura 6.6: Flusso del processo di riciclo Gold-REC 1

Pertanto, nel primo stadio vengono estratti i metalli di base, come il rame (Cu) e lo stagno (Sn), mentre i metalli preziosi, cioè l'oro (Au) e l'argento (Ag), vengono portati in soluzione nel secondo stadio.

6.3 RECUPERO DELLA SOLUZIONE DI METALLI BASE E PREZIOSI

6.3.1 Recupero Stagno

La soluzione pregnante della prima fase di lisciviazione viene sottoposta a precipitazione dello stagno mediante l'aggiunta di un flocculante cationico, la poliammina, con una concentrazione di 2,5 mL/L di soluzione. La poliammina deve essere diluita con acqua distillata fino a raggiungere una concentrazione del 10% p/v. La soluzione viene mescolata lentamente a 50-100 rpm a temperatura ambiente per 30 minuti, un tempo sufficiente per far precipitare l'acido metastannico secondo la seguente reazione:



La resa della precipitazione è quasi del 90%. Nella Tabella 6.18 sono riportati i risultati ottenuti

Recupero Sn	Sn prima del trattamento, mg/L	Sn dopo il trattamento, mg/L	Sn recuperato, %
Soluzione dal primo ciclo	1767.8	282.48	84.0
Soluzione dal Secondo ciclo	2415.7	145.9	93.8

Tabella 6.18: Risultati per il recupero di Sn dalle soluzioni di lisciviazione

Entrambi i test mostrano una buona efficienza del processo, che ha permesso un recupero medio di circa il 90% dello stagno. Il contenuto di stagno nel precipitato ottenuto è di circa il 50%, poiché l'acido metastannico presenta numerose molecole d'acqua. L'acido metastannico è stato ossidato a 650 °C per 1 h per ottenere, come prodotto finale, ossido di stagno con un grado del 97,4%, con rame all'1,8% e poliammina come impurità principali.

6.3.2 Recupero Rame

La soluzione ottenuta dalla filtrazione e contenente solfato di rame viene sottoposta a elettrodeposizione. Il catodo è in rame, mentre l'anodo è costituito da grafite. La densità di corrente è di 250 A/m², la tensione di 2,0 V e il tempo di deposizione di 1 h, a temperatura ambiente. Mentre il rame viene recuperato al catodo riducendo gli ioni Cu²⁺, l'acqua viene ossidata all'anodo, generando ioni H₃O⁺. La soluzione esaurita è quindi quasi acida, la maggior parte della quale può essere riciclata al primo stadio di lisciviazione. Ciò consente di recuperare il rame rimanente che non può essere scaricato completamente per non abbassare l'efficienza della corrente. Per determinare la tensione di lavoro ottimale in base alla soluzione da trattare, è stato effettuato un test per determinare il potenziale di scarica (Figura 6.7).

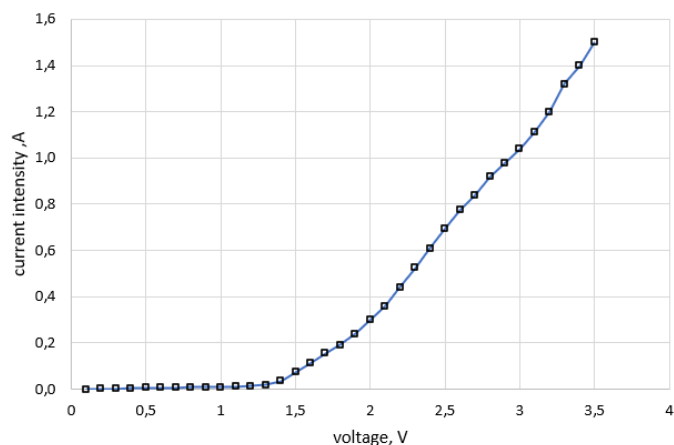


Figura 6.7: Determinazione del potenziale di scarica per l'elettrodeposizione del rame

La curva della tensione in funzione della corrente è stata ottenuta aumentando gradualmente la tensione da 0,1 V a 3,5 V e misurando i corrispondenti valori di corrente. La curva ottenuta ha mostrato un aumento della pendenza a partire da 1,3 V. Pertanto, è stata scelta una tensione immediatamente superiore (1,5 V) per la conduzione dei test di elettrodeposizione del rame. Poiché il test preliminare non ha permesso di recuperare il rame a queste condizioni, la tensione è stata aumentata a 2 V. Nella Figura 6.8 sono mostrate le immagini all'inizio e alla fine dell'elettrodeposizione del rame.



Figura 6.8: Recupero di rame dall'elettrodeposizione (all'inizio e alla fine del test)

Si può osservare che la soluzione diventa quasi trasparente dopo 2 ore di trattamento di elettrodeposizione. È stato utilizzato materiale di rame per il catodo e grafite per l'anodo. L'elevato contenuto di rame nella soluzione fa sì che, man mano che l'elettrodeposizione prosegue, sul catodo non ci sia più superficie disponibile per il recupero del rame. Per questo motivo, parte della polvere di rame si trova sul fondo della beuta. Il recupero del rame dalla soluzione in funzione dell'efficienza della corrente in tempi diversi è mostrato nella figura seguente (Figura 6.9). La curva blu è relativa al recupero del rame, mentre quella arancione è relativa all'efficienza di corrente.

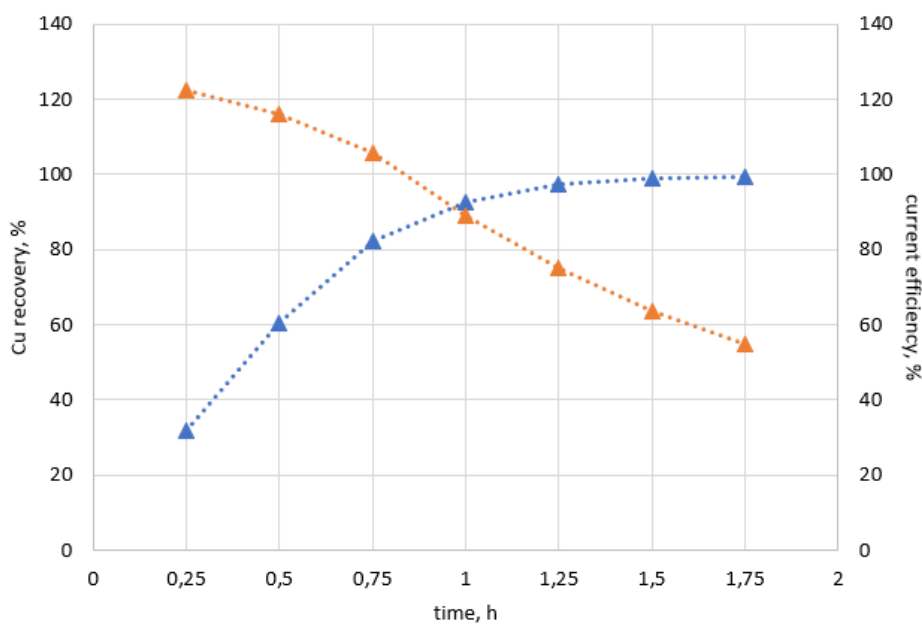
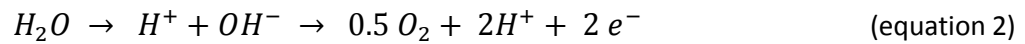


Figura 6.9: Recupero del rame rispetto all'efficienza della corrente per il test di elettrodeposizione

L'intersezione delle due curve indica la condizione per evitare un consumo eccessivo di energia. Dopo 1 ora di elettrodeposizione è stato ottenuto un recupero del 97% del rame. Il consumo energetico calcolato è di 2,1 kWh/kg.

Di seguito sono riportate le reazioni chimiche avvenute al catodo e all'anodo:





Per quanto riguarda la purezza del rame, determinata dopo un attacco chimico, si è ottenuto circa il 99%; le impurità sono costituite da alluminio, ferro, zinco e tracce di nichel.

6.3.3 Recupero Oro - Argento

L'oro e l'argento sono teoricamente recuperati da due fasi sequenziali di elettrodeposizione, con le seguenti condizioni operative:

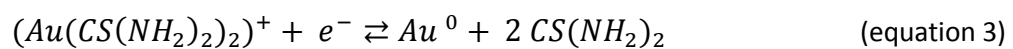
a. Oro:

- anodo: grafite;
- catodo: grafite;
- densità di corrente: 50 A/m²;
- tensione della cella: 1,2 V;
- tempo: 2 h;
- temperatura: 25 °C.

b. Argento:

- anodo: grafite;
- catodo: rame;
- densità di corrente: 75 A/m²;
- tensione della cella: 1,5 V;
- tempo: 2 h;
- temperatura: 25 °C.

Di seguito viene riportata la reazione chimica che avviene al catodo:



I test preliminari di elettrodeposizione dell'oro hanno mostrato che non è stato possibile ottenere un recupero selettivo di oro e argento. Infatti, lavorando a 1,2 V, oltre all'oro è stato depositato anche l'argento. Diminuendo anche di poco la tensione, non si è osservato alcun recupero di oro. La Figura 7 mostra il recupero di oro e argento in funzione delle rispettive efficienze di corrente durante l'elettrodeposizione.

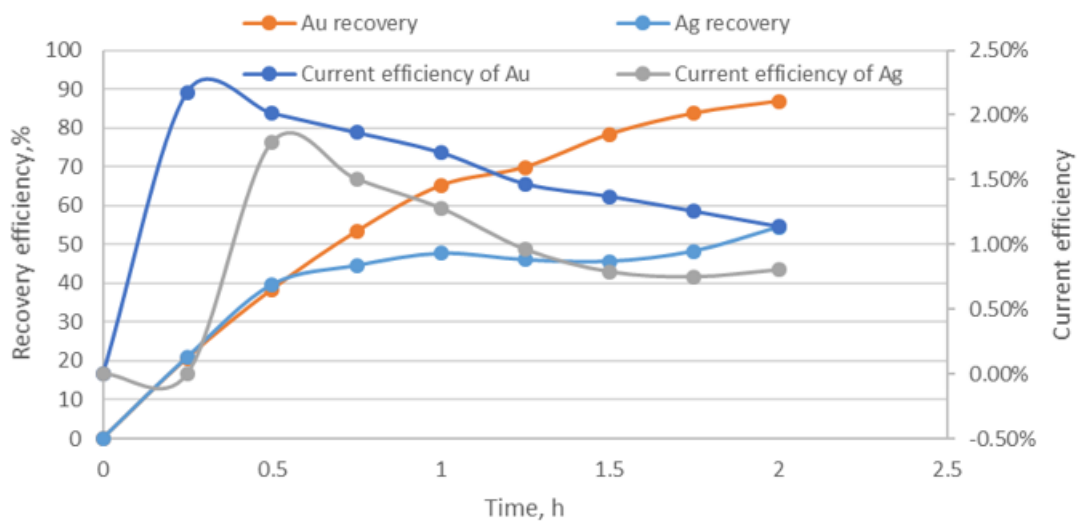


Figura 6.10: Recupero dell'oro e dell'argento in funzione dell'efficienza della corrente per il test di elettrodeposizione.

Circa l'85% dell'oro e il 55% dell'argento sono stati recuperati dopo due ore di trattamento con basse efficienze di corrente. Le efficienze di corrente sono basse a causa delle basse concentrazioni di oro e argento nella soluzione e della presenza di reazioni parassite. Il consumo di corrente è di circa 10 kWh/kg di Au. A causa delle quantità molto basse di Solido depositato dall'apparecchiatura utilizzata in scala di laboratorio, in questa fase non è possibile determinare con precisione la purezza del prodotto ottenuto. Sulla base dei recuperi ottenuti, la lega oro-argento (dorè) ha circa il 29% di grado d'oro e il 71% di grado d'argento. Pertanto, un ulteriore trattamento con un sistema di lisciviazione senza agente complessante potrebbe consentire la separazione dell'oro dall'argento.

6.4 OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI RICICLO - COMPONENTI (GDR2)

6.4.1 Prove preliminari di lisciviazione

In questa sezione il processo GDR2 viene impiegato per il recupero di metalli preziosi da diversi componenti della scheda principale della SEAT 350 LEON II (Tabella 6.7) e da sei gruppi selezionati di componenti di 9 cruscotti della POLLINI, definiti in precedenza. Sono state eseguite due fasi di lisciviazione secondo le condizioni indicate nella GDR2, per ottenere un'elevata efficienza di lisciviazione per tutti gli elementi. Gli esperimenti di lisciviazione sono stati eseguiti in una soluzione contenente il 30% di HCl (37%), il 20% di H₂O₂ (30%) e il 10% di C₂H₄O₂ (99%) con una densità della pasta del 15-20% per la maggior parte degli esperimenti, per 5 ore a temperatura ambiente senza agitazione. Il 100% per il perossido di idrogeno e il 50% per l'HCl sono stati recuperati prima della seconda lisciviazione per tutte le soluzioni. Il recupero dei metalli in ogni fase della lisciviazione è presentato nella Tabella 6.19 e nella Tabella 6.20 rispettivamente per i componenti della SEAT 350 LEON II e per sei gruppi selezionati di componenti di 9 cruscotti della POLLINI.

Prima di passare alla seconda fase di lisciviazione, è necessario eseguire una fase di recupero selettivo dell'oro con una riduzione con acido ascorbico (5 g/l). In questa fase si aggiungono prima 5 g/l di acido citrico, per reagire con l'H₂O₂ rimasto nella soluzione. Poi si aggiunge l'acido ascorbico per ridurre l'Au allo stato metallico sotto forma di precipitati, che vengono separati per filtrazione. Va notato che per i gruppi di fili dorati dei componenti dei cruscotti forniti da POLLINI, prima della seconda lisciviazione è stato eseguito un trattamento termico a 600 °C per 2 ore, per rimuovere lo strato protettivo sui fili ed esporre la superficie metallica dei fili alla soluzione.

Gruppo di componenti	Elementi	Resa di estrazione (%)		Valore residuo nel Solido residuo	Totale
		1 st fase di lisciviazione	2 nd fase di lisciviazione		
Collettori blu	Ag	88.12	7.55	4.33	100
	Au	72.49	3.64	23.87	100
	Pd	83.97	9.17	6.86	100

	Ti	4.29	22.02	73.69	100
	Zn	76.96	12.17	10.87	100
	Pb	32.82	62.84	4.34	100
	Cr	0	71.67	28.33	100
	Fe	7.98	12.63	79.39	100
	Cu	77.70	11.51	10.79	100
	Ni	89.91	7.92	2.17	100
	Sn	87.76	5.89	6.35	100
Collettori display	Ag	71.06	19.88	9.06	100
	Au	8.82	39.97	51.21	100
	Pd	61.96	38.04	0	100
	Ti	0	64.62	35.38	100
	Zn	36.57	15.99	47.44	100
	Pb	7.55	92.45	0	100
	Cr	0.42	98.59	0.99	100
	Fe	3.22	88.76	8.02	100
	Cu	72.92	25.78	1.30	100
	Ni	99.42	0	0.58	100
	Sn	75.68	15.47	8.85	100
PCB piccoli	Ag	24.87	3.16	71.97	100
	Au	28.64	5.04	66.32	100
	Pd	11.29	1.40	87.31	100
	Ti	18.69	29.85	51.46	100
	Zn	11	3.57	85.43	100
	Pb	43.89	4.03	52.08	100
	Cr	1.82	90.51	7.67	100
	Fe	10.10	4.85	85.05	100
	Cu	12.92	4.97	82.11	100
	Ni	32.50	20.49	47.01	100
	Sn	93.07	2.89	4.04	100

Tabella 6.19: Recupero dei metalli in ogni fase di lisciviazione per i diversi componenti della scheda principale della SEAT 350 LEON II.

La Tabella 6.19 mostra che due fasi di lisciviazione sono sufficienti per recuperare più del 75% dei metalli preziosi nel componente del connettore blu, mentre il recupero dei metalli preziosi nel connettore del display e nella piccola scheda elettronica (PCB) non è soddisfacente e la maggior parte dell'oro, nel connettore del display, e la maggior parte di tutti i metalli preziosi contenuti nella piccola scheda (PCB) sono rimasti nel residuo solido finale. Il motivo della bassa efficienza di lisciviazione è probabilmente la presenza di un alto valore di altri elementi come Ni, Ti e Cu in questi componenti che utilizzano i reagenti e ne riducono la concentrazione nella soluzione. L'elevato contenuto di questi elementi può anche interferire con la dissoluzione dell'oro. Inoltre, anche l'immersione impropria del piccolo PCB nella soluzione può essere considerata una ragione del basso recupero di metalli preziosi durante la lisciviazione.

Componenti	Peso iniziale (g)	Peso Solido finale (g)	wt. % Solido residuo
Connettori blu	7.424	5.455	73.48
Connettori display	0.585	0.41	70.09
PCB piccoli	0.54	0.331	61.30

Tabella 6.20: Percentuale in peso del residuo Solido dopo l'attacco chimico per i diversi componenti della scheda principale della SEAT 350 LEON II.

Gruppi di componenti	Peso iniziale(g)	Peso Solido finale(g)	wt. % del Solido residuo
Connettori display	3.743	2.477	66.18
Piccoli pin dorati	1.308	0.104	7.95
Connettori neri	18.172	14.28	78.58
Pin di LCD	2.224	0.135	6.07
Grandi pin d'oro	3.092	0.305	9.86
CPU	5.414	1.938	35.80

Tabella 6.21: Percentuale in peso del residuo Solido dopo l'attacco chimico per sei Gruppi di componenti selezionati (POLLINI).

6.4.2 Ottimizzazione del processo di leaching

Per quanto riguarda la caratterizzazione di ciascun componente in base alla disponibilità di cruscotti forniti da SEAT e POLLINI, si è concluso che un esperimento di ottimizzazione della lisciviazione può essere eseguito con una miscela di fili dorati piccoli, fili dorati grandi, connettori del display e CPU staccati dai cruscotti POLLINI. I connettori neri sono stati ignorati in questo esperimento, a causa del loro contenuto insufficiente di metalli preziosi.

La caratterizzazione chimica della miscela di componenti è mostrata nella Tabella 6.22. Si può notare che una quantità sufficiente di metalli preziosi è presente nella miscela. Si può notare che in questa miscela è presente una quantità sufficiente di metalli preziosi, il che significa che può essere trattata con il processo GR2. Pertanto, la miscela ottenuta è stata trattata con il processo GR2 con due fasi di lisciviazione. I risultati sono riportati nella Tabella 6.22.

Miscela: Connettori display, piccoli e grandi pin dorati, CPU		
g/ton	Ag	913
	Au	248
	Pd	63
	Ti	9593
	Zn	3015
	Pb	55
	Cr	1359
	Fe	6338
%wt.	Cu	38.06
	Ni	1.70
	Sn	2.49

Tabella 6.22. Caratterizzazione chimica della miscela di diversi componenti della scheda principale (POLLINI)

Gruppi di componenti	Elementi	Resa di estrazione (%)		Valore residuo nel Solido residuo	Totale
		1 st Fase di lisciviazione	2 nd Fase di lisciviazione		
Miscela: Connettori display, grandi e piccoli pin dorati, CPU	Ag	64.08	12.20	23.72	100
	Au	34.94	12.43	52.63	100
	Pd	37.46	23.33	39.21	100
	Ti	3.98	3.49	92.53	100
	Zn	34.90	21.99	43.11	100
	Pb	15.61	4.04	80.35	100
	Cr	31.78	9.73	58.49	100
	Fe	31.06	9.57	59.28	100
	Cu	36.15	23.19	40.66	100
	Ni	49.41	6.37	44.22	100
	Sn	92.09	0	7.91	100

Tabella 6.23: Recupero del metallo in ogni fase di lisciviazione per la miscela di diversi componenti della scheda principale (POLLINI).

Nella Figura 6.10 è mostrato il residuo Solido finale di una miscela di componenti dopo le operazioni di lisciviazione.



Figura 6.10: Residuo Solido della miscela di componenti dopo la lisciviazione (materiale da cruscotti Pollini)

La tabella 6.23 mostra che anche con due fasi di lisciviazione circa la metà dell'oro rimane non disciolta. Come detto in precedenza, la ragione della bassa efficienza di lisciviazione è probabilmente la presenza di altri elementi di alto valore, che utilizzano molti più reagenti e riducono la concentrazione dei reagenti nella soluzione. L'elevato contenuto di questi elementi può anche interferire con la dissoluzione dell'oro. L'immersione impropria della piccola scheda PCB nella soluzione può essere considerata un'altra ragione del basso recupero di metalli preziosi durante la lisciviazione. Pertanto, sembra che l'aumento del rapporto liquido/Solido possa migliorare l'efficienza di lisciviazione dei metalli preziosi superando i problemi sopra citati.

La percentuale in peso del residuo solido dopo l'attacco chimico è stata calcolata per la miscela di componenti. Come si può notare, dopo la completa dissoluzione dei metalli rimane circa il 53% del peso iniziale dei rifiuti (Tabella 6.24).

Componenti	Peso iniziale (g)	Peso Solido finale (g)	wt. % del Solido residuo
Mix: Connettori display, grande e Piccoli pin dorati, CPU	10.883	5.734	52.69

Tabella 6.24: Percentuale in peso del residuo Solido dopo l'attacco chimico per la miscela di diversi componenti del pannello principale (POLLINI).

6.5 RECUPERO SELETTIVO DEI METALLI

Questa sezione è dedicata allo studio il recupero selettivo dei metalli. Sono state effettuate quattro prove (n. 1-4) di recupero dei metalli sulle soluzioni ottenute nelle precedenti sezioni di lisciviazione. Sulla base del processo GR2, Au, Ag, Pd, Cu e Sn possono essere recuperati selettivamente in diverse fasi. Pertanto, i test selezionati sono stati sottoposti a queste fasi di recupero. Va detto che, a causa della bassa concentrazione di Pd nelle soluzioni, la fase di recupero del Pd è stata eseguita solo nel test n. 1. Il recupero dello Sn è stato effettuato in due fasi in tutte le prove, ad eccezione della prova n. 4 in cui il Cu è stato recuperato con l'aggiunta di Fe e il recupero dello Sn è stato eliminato.

La prima soluzione è stata ottenuta mescolando le soluzioni di lisciviazione di sei gruppi selezionati di componenti di 9 cruscotti forniti da POLLINI (Tabella 6.23). Con questa soluzione sono stati eseguiti due percorsi distinti di esperimenti di recupero. Il primo percorso è stato effettuato per il recupero selettivo dei metalli Au, Ag, Pd, Cu e Sn considerando lo scopo del ricircolo della soluzione allo stadio di lisciviazione (prova n. 1). Il secondo percorso è stato eseguito per studiare la composizione della soluzione finale ai fini dello smaltimento della soluzione e del trattamento delle acque reflue (prova n. 2). In questo test il Cu viene recuperato aggiungendo Fe, nella fase finale omettendo la fase di recupero di Sn. La figura 6.11 illustra due diagrammi di flusso per due possibili percorsi di recupero.

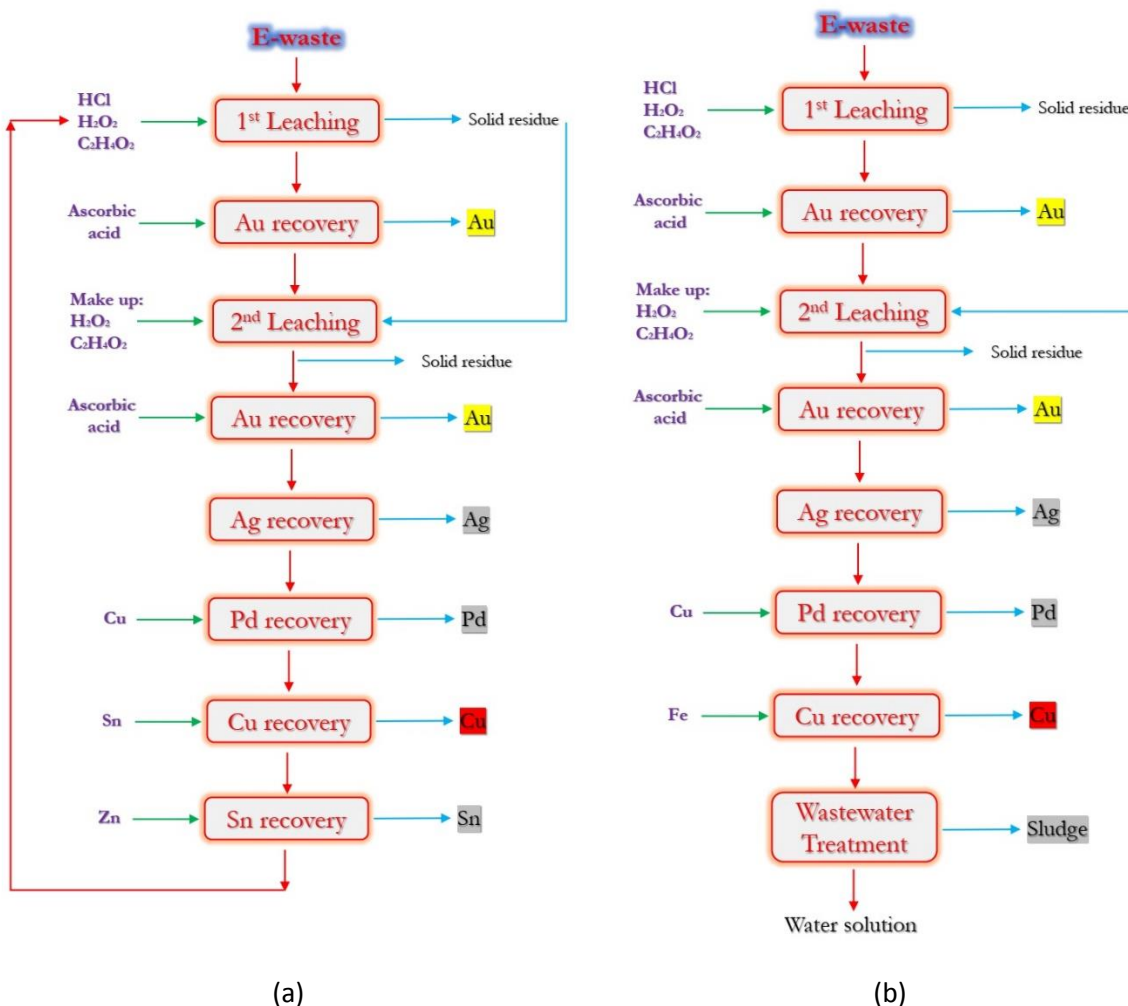


Figura 6.11: Due diagrammi di flusso per il recupero selettivo dei metalli di interesse in due possibili percorsi: a) con possibilità di ricircolo della soluzione, b) a scopo di smaltimento in cui la soluzione finale viene inviata alla fase di trattamento delle acque reflue.

La seconda soluzione per gli esperimenti di recupero è stata ottenuta mescolando le soluzioni di lisciviazione di diversi componenti della scheda principale della SEAT 350 LEON II (Tabella 6.19), in cui sono state mescolate solo le soluzioni di lisciviazione del connettore del display e dei piccoli PCB (test n. 3). Infine, la terza soluzione ottenuta dopo la lisciviazione della miscela di diversi componenti della scheda principale (POLLINI) nella precedente sezione di ottimizzazione della lisciviazione (Tabella 6.23).

I risultati del recupero dei metalli nelle quattro prove sono presentati nella Tabella 31. In questa tabella sono calcolate le percentuali di recupero per tutti gli elementi di interesse in ciascuna fase di recupero e il recupero totale del metallo per ciascun elemento è calcolato considerando tutte le fasi di recupero del metallo. Le concentrazioni iniziali e finali degli elementi nella soluzione sono presentate anche nelle ultime due colonne della tabella (Tabella 6.25).

Numero test di recupero	Elementi	Rendimento di recupero in ogni fase di recupero (%)								
		Au fase di recupero	Ag fase di recupero	Pd fase di recupero	Cu fase di recupero	1 st Sn fase di recupero	2 nd Sn fase di recupero	Totale recupero (%)	Conc. iniziale (mg/l)	Conc. finale (mg/l)
Test No.1: Soluzione mista di 6 Gruppi di componenti selezionati (POLLINI)	Ag	0	22.43	17.81	59.05	0.34	0.16	99.79	36.61	0.1
	Au	45.08	0	42.52	0.62	7.64	1.90	97.77	0.61	0.02
	Pd	0	2.73	0	93.84	3.43	0	100	2.73	0
	Ti	10.21	5.64	12.62	12.28	13.26	12.76	66.77	25	11.84
	Zn	0	0	13.51	11.54	0	0	25.05**	3777	47165
	Pb	4.54	4.98	13.97	7.18	22.23	23.84	76.74	63	18
	Cr	0	0	14.92	10.68	14.95	16.06	56.61	122	71
	Fe	0	3.38	14.56	9.61	14.33	15.88	57.75	536	303
	Cu	1.95	5.85	0	96.42	3.55	0.01	99.99*	21365	2
	Ni	0	0.55	15.23	10	39.17	9.58	74.53	52301	17684
Test No.2: Soluzione mista di 6 Gruppi di	Ag	39.49	6.35	-	52.40	-	-	98.25	64.92	0.93
	Au	34.84	11.20	-	53.96	-	-	100	0.77	0
	Pd	0	6.26	-	93.74	-	-	100	2.73	0
	Ti	4.28	9.50	-	21.41	-	-	26.20	25	14.71

componenti selezionati (POLLINI) (Fe aggiunto)	Zn	2.16	7.88	-	12.07	-	-	22.12	3595	2248
	Pb	1.42	58.58	-	5.76	-	-	65.76	53	33
	Cr	4.39	9.56	-	12.04	-	-	25.99	136	81
	Fe	4.24	8.47	-	0	-	-	12.71	563	11744
	Cu	3.17	8.94	-	87.84	-	-	99.95	20129	5.4
	Ni	4.30	8.89	-	9.75	-	-	22.95	50511	31255
	Sn	0	11.51	-	11.01	-	-	22.52	1977	1231
Test No.3: Soluzione mista di diversi componenti di 350 LEON II	Ag	4.41	37.53	-	29.21	3.67	10.64	85.46	27	3.6
	Au	89.31	6.75	-	3.50	0.11	0.03	99.70	10	0.03
	Pd	0	0	-	0	0	0	0	0.2	0.06
	Ti	2.49	13.49	-	13.58	14.20	9.94	53.70	522	223
	Zn	48.05	0	-	0	0	0	48.05**	15	4246
	Pb	0	0	-	0	0	0	0	0.6	0.6
	Cr	0	0	-	0	0	0	0	0.8	0.3
	Fe	18	8.03	-	10.68	9.73	10.58	56.99	25	10
	Cu	0	13.04	-	13.44	13.36	11.45	51.29	2388	1052
	Ni	0	16.75	-	11.26	12.42	11.07	51.50	51425	22610
Sn	0.97	11.57	-	0	11.56	16.15	27.71*	665	1772	
Test No.4: Soluzione di ottimizzazione test di lisciviazione di Componenti misti (POLLINI)	Ag	3.30	0	-	87.07	2.90	5.07	98.34	72.23	0.96
	Au	64.67	14.64	-	19.36	0.59	0.73	100	5.91	0
	Pd	10.29	2.95	-	83.87	2.89	0	100	3.78	0
	Ti	33.25	5.12	-	1.91	5.24	5.09	50.61	72	28
	Zn	67.60	0	-	6.37	0	0	73.97**	169	26083
	Pb	47.20	0	-	0	0	0	47.20	2	1.3
	Cr	0	0	-	2.89	7.49	9.29	19.68	54	35
	Fe	0	0	-	4.08	7.85	7.48	19.42	247	160
	Cu	5.24	6.24	-	83.42	0	5.09	99.99	22552	0.92
	Ni	6.57	6.61	-	2.96	14.75	8.41	39.31	90244	43947
Sn	0	3.68	-	0	38.37	37.60	75.98*	2316	3878	

Tabella 6.25: Risultati del recupero selettivo dei metalli in diverse fasi per 4 soluzioni selezionate del processo di lisciviazione (Test n. 1-4).

In questi calcoli, c'è un problema nel calcolare le percentuali di recupero di Cu, Sn, Zn e Fe. Ad esempio, nella fase di recupero del Cu, è necessario aggiungere Sn alla soluzione per la precipitazione del Cu. Pertanto, la concentrazione di Sn aumenta rispetto alla sua concentrazione iniziale in soluzione, creando problemi nei calcoli di recupero. Questo problema si verifica anche per il Cu (nel recupero del Pd), per lo Zn (nel recupero dello Sn) e per il Fe (nel recupero del Cu nella prova n. 4). Pertanto, per questa situazione i calcoli sono stati eseguiti sulla base delle spiegazioni fornite sotto la tabella. Le relative celle sono state evidenziate nella tabella.

*Valore di recupero Totale calcolato in base alla concentrazione del metallo in soluzione, dopo l'aggiunta dei valori di Cu e Sn per il recupero del Pd e del Cu, rispettivamente.

** Valore di recupero Totale calcolato in base alla concentrazione di zinco in soluzione, prima dell'aggiunta di Zn per il recupero di Sn.

6.5.1 Recupero dell'Oro

Il recupero dell'oro avviene per riduzione con acido ascorbico, secondo la seguente reazione:



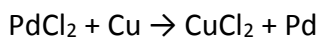
In tutte le soluzioni è stata aggiunta una quantità adeguata di acido ascorbico in modo da avere 5 g/l di acido ascorbico in soluzione. Va detto che 5 g/l di acido citrico sono stati aggiunti alle soluzioni per reagire con l'H₂O₂ rimasta nella soluzione prima dell'aggiunta di acido ascorbico. La tabella 6.25 mostra che il recupero di Au è accettabile per le prove n. 3 e n. 4, mentre non è soddisfacente per le prove n. 1 e n. 2, entrambe eseguite sulla stessa soluzione ottenuta dalla miscelazione delle soluzioni di lisciviazione dei componenti (POLLINI). Il motivo del basso recupero di Au in queste prove è probabilmente la concentrazione di Au molto bassa della soluzione iniziale (0,6 ppm). Pertanto, aumentando la concentrazione di Au nella soluzione (rimuovendo i componenti poveri di oro nella fase di lisciviazione), ci si aspetta un aumento del recupero dell'oro, come nelle prove n. 3 e n. 4.

6.5.2 Recupero dell'Argento

Il recupero dell'argento viene effettuato mescolando l'acqua di lavaggio (30% del liquido di lisciviazione) con la soluzione primaria e facendo collassare la soluzione a 5 °C immediatamente dopo la fase di recupero dell'Au. Secondo i risultati della Tabella 31, la fase di recupero dell'Ag non è riuscita a recuperare l'argento in tutti e quattro i test. Sembra che le dimensioni delle particelle di Ag siano su scala nanometrica e che le nanoparticelle di argento passino attraverso il filtro. Pertanto, il metodo di filtrazione dovrebbe essere modificato per catturare le nanoparticelle di argento

6.5.3 Recupero del Palladio

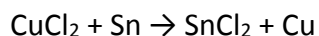
Il recupero del palladio viene effettuato per cementazione chimica aggiungendo polvere di rame metallico alla soluzione come segue:



L'aggiunta di rame è di 6 g/l. Come già detto, le misurazioni del Pd sono associate a una certa incertezza, a causa della sua bassa concentrazione nelle soluzioni e delle interferenze con altri elementi durante la spettrometria. Sembra quindi che non ci sia Pd nella soluzione di lisciviazione. Pertanto, il recupero del Pd è stato effettuato solo nella prova n. 1. I risultati mostrano che il recupero del palladio è nullo nella fase di recupero del Pd (Tabella 6.25), probabilmente a causa della sua bassissima concentrazione nella soluzione e dell'errore di misurazione.

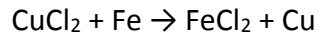
6.5.4 Recupero Rame

Il recupero del rame avviene per cementazione chimica aggiungendo polvere di stagno metallico alla soluzione come segue:



L'aggiunta di Sn è pari all'80% del valore stechiometrico. Come si può vedere nella tabella 6.25, la fase di recupero del rame ha successo in tutte le prove con percentuali di recupero elevate, ad eccezione della prova n. 3, in cui solo il 13% del Cu viene precipitato aggiungendo Sn alla soluzione. La Tabella 31 mostra anche che la percentuale di recupero totale del Cu è vicina al

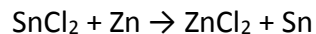
100%, il che porta a una concentrazione molto bassa di Cu nella soluzione finale. Nella prova n. 2 il recupero del rame è stato effettuato aggiungendo polvere di ferro alla soluzione per ottenere la cementazione del Cu come segue:



L'aggiunta di ferro è pari al 150% del valore stechiometrico. Come già detto, lo scopo del test era quello di studiare la composizione della soluzione finale ai fini dello smaltimento della soluzione e del trattamento delle acque reflue. È evidente che la soluzione finale contiene un'elevata concentrazione di ferro (Tabella 31). Come si può notare, circa l'80% di Sn è rimasto nella soluzione finale.

6.5.5 Recupero Stagno

Il recupero dello stagno avviene per cementazione chimica aggiungendo polvere di zinco metallico alla soluzione come segue:



Secondo il processo GR2, l'aggiunta di zinco dovrebbe essere pari al 170% del valore stechiometrico. In tutti e 4 i test di recupero, il recupero di Sn è stato eseguito in due fasi per ottenere una percentuale di recupero accettabile di Sn. In ogni fase è stato aggiunto il 170% e anche più zinco (fino al 270% del valore stechiometrico). Tuttavia, il recupero di Sn è basso nella prova n. 3 e nella prova n. 4 (Tabella 6.25). Una probabile ragione per il basso recupero di stagno è l'agglomerazione.

6.6 ANALISI DI PROCESSO, BILANCI DI MATERIE ED ENERGIA E SOSTENIBILITÀ ECONOMICA

In questo capitolo sono stati descritti i bilanci di massa dei processi idrometallurgici ottimizzati. Successivamente, tutti gli output sono stati caratterizzati per definire la sostenibilità economica dell'intero processo. Nello specifico, sono stati analizzati i due processi secondo lo schema

illustrato nella Figura 6.1. Nelle sottosezioni seguenti, l'analisi del processo è stata condotta per il GDR1 sulle polveri di PCB e per il GDR2 sui componenti di PBC.

6.6.1 Polveri (GR1)

Il diagramma di flusso del GR1 modificato è riportato nella Figura 6.10. Questo processo è composto da sezioni di lisciviazione a due stadi: nel primo avviene la dissoluzione dei metalli di base e nel secondo la dissoluzione dei metalli preziosi come oro e argento. Questa lisciviazione selettiva è molto utile per separare i metalli già presenti nella sezione di lisciviazione, consentendone un recupero efficiente. Lo stagno viene precipitato per flocculazione con l'obiettivo di ottenere una poliammina sotto forma di acido metastannico che può essere trattata termicamente per ottenere l'ossido di stagno come prodotto finale. Il rame rimane nella soluzione dopo la filtrazione e viene recuperato per elettrodeposizione. La seconda soluzione pregnante dopo la lisciviazione con tiourea subisce il recupero di oro e argento per elettrodeposizione, che in base alle prove sperimentali non può avvenire in modo selettivo. Pertanto, è da considerarsi una fase di raffinazione volta a dissolvere l'argento dalla lega oro-argento per aumentare la purezza dell'oro. L'argento può essere recuperato dalla soluzione acida come cloruro.

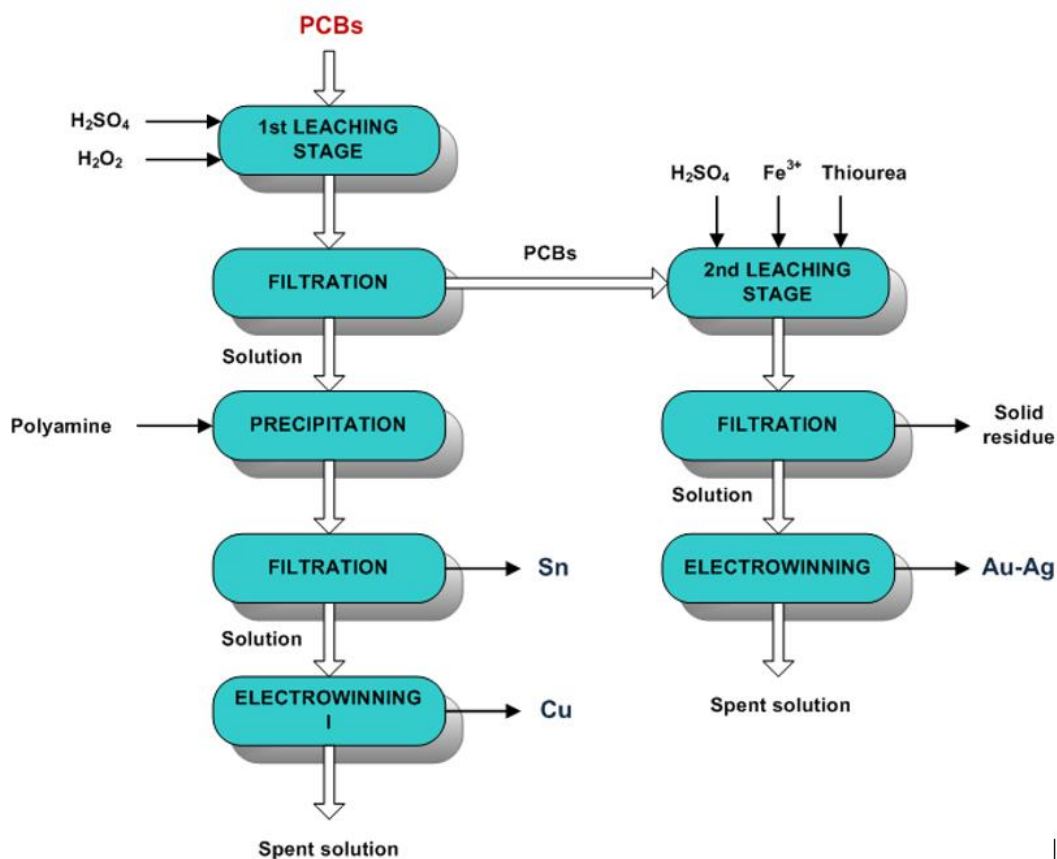


Figura 6.10: Foglio di flusso del processo di riciclo idrometallurgico GDR1 per il trattamento delle polveri di PCB.

Inoltre, va considerato che, con l'obiettivo di ridurre al minimo la produzione di acque reflue e il consumo di sostanze chimiche, la prima fase della lisciviazione dei metalli di base, che comprende tre fasi di lisciviazione con perossido di idrogeno e acido solforico, è stata studiata per essere condotta con uno schema in controcorrente (Figura 6.2). È stata riportata una sintesi dei risultati sperimentali (Tabella 6.26).

Stadi	Recuperi			
	Au	Ag	Cu	Sn
1 st leaching			95%	96%
2 nd leaching	70%	89%		
Precipitazione Sn				89%
Elettrodeposizione Cu			97%	
Elettrodeposizione Au-Ag	85%	55%		

Tabella 6.26: Sintesi dei risultati ottenuti per il processo GDRI.

Pertanto, la dissoluzione del 95% di Cu e del 96% di Sn è avvenuta durante il primo stadio di lisciviazione (lisciviazione in controcorrente a più stadi), quindi il Solido è stato sottoposto a un secondo stadio di lisciviazione e si è ottenuta la dissoluzione del 70% di Au e dell'88% di Ag. Dalla prima soluzione è stato recuperato 89% di Sn per precipitazione e 97% di Cu per elettrodeposizione. Il recupero di Au e Ag dalla seconda soluzione è stato rispettivamente dell'85% e del 55%. Nella Tabella 6.27, sulla base dei test sperimentali su scala di laboratorio, è stato descritto un bilancio di massa considerando tutti gli input e gli output del processo idrometallurgico GDR1; il bilancio di massa si riferisce al trattamento di 1 tonnellata di PCB.

Input	kg	Output	kg
Solido	1000.0	Solido residuo secco	783.0
H2SO4 (50 % p/v)	2719.4	Acque reflue 1	6899.3
H2O2 (30 % p/w)	1477.9	Acque reflue 2	8375.2
Thiourea	164.4	Ossido di Stagno	11.24

Solfato ferrico	184.8	Rame	178.3
Poliammina (10 % p/w)	19.1	Oro - Argento	0.189
Acqua per la 1° fase di lisciviazione	4280.0	Umidità	511.2
Acqua per la 2° fase di lisciviazione	7764.8	-	-
Totale input	17610.4	Totale output	16758.4
<i>Errore sperimentale 4.8%</i>			

Table 6.27: Mass balances for the treatment of 1 ton of PCBs powders with GDR1 process.

Per quanto riguarda le uscite, l'umidità si riferisce all'acqua che rimane sul solido dopo la separazione della soluzione di lisciviazione dal solido. L'acqua di scarico 1 è la soluzione di acido solforico dopo la lisciviazione in controcorrente dei metalli di base, da cui sono stati recuperati stagno e rame. L'acqua di scarico 2 è invece la soluzione di tiourea da cui sono stati recuperati oro e argento per elettrodeposizione. Le densità delle acque reflue erano rispettivamente 1,15 g/cm³ e 1,07 g/cm³. Per quanto riguarda i prodotti, 11,24 kg di ossido di stagno sono stati recuperati dopo l'ossidazione con acido metastannico a 650 °C, 178,3 kg di rame sono stati recuperati per elettrodeposizione e la miscela di leghe oro-argento, chiamata anche dorè, è stata recuperata dopo elettrodeposizione. Una fase di lisciviazione può essere eseguita utilizzando acido nitrico per dissolvere l'argento e lasciare il metallo dorato come residuo solido in modo da separare oro e argento. Quindi, aggiungendo acido cloridrico o cloruro di sodio si possono far precipitare i nitrati d'argento come cloruri d'argento.

Ossido di stagno

Il prodotto di ossido di stagno è stato ottenuto dopo il recupero dello stagno dalla soluzione del primo bagno di lisciviazione mediante precipitazione con l'uso di poliammina. Dopo filtrazione si ottiene l'acido metastannico. Questo prodotto viene trattato termicamente a 650 °C per ottenere l'ossido di stagno con la seguente composizione, come mostrato nella Tabella 6.28.

Prodotto	SnO₂ %	CuO %	Tracce
Ossido di stagno	97.4	2.3	Poliamina, Zn, Ni,Al

Tabella 6.28: Composizione dell'ossido di stagno

Il rame

Il rame è stato ottenuto per elettrodeposizione, dopodiché lo stagno è stato recuperato dalla soluzione di lisciviazione ottenuta dalla prima fase di lisciviazione della polvere di PCB, la dissoluzione dei metalli di base. Il grado di rame ottenuto è stato di circa il 99% con diverse impurità metalliche, come indicato nella Tabella 6.29.

Prodotto	Cu %	Fe %	Ni %	Zn %	Al %
Rame	98.7	0.55	0.37	0.32	0.22

Tabella 6.29: Composizione del rame

La somma del contenuto degli elementi costituiti dal prodotto di rame supera leggermente il 100 % in peso. a causa di errori sperimentali.

Oro-argento

Sulla base delle piccole quantità trattate in laboratorio, la composizione del prodotto oro-argento non è stata determinata. Tuttavia, il contenuto di oro e argento è stato stimato considerando la diminuzione delle loro concentrazioni nella soluzione alla fine dell'elettrodeposizione. La composizione stimata del prodotto è del 29 % di qualità oro e del 71 % di qualità argento. È una composizione tipica di un prodotto denominato Dorè. La separazione selettiva dell'oro dall'argento può essere ottenuta eseguendo una fase di lisciviazione con acido nitrico che mira a sciogliere solo l'argento. Sebbene l'uso dell'acido nitrico non sia sostenibile dal punto di vista ambientale a causa della produzione di emissioni gassose di NOx, in questo caso, date le bassissime quantità da trattare, si possono seguire 0,189 kg di prodotto oro-argento per tonnellata di polveri di PCB. Quindi, l'argento viene recuperato dalla soluzione sotto forma di cloruri aggiungendo acido cloridrico o cloruro di sodio, mentre un concentrato di oro rimane nel residuo Solido di lisciviazione dell'acido nitrico. La tabella 6.30 riassume la distribuzione dei vari elementi per ogni uscita di processo. Vengono considerati gli elementi più attuali nel campione iniziale.

Elementi	Cu, %	Sn, %	Al, %	Fe, %	Ti, %	Ni, %	Zn, %
Solido input	100	100	100	100	100	100	100
Ossido di Stagno	< 1	89	1	0	0	8	10
Rame	92	< 0.5	2	35	0	23	52
Acque reflue 1	3	7	12	23	1	47	7
Acque reflue 2	< 1	< 0.5	3	0	1	2	0
Solido residuo secco	4	4	82	42	98	20	31

Tabella 6.30: Distribuzione dei vari elementi nei risultati del processo

Le valutazioni economiche sul processo di riciclo GDR1 sono effettuate sulla base dei materiali della bilancia (Tabella 6.26), calcolati da test di laboratorio sperimentali, e si riferiscono a un trattamento di 1 tonnellata di polveri da PCB. La caratterizzazione dell'uscita ci ha permesso di stimare il costo di smaltimento delle acque reflue e dei residui solido. Per quanto riguarda i prodotti utili generati dal processo, il grado di cloruri d'oro e d'argento potrebbe essere valutato con test

pilota in scala poiché, a livello di laboratorio, non è possibile a causa della bassa quantità di polveri trasformate e, pertanto, l'oro che è poco più di 1 mg. tabella 6.31 mostra i costi chimici per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB.

Reagenti	Quantità, kg	Costo per unità, €/kg	Costo, €
H ₂ SO ₄ (50 % p/w)	2719.4	0.13	353.5
H ₂ O ₂ (30 % p/w)	1477.9	0.40	591.2
Tiourea	164.4	1.00	164.4
Solfato ferrico	184.8	0.30	55.4
Poliammina	19.1	1.00	19.1
Acqua	12084.8	0.0015	18.1
			1201.7€

Tabella 6.31: Consumi chimici e costi per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB

Il costo totale delle sostanze chimiche è di 1201,7 €. Il perossido di idrogeno contribuisce maggiormente, rappresentando quasi il 50% del costo totale delle sostanze chimiche. Per questo motivo, i test di ottimizzazione sono stati condotti per ridurre al minimo il consumo di perossido di idrogeno adottando la sperimentazione fattoriale. Nel processo GDR1, secondo il brevetto, l'incidenza del perossido di idrogeno era ancora più alta. Il grafico a torta mostra il contributo di ciascuna sostanza chimica al costo totale delle sostanze chimiche (figura 6.13).

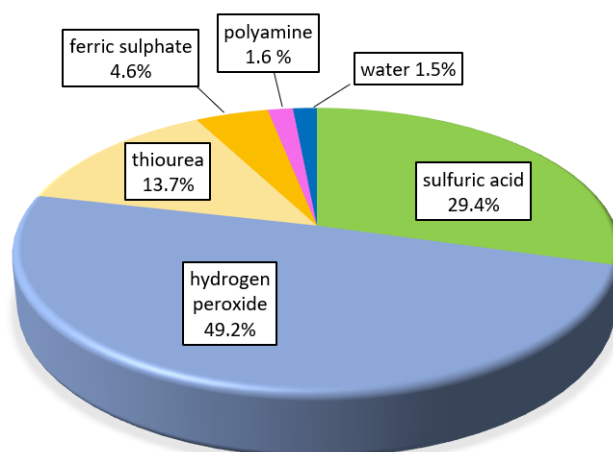


Figura 6.13: Contributo di ciascuna sostanza chimica al costo Totale delle sostanze chimiche.

Per quanto riguarda il consumo energetico, il processo GDR1 per il trattamento delle polveri di PCB può essere sviluppato in un impianto che richiede i seguenti consumi energetici: agitazione per le operazioni di lisciviazione e per la preparazione delle soluzioni, pompe per lo scarico dei reattori chimici e per separare il liquido di lisciviazione dal residuo solido, il forno per ossidare l'acido metastanico che deve essere condotto a 650 °C per 1 ora e il consumo di energia per le posizioni degli elettrodi, 2,1 kWh/kg per il rame e 10 kWh/kg per i metalli preziosi. La tabella 6.32 indica il consumo di energia per ciascuna operazione specifica.

Operazioni	KWh
Agitazione	27
Pompe	32
Forno per la raffinazione dello stagno	123
Elettrolisi Cu (2.1 kWh/kg)	374
Elettrolisi Au-Ag (10 kWh/kg)	1.9
	557.9 kWh

Tabella 6.32: Consumo di energia

I costi operativi, OPEX (costi operativi), oltre al costo delle sostanze chimiche e al costo del consumo di energia, includono anche i costi per lo smaltimento dei prodotti di processo come le acque reflue e i residui solido. Nella tabella 6.33 A è mostrato uno scenario in cui è stato riportato OPEX, e non è considerato il riciclo di soluzioni per nuovi cicli di trattamento. In questo caso, l'impatto significativo è quello del costo dello smaltimento delle acque reflue, che ammonta a quasi il 50 % dei costi operativi totale.

Elemento	Costo €/ton polvere di PCB		
Reagenti	i dettagli sono riportati nella tabella 33		1201.7
Energia consumata	kWh	€/kWh	200.8
	557.9	0.36	
Acque reflue	m3	€/m3	1792.7
	13.79	130	
Solido residuo	kg	€/kg	469.8
	783	0.60	
			3669.7€

Tabella 6.33 A: OPEX per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB senza riciclo di soluzioni esauste.

Per questo scenario, l'OPEX è 3669,7 €/ton di polveri di PCB.

Un nuovo scenario riguarda gli studi sperimentali, in cui l'80 % delle soluzioni utilizzate dalla prima e dalla seconda fase di lisciviazione viene riciclato e quindi per ogni ciclo viene inviato al trattamento solo il 20 % di ciascuna delle due acque reflue. Per questo scenario con il riciclo di soluzioni esauste, OPEX è riportato nella Tabella 43 B. Per il nuovo scenario, l'OPEX è 2231,1 €/ton di polveri di PCB.

Elemento		Costo €/ton polvere di PCB	
Reagenti	i dettagli sono riportati nella tabella 6.27		1201.7
Energia consumata	kWh	€/kWh	200.8
	557.9	0.36	
Acque reflue	m3	€/m3	358.8
	2.76	130	
Solido residuo	kg	€/kg	469.8
	783	0.60	
			2231.1€

Tabella 6.33 B: OPEX per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB con il 90% di riciclo di soluzioni esauste.

Per quanto riguarda i ricavi è stato considerato, il prezzo attuale dei metalli e dei sali. In ogni caso, questa fase è critica perché dipende totalmente dalla purezza ottenibile. Le purità devono essere confermate e determinate nuovamente dopo lo scale-up del processo. Inoltre, il prezzo dei sali può generalmente dipendere anche da accordi stipulati con società specifiche che li utilizzano. La tabella 44 indica i ricavi per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB.

Prodotti	Produzione	Prezzo di vendita	Ricavi, €
Ossido di stagno	11.24 kg	12.9 €/kg	145.0
Rame	178.3 kg	7.5 €/kg	1337.3
Oro	54.81 g	58 €/g	3179.0

Cloruro d'argento	178.5 g	0.48 €/g	85.7
			4747.0€

Tabella 6.34: Entrate derivanti dal trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB

Sulla base di queste considerazioni, i ricavi del processo sono 4747 €/ton. Pertanto, sottraendo OPEX, si ha un utile di 2215,9 €/ton. Per un'analisi economica più dettagliata, test pilota ci permetteranno di stimare i ricavi in un certo modo e di definire il margine di profitto dal processo GDR1 su questo materiale. Inoltre, definendo una capacità di un potenziale impianto industriale, si possono calcolare gli CAPEX, così come gli indicatori di performance economica del processo come gli utili al lordo di interessi, imposte, ammortamenti, tempi di recupero e ritorno sull'investimento.

6.6.2 Componenti (GR2)

Di seguito viene presentato un bilancio di massa completo per la miscela di componenti. Il bilancio di massa è stato eseguito sulla base della prova di lisciviazione di ottimizzazione di cui alla sezione 5.2, considerando l'analisi chimica della miscela di componenti (POLLINI) e le soluzioni di lisciviazione e i risultati di recupero (tabella 6.22, tabella 6.23 e tabella 6.25). La tabella 6.35 mostra il bilancio di massa per l'intero processo e la distribuzione degli elementi in tutte le uscite. Va notato, il bilancio di massa per Sn e Zn è in qualche modo diverso, perché alcune quantità di Sn e Zn vengono aggiunti nel recupero Cu e due fasi di recupero Sn, rispettivamente. Pertanto, le percentuali di recupero per Sn sono considerate rispetto al valore iniziale di Sn nei rifiuti elettronici, fino alla fase di recupero di Cu, e quindi è stato calcolato rispetto al valore aggiunto di Sn, durante e dopo la fase di recupero di Cu. Di conseguenza, lo stesso metodo di calcolo è stato applicato per Zn. Pertanto, le percentuali di recupero di Zn sono considerate rispetto al contenuto iniziale di Zn fino alle fasi di recupero di Sn, e successivamente è stato calcolato in base al valore aggiunto di Zn nelle fasi di recupero di Sn. Pertanto, considerando questo aspetto per quanto riguarda i valori aggiunti di Sn e Zn, e considerando i rimanenti valori di Sn e Zn rispetto ai valori iniziali di e-waste, la massa Totale in soluzione finale è calcolata in base al trattamento di 1000 kg di e-waste, che è presentato nella Tabella 6.36 (somma dei valori aggiunti di Sn e Zn e rimasti valori in soluzione). Secondo i calcoli del bilancio di massa e i valori in ingresso, si stima che il volume finale della soluzione sia

di circa 8667 litri. Quindi, i valori di massa nella tabella 6.36 dovrebbero essere considerati in questo volume.

Rendimento di recupero di ogni elemento in ciascun flusso rispetto al valore iniziale nei rifiuti elettronici (%)										
Test No.4:	Elementi	Au recuperato con 2 fasi di lisciviazione	Residuo Solido finale	Fase di recupero Au (Au concentrato)	Fase di recupero Ag (Ag concentrato)	Fase di recupero Cu (Cu concentrato)	1° fase di repure Sn (Sn concentrato)	2° fase di repure Sn (Sn concentrato)	Soluzione finale	Valore totale (%)
Soluzione di lisciviazione ottimizzata di componenti misti (POLLINI)	Ag	3.2	23.7	2.4	0	63.6	5	3.7	0	101.6
	Au	23.7	52.6	15.3	3.5	4.6	0.8	0.2	0	100.7
	Pd	1.3	39.2	6.1	1.7	49.9	2	0	0	100.2
	Cu	0.6	40.7	3.1	3.7	49	2.1	3	0	102.2
	Sn	0	7.9	0	3.4	11.8*	38.4*	37.6*	88.7**	100
	Fe	0.8	59.3	0	0	1.6	0.6	3	34.7	100
	Ni	0.2	44.2	3.6	3.7	1.6	4	4.7	38	100
	Zn	1	43.1	37.8	0	3.6	0.2*	0*	14.5**	100
	Cr	0.7	58.5	0	0	1.2	0.2	3.8	35.6	100
	Pb	0	80.4	9.3	0	0	0	0	10.3	100
Ti	0.1	92.5	2.5	0.4	0.1	0.1	0.2	0.4	3.8	100

Tabella 6.35: Bilancio di massa per l'intero processo per l'ottimizzazione del test di lisciviazione dei componenti misti (POLLINI).

* Rispetto al valore aggiunto di Sn (o Zn)

** rispetto al valore iniziale nei rifiuti elettronici

Ag (kg)	Au (kg)	Pd (kg)	Cu (kg)	Sn (kg)	Fe (kg)	Ni (kg)	Zn (kg)	Cr (kg)	Pb (kg)	Ti (kg)
0	0	0	0	50.21	2.20	12.87	299.90	0.48	0.006	0.37

Tabella 6.36: Massa Totale degli elementi nella soluzione finale, prima del ricircolo alla nuova fase di lisciviazione.

L'analisi chimica dei solidi recuperati dopo ogni fase è stata effettuata mediante attacco chimico e facendo bilancio di massa. I risultati sono presentati nella tabella 6.37. Per i concentrati Ag e Au, la composizione chimica calcolata sulla base di un bilancio di massa in soluzione, prima e dopo il processo di recupero, a causa del valore molto basso dei solidi recuperati. Come si può vedere, le percentuali di oro e argento sono molto basse in Ag e Au e il rame è l'elemento dominante nella composizione (Tabella 6.37).

	Wt. %										
	Ag	Au	Pd	Cu	Sn	Fe	Ni	Zn	Cr	Pb	Ti
Concentrazione Au (tra 1° e 2° leaching)	1.09	2.20	0.03	90.12	0	1.83	2.92	1.17	0.37	0	0.27
Concentrazione Au (dopo 2° leaching)	0.15	0.26	0.03	81.36	0	0	8.61	7.91	0	0.04	1.64
concentrazione Ag	0	0.05	0.01	86.70	5.24	0	7.77	0	0	0	0.23
concentrazione Cu	0.37	0.01	0.01	84.48	14.68	0.05	0.27	0.11	0.01	0	0
concentrazione 1° Sn	0.06	0	0	10.40	79.60	0.05	1.77	0.76	0	0	0.2
concentrazione 2° Sn	0	0	0	0.02	87.64	0.03	0.40	0.92	0.01	0	0.01

Tabella 6.37: Composizione chimica dei solidi dopo le fasi di recupero selettivo.

Considerando 1 tonnellata di rifiuti elettronici e con una densità di polpa del 15 % in peso. /v, i reagenti richiesti possono essere stimati come tabella 6.38, considerando i risultati di laboratorio. Il bilancio di massa per i flussi in entrata e in uscita viene calcolato in base al processo, con due fasi di lisciviazione e la composizione di alcune sostanze chimiche. Oltre che nel solido, una parte degli elementi è rimasta nella soluzione finale, i cui valori totali sono stati calcolati sulla base dei dati della tabella 6.36 e rappresentato nella tabella 6.38. Pertanto, la soluzione finale dovrebbe essere trattata adeguatamente per rimuovere questi elementi, prima di riutilizzarli per la lisciviazione o lo smaltimento. Si può vedere, c'è una differenza del 2% (235,43 kg) tra la massa totale in ingresso e la massa totale in uscita, che è probabilmente, a causa dell'errore nei calcoli e nell'analisi.

Secondo la tabella 6.38 è possibile stimare il costo delle sostanze chimiche utilizzate per il trattamento di 1 tonnellata di rifiuti elettronici. I risultati sono riportati nella tabella 6.39.

Input, kg		Output, kg	
Solido	1000	1° Au concentrato	2.64
Acqua	2666	2° Au concentrato	13.76
HCl (37%)	2400	Ag concentrato	15.45
H ₂ O ₂	1480	Cu concentrato	187.54
C ₂ H ₄ O ₂	700	1° Sn concentrato	89.84
Acqua di lavaggio dopo recupero Au	2000	2° Sn concentrato	98.87
Sn (polvere)	230	Solido residuo finale	526.88
Zn (polvere)	300	Soluzione finale	9246
		Elementi rimanenti	359.59
		soluzione finale	
Totale input	10776	Totale output	10540.57
		Errore sperimentale (%)	2.2

Tabella 6.38: bilanci di massa per il trattamento di 1 tonnellata di componenti misti (POLLINI).

Reagenti	Quantità, kg	Costi per unità, €/kg	Costi, €
Acqua	2666	0.0015	4
HCl (37%)	2400	0.18	432
H ₂ O ₂ (30%)	1480	0.35	518
C ₂ H ₄ O ₂ (99%)	700	0.4	280

Sn powder	230	1.5	345
Zn Powder	300	2	600
Totale			2179€

Tabella 6.39: Consumi chimici e costi per il trattamento di 1 tonnellata di rifiuti elettronici.

Il costo Totale delle sostanze chimiche per il trattamento di 1 tonnellata di rifiuti elettronici è di 2179 €. Il grafico a torta mostra il contributo di ciascuna sostanza chimica al costo totale delle sostanze chimiche (figura 6.14). Come si può vedere, circa il 56% del costo totale appartiene ai reagenti di lisciviazione e il restante 44% appartiene alle polveri metalliche di Zn e Sn utilizzate per la cementazione. È ovvio che il costo totale dei reagenti chimici può essere ridotto significativamente facendo circolare la soluzione nei nuovi cicli di lisciviazione.

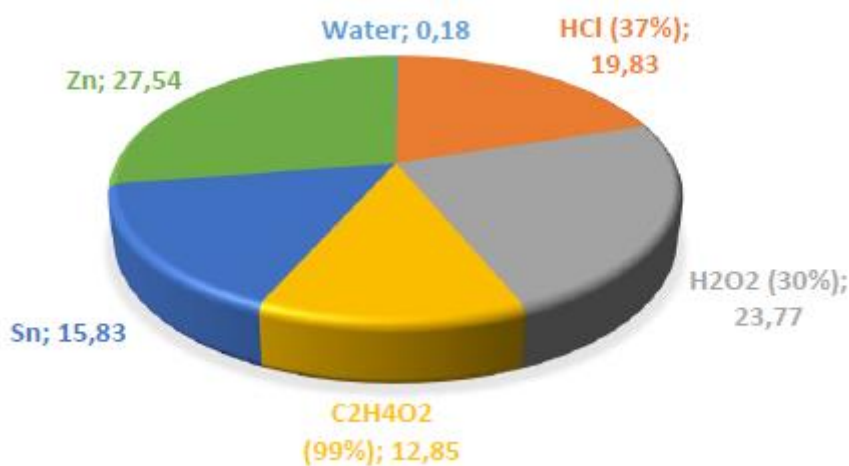


Figura 6.14: Contributo di ciascuna sostanza chimica al costo Totale delle sostanze chimiche.

Considerando i prodotti impuri ottenuti in diverse fasi di recupero selettivo dei metalli non è possibile calcolare i ricavi in questa fase. Quindi, alcune ottimizzazioni graffette dovrebbero essere prese al fine di aumentare il recupero di metalli e la purezza dei prodotti finali. Alcuni suggerimenti sono i seguenti:

- a. Aumentare l'efficienza di lisciviazione in due fasi

- b. Diminuzione della concentrazione di metalli base nella soluzione per aumentare la purezza dei prodotti finali (mediante una fase preliminare di lisciviazione dei metalli di base)
- c. aumentare la percentuale di recupero dei metalli nelle fasi di precipitazione selettiva

Al fine di raggiungere questi obiettivi, alcuni problemi critici incontrati durante il processo Gold-Rec 2 dovrebbero essere affrontati:

- a. I processi di recupero selettivo per l'oro e l'argento devono essere eseguiti in una sequenza rapida per prevenire la formazione di complessi che impediscono la precipitazione dell'argento come AgCl.
- b. La filtrazione dei precipitati d'argento deve essere effettuata con un filtro in grado di trattenere anche le particelle AgCl dell'ordine di pochi nanometri.
- c. La quantità di stagno utilizzata per la precipitazione del rame (80% della quantità stechiometrica) sembra essere eccessiva e crea un problema di purezza e difficoltà a recuperare lo stagno nell'operazione successiva a causa dell'aumento della concentrazione nella soluzione.
- d. La quantità di zinco utilizzata (70% in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica) non è sufficiente per recuperare efficacemente lo stagno in soluzione con un unico passaggio e sono state effettuate due fasi di recupero di Sn, che deve essere ottimizzato per ridurre la quantità di Zn nella soluzione e ridurre il consumo di zinco.

Quindi, aumentando il recupero dei metalli e la purezza dei prodotti finali, sarebbe possibile determinare i ricavi per ogni prodotto e fare un calcolo economico adeguato.

6.7 CONCLUSIONI

In questo studio, vari cruscotti forniti dai partner (POLLINI e SEAT) sono stati considerati per gli esperimenti di riciclo su scala di laboratorio. Ogni cruscotto è stato smontato per ottenere PCB rilevanti. Secondo le diverse composizioni chimiche dei vari componenti nelle schede elettriche, alcuni componenti ritenuti avere più contenuto di metalli preziosi sono stati staccati dalle schede per essere trattati con il processo brevettato GOLD-REC 2 (GDR2), alcuni componenti sono stati rimossi perché inibiscono i rendimenti dissoluzione dei metalli e non possono essere riciclati da processi idrometallurgici, e le principali schede elettroniche con componenti rimanenti sono stati

polverizzati ad una dimensione delle particelle di 2 mm e trattati con l'altro processo brevettato ORO-REC 1 (GDR1).

Di seguito sono riportati alcuni commenti riguardanti il processo di riciclo GDR1 per le polveri da PCB:

- a. Le polveri di PCB, ottenute dopo la rimozione di alcuni componenti e la polverizzazione, costituiscono circa il 70% in peso. del peso iniziale dei PCB.
- b. La caratterizzazione delle polveri per quanto riguarda i metalli che contribuiscono ai valori economici intrinseci si basa sui diversi modelli SEAT:
 - LEON II: Au 81,5 g/t, Ag 297,9 g/t, Pd 23,3 g/t, Cu 20,9 %, Sn 1,01 %
 - LEON III: Au 14.2 g/t, Ag 535.0 g/t, Pd 33.6 g/t, Cu 25.6 %, Sn 0.65 %
 - IBIZA IV: Au 94.2 g/t, Ag 273.3 g/t, Pd 27.5 g/t, Cu 19.1 %, Sn 1.01 %
- c. Rispetto al brevetto GDR1, il processo è stato ottimizzato attraverso la sperimentazione fattoriale per massimizzare i rendimenti dei metalli e ridurre il consumo di perossido di idrogeno, che è la voce di costo principale per le sostanze chimiche. I risultati ottenuti hanno dimostrato che la lisciviazione dei metalli di base deve essere effettuata in tre fasi, una in più rispetto al brevetto, ma con un minore consumo di perossido di idrogeno. Di seguito è riportata la concentrazione di sostanze chimiche utilizzate per ogni fase di lisciviazione dei metalli base e l'estrazione dei metalli produce:
 - Primo, secondo e terzo passo: H₂O₂ (30% p/w) 10% v/v, H₂SO₄ 1,8 mol/L.
 - Rese estrattive: Au 70%, Ag 89%, Cu 95%, Sn 96%.
- d. Sono stati effettuati altri studi di ottimizzazione del processo per ridurre la produzione di acque reflue secondo un approccio MLD:
 - Le tre fasi della lisciviazione dei metalli di base sono state ottimizzate da un flusso controcorrente che ha permesso di ridurre ulteriormente il consumo chimico e la produzione di acque reflue. Infatti, sulla base di questo scenario, l'acido solforico e il perossido di idrogeno vengono aggiunti solo nella terza fase della lisciviazione dei

metalli di base, mentre negli altri due viene aggiunto solo il 50 % di perossido di idrogeno.

- Sia le acque reflue 1, generate dalla lisciviazione dei metalli base, sia le acque reflue 2, generate dalla lisciviazione dei metalli preziosi, sono riciclate all'80% v/v per il trattamento del ciclo successivo. Questo è stato possibile perché una rigenerazione parziale della tiourea si verifica durante l'elettrodeposizione oro-argento e l'aumento dell'acidità libera durante l'elettrodeposizione di rame.

e. GDR1 modificato/ ottimizzato processo idrometallurgico ha permesso di ottenere le seguenti uscite:

- Il residuo Solido (78% in peso. rispetto all'input) è costituito principalmente da fibra di vetro e plastica. Per quanto riguarda i metalli, l'alluminio è il più presente al 2,57% in peso. e il rame all'1,07% in peso.
- Le acque reflue 1 sono una soluzione di acido solforico con il rame come impurità principale; è stato definito un trattamento delle acque reflue per recuperare il rame e neutralizzare la soluzione ottenendo fanghi di metalli come idrossidi e acqua che, dopo la valutazione della concentrazione di solfati, potrebbe anche essere riutilizzato.
- Le acque reflue 2 sono una soluzione acida debole ricca di tiourea e ferro. Il trattamento chimico di ossidazione mediante processo Fenton può essere applicato per ottenere un fango composto principalmente da solfato ferroso e acqua, di cui è necessario controllarne la qualità per comprenderne il riutilizzo.
- Ossido di stagno al 97,4% di purezza. L'impurità principale è il rame, sono anche rilevate tracce di zinco, alluminio, nichel e poliammina.
- Rame al 98,7% di purezza. Le impurità sono Fe 0,55%, Ni 0,37%, Zn 0,32%, Al 0,22%.
- Miscela oro-argento che può essere selettivamente separata dopo la lisciviazione dell'acido nitrico. L'oro rimane come residuo Solido e l'argento viene disciolto e poi recuperato come cloruri aggiungendo cloruro di sodio o acido cloridrico.

f. I bilanci di massa e di energia sono descritti e consentono di valutare la sostenibilità economica del processo ottimizzato. L'analisi economica preliminare è stata condotta per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB.

- I costi chimici sono 1201,7 €/ton.

- L'OPEX, compresi anche i consumi energetici e la gestione delle acque reflue/dei Solidi, è pari a 2231,1 €/ton.
 - I ricavi sono 4747,0 €/ton, questo valore è strettamente correlato alla purezza dell'output. Un valore più certo può essere ottenuto da test su scala pilota.
 - L'utile derivante dall'adozione del processo GDR1 modificato/ottimizzato per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB è di 2215,9 €/ton.
- g. L'efficienza del processo GDR1 è strettamente legata al contenuto di metalli, composti organici, carbone attivo e al tipo di macinazione. Quindi, in base a ciascun materiale specifico utilizzato come input per il processo, sono sempre necessari test per valutare le rese di estrazione del metallo.

Di seguito sono riportati alcuni commenti riguardanti il processo di riciclo GDR2 per alcuni componenti specifici della scheda:

- a. Ci sono diversi componenti in ogni cruscotto con vari contenuti di metalli di base e metalli preziosi. Questi componenti sono stati sottoposti a dissoluzione chimica in due fasi di lisciviazione, secondo il processo GDR2. I risultati hanno dimostrato che in alcuni casi il recupero dei metalli non è soddisfacente, il che richiede ulteriori studi per migliorare l'efficienza della lisciviazione.
- b. Diversi componenti in vari cruscotti sono in qualche modo simili e possono essere classificati come di seguito:
 - 1. Connettori grandi (di colore nero o blu)
 - 2. Connettori per display
 - 3. PCB di piccole dimensioni
 - 4. Fili dorati (piccoli e grandi)
 - 5. Perni LCD
 - 6. CPU
- c. Si possono prendere in considerazione due scenari per il recupero selettivo dei metalli di interesse: in primo luogo con la possibilità di ricircolo della soluzione dopo la precipitazione dei metalli, per l'utilizzo in una nuova lisciviazione, e in secondo luogo, con lo smaltimento della soluzione finale in cui, soluzione finale viene inviato alla fase di trattamento delle acque reflue. I diagrammi di flusso pertinenti sono stati presentati nel testo.

- d. Sulla base di test di laboratorio si stima che più della metà del rifiuto iniziale è rimasto alla fine della lisciviazione come residuo solido, che dovrebbe poi essere trattato correttamente.
- e. Dopo le fasi di lisciviazione sono stati effettuati esperimenti di recupero selettivo. In questi esperimenti Au e Ag sono stati recuperati aggiungendo acido ascorbico come agente riducente, e diminuendo la temperatura. Rame e stagno sono stati recuperati con il metodo di cementazione utilizzando rispettivamente polvere Sn e Zn.
- f. L'efficienza di recupero per le diverse fasi di precipitazione dei metalli non era soddisfacente nel recupero selettivo dei metalli preziosi, ma quasi tutte le concentrazioni restanti di Au, Ag e Pd sono precipitate nelle fasi di cementazione successive. Quindi, queste fasi di recupero selettivo dei metalli devono essere modificate.
- g. I calcoli economici hanno dimostrato che il costo delle sostanze chimiche consumate per il trattamento di 1 tonnellata di componenti in un solo ciclo di processo (senza ricircolo) è di circa 2179 €, che possono essere ridotti in modo significativo dal ricircolo della soluzione nei nuovi cicli di lisciviazione.

Pertanto, i prossimi passi sono legati alla modifica e ottimizzazione delle fasi di lisciviazione e recupero selettivo dei metalli, al fine di aumentare il recupero dei metalli e la purezza dei prodotti finali. Un altro punto cruciale è la corretta gestione del residuo solido finale che, come detto, è più della metà del rifiuto iniziale, e la possibilità di effettuare il trattamento delle acque reflue in ogni ciclo del processo. Infine, è possibile effettuare calcoli economici e analisi di mercato corretti, considerando questi aspetti, per proporre le dimensioni adeguate di un potenziale impianto industriale per il trattamento di questo tipo di rifiuti.

CAPITOLO 7- schede flessibili

7.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CIRCUITI STAMPATI

Sono stati sottoposti al trattamento idrometallurgico due circuiti stampati flessibili, (Temoformed ed IME) del centro di ricerca olandese TNO Holst Center. In entrambi i circuiti stampati l'argento è collocato sulla parte superficiale del substrato polimerico e quindi direttamente esposto all'azione degli acidi.

7.1.1 Caratterizzazione campione 1

Il primo campione è costituito da un circuito stampato flessibile prodotto per termoformatura, in cui l'argento si trova infatti all'interno dell'inchiostro bianco stampato sul substrato in policarbonato.

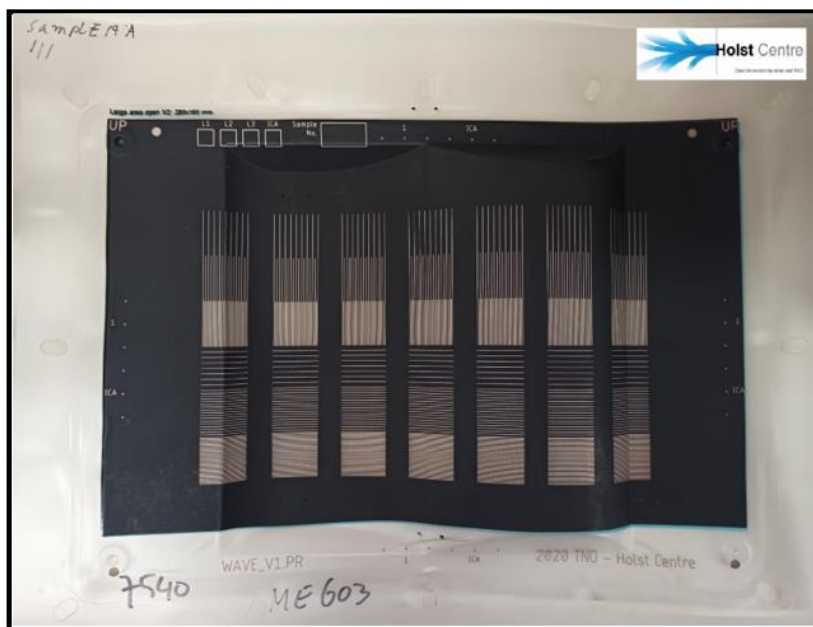


Figura 7.1 - circuito stampato flessibile proveniente dal TNO Holst Center.

Il circuito stampato è stato caratterizzato con analisi qualitative all'XRF e analisi FT-IR, effettuate sui punti riportati in figura 7.2. È stata effettuata anche una caratterizzazione quantitativa tramite l'ICP-OES.

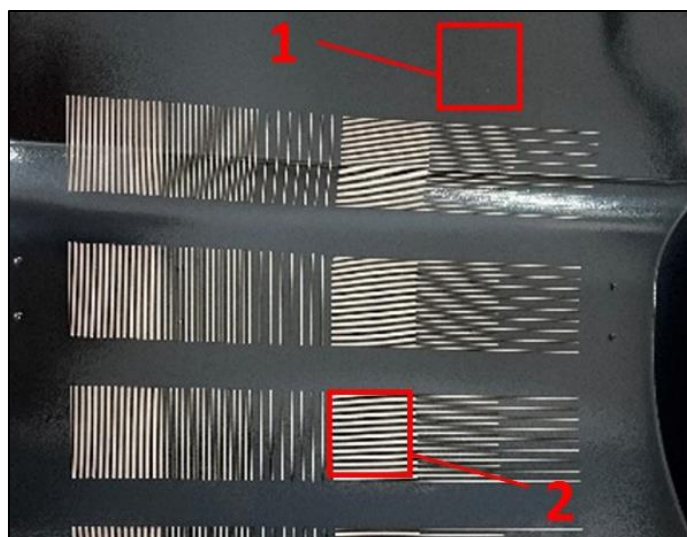


Figura 7.2 - Mappa delle aree in cui sono state effettuate le analisi.

In tabella si riportano i risultati dell'analisi XRF svolta sull'area 1.

Elemento	Concentrazione in peso, %
Magnesio	< 0.10 %
Alluminio	< 0.10 %
Silicio	0.51%
Fosforo	< 0.10 %
Zolfo	0.36 %
Cloro	< 0.10 %
Potassio	< 0.10 %
Calcio	< 0.10 %
Titanio	< 0.10 %
Vanadio	< 0.10 %
Cromo	< 0.10 %
Manganese	0.64 %
Ferro	0.93 %
Cobalto	< 0.10 %

Elemento	Concentrazione in peso, %
Zirconio	< 0.10 %
Niobio	< 0.10 %
Molibdeno	< 0.10 %
Argento	< 0.10 %
Cadmio	< 0.10 %
Stagno	< 0.10 %
Antimonio	< 0.10 %
Tellurio	< 0.10 %
Iodio	< 0.10 %
Cesio	< 0.10 %
Bario	< 0.10 %
Lantanio	< 0.10 %
Cerio	< 0.10 %
Praseodimio	< 0.10 %

Nichel	< 0.10 %
Rame	< 0.10 %
Zinco	< 0.10 %
Gallio	< 0.10 %
Germanio	< 0.10 %
Arsenico	< 0.10 %
Selenio	< 0.10 %
Bromo	< 0.10 %
Rubidio	< 0.10 %
Stronzio	< 0.10 %
Ittrio	< 0.10 %

Neodimio	< 0.10 %
Afnio	< 0.10 %
Tantalio	< 0.10 %
Tungsteno	< 0.10 %
Mercurio	< 0.10 %
Tallio	< 0.10 %
Piombo	< 0.10 %
Bismuto	< 0.10 %
Torio	< 0.10 %
Uranio	< 0.10 %

Tabella 7.1 – caratterizzazione del campione 1 all' XRF area 1.

In tabella si riportano i risultati dell'analisi XRF svolta sull'area 2.

Elemento	Concentrazione in peso, %
Magnesio	< 0.10 %
Alluminio	< 0.10 %
Silicio	0.27 %
Fosforo	< 0.10 %
Zolfo	0.19 %
Cloro	< 0.10 %
Potassio	0.61 %
Calcio	< 0.10 %
Titanio	< 0.10 %
Vanadio	< 0.10 %
Cromo	< 0.10 %
Manganese	0.33 %
Ferro	0.54 %

Elemento	Concentrazione in peso, %
Zirconio	< 0.10 %
Niobio	< 0.10 %
Molibdeno	< 0.10 %
Argento	0.34 %
Cadmio	< 0.10 %
Stagno	< 0.10 %
Antimonio	< 0.10 %
Tellurio	< 0.10 %
Iodio	< 0.10 %
Cesio	< 0.10 %
Bario	< 0.10 %
Lantanio	< 0.10 %
Cerio	< 0.10 %

Cobalto	< 0.10 %
Nichel	< 0.10 %
Rame	< 0.10 %
Zinco	< 0.10 %
Gallio	< 0.10 %
Germanio	< 0.10 %
Arsenico	< 0.10 %
Selenio	< 0.10 %
Bromo	< 0.10 %
Rubidio	< 0.10 %
Stronzio	< 0.10 %
Ittrio	< 0.10 %

Praseodimio	< 0.10 %
Neodimio	< 0.10 %
Afnio	< 0.10 %
Tantalio	< 0.10 %
Tungsteno	< 0.10 %
Mercurio	< 0.10 %
Tallio	< 0.10 %
Piombo	< 0.10 %
Bismuto	< 0.10 %
Torio	< 0.10 %
Uranio	< 0.10 %

Tabella 7.2 – caratterizzazione del campione 1 all' XRF area 2.

Tramite analisi quantitative condotte con l'ICP-OES è stato possibile determinare la concentrazione media di argento nei circuiti stampati flessibili, il cui valore risultata essere pari allo 0,84% in peso.

L'analisi FT-IR condotta sull'area 1 (parte nera in figura 7.2) ha individuato una maggiore corrispondenza con i seguenti composti: polimetilmetacrilato, polimetacrilato, fosfato di calcio, polietilacrilato e polibutilmetacrilato. Questo risultato è dovuto ai diversi additivi polimerici presenti sul circuito. In realtà il substrato polimerico del circuito stampato è costituito da policarbonato (TNO Holst Center).

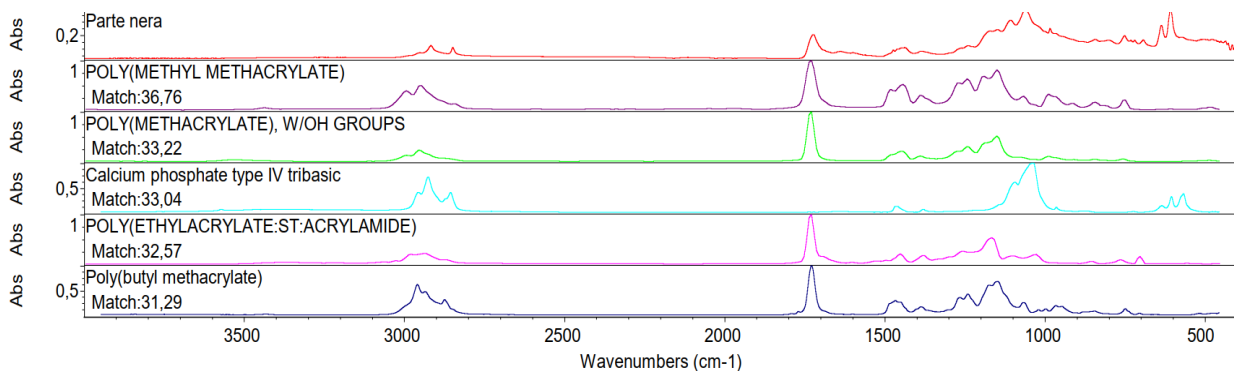


Figura 7.3 - risultati analisi FT-IR svolta sull'area 1.

Nell'area 2 è stata inoltre individuata anche la presenza di resina alchidica, come evidenziato nella figura 7.4.

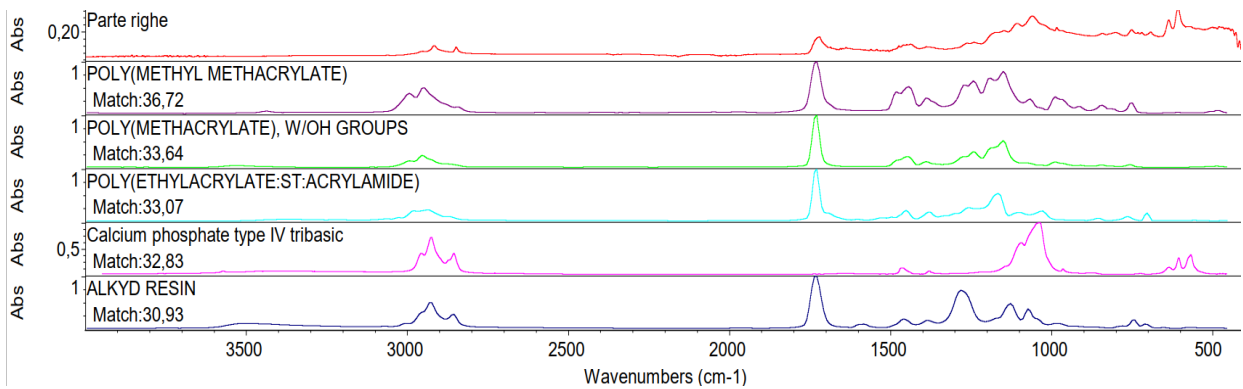


Figura 7.4 - risultati analisi FT-IR svolta sull'area 2.

7.2.2 Caratterizzazione campione 2

Il trattamento idrometallurgico è stato svolto anche su circuiti stampati prodotti tramite la tecnologia dello stampaggio ad iniezione (IME), in cui l'argento contenuto nell'inchiostro si trova nello strato superficiale del materiale e quindi direttamente esposto all'attacco degli acidi.



Figura 7.5 - Circuiti stampati flessibili campione 2.

Anche questi circuiti sono stati caratterizzati tramite un'analisi XRF, effettuata sull'area mostrata in figura 7.6.

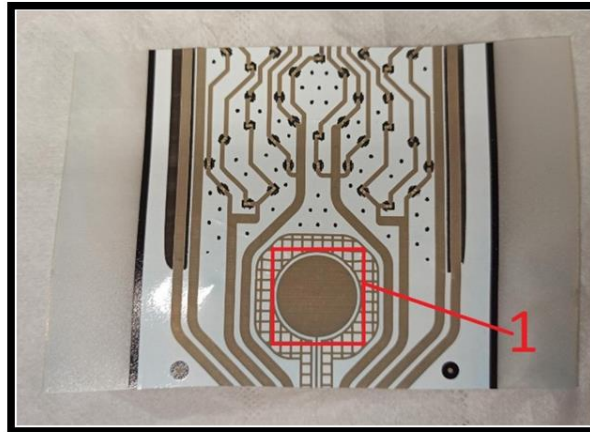


Figura 7.6 - Mappa della zona in cui è stata effettuata l'analisi XRF

I risultati dell'analisi sono riportati in tabella.

Elemento	Concentrazione in peso, %
Magnesio	< 0.10 %
Alluminio	< 0.10 %
Silicio	0.08 %
Fosforo	< 0.10 %
Zolfo	< 0.10 %
Cloro	0.01 %
Potassio	1.16 %
Calcio	< 0.10 %
Titanio	0.27 %
Vanadio	< 0.10 %
Cromo	< 0.10 %
Manganese	< 0.10 %
Ferro	0.06 %
Cobalto	< 0.10 %
Nichel	< 0.10 %
Rame	< 0.10 %
Zinco	< 0.10 %

Elemento	Concentrazione in peso, %
Zirconio	< 0.10 %
Niobio	< 0.10 %
Molibdeno	< 0.10 %
Argento	0.62 %
Cadmio	< 0.10 %
Stagno	< 0.10 %
Antimonio	< 0.10 %
Tellurio	< 0.10 %
Iodio	< 0.10 %
Cesio	< 0.10 %
Bario	< 0.10 %
Lantanio	< 0.10 %
Cerio	< 0.10 %
Praseodimio	< 0.10 %
Neodimio	< 0.10 %
Afnio	< 0.10 %
Tantalio	< 0.10 %

Gallio	< 0.10 %
Germanio	< 0.10 %
Arsenico	< 0.10 %
Selenio	< 0.10 %
Bromo	< 0.10 %
Rubidio	< 0.10 %
Stronzio	< 0.10 %
Ittrio	< 0.10 %

Tungsteno	< 0.10 %
Mercurio	< 0.10 %
Tallio	< 0.10 %
Piombo	< 0.10 %
Bismuto	< 0.10 %
Torio	< 0.10 %
Uranio	< 0.10 %

Tabella 7.3 – caratterizzazione del campione 2 all' XRF area 1.

7.2 PROVE DI LISCIVIAZIONE

7.2.1 Prove di lisciviazione preliminari dell'argento: scenario iniziale

Nello scenario iniziale, il campione 1 è stato trattato con due step di lisciviazione, poiché si è visto che un solo step non porta ad un recupero soddisfacente di argento. I due step sono stati svolti alle stesse condizioni, utilizzando quindi una soluzione “fresca” per il secondo. La soluzione lisciviante più ricca di argento, ovvero quella del I step, è stata sottoposta ad elettrodeposizione per recuperare l'argento disciolto, come schematizzato in figura.

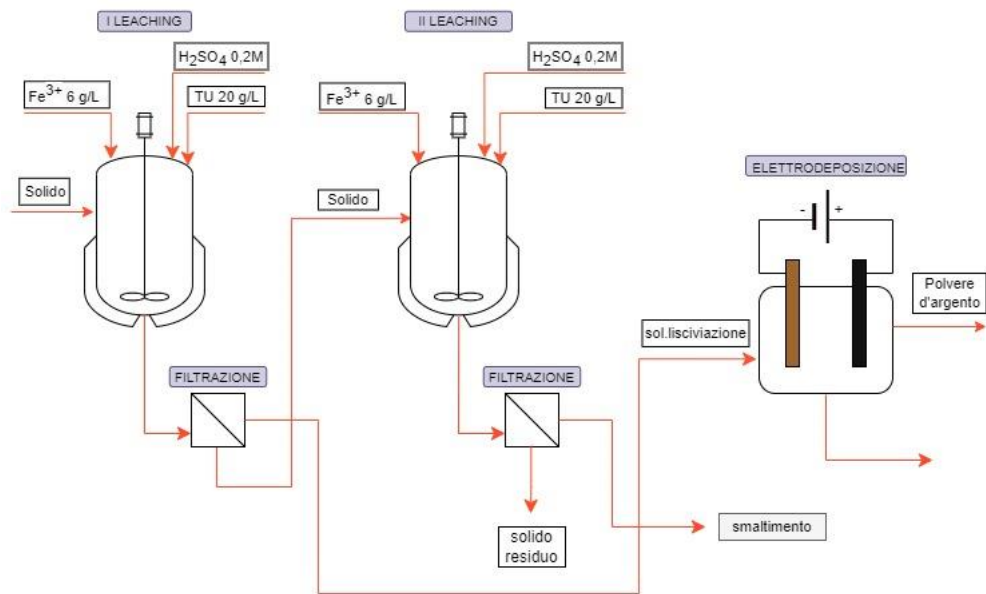


Figura 7.7 - schematizzazione dello scenario iniziale del processo.

Il metodo per la preparazione della soluzione di lisciviazione prevede di aggiungere all'acqua distillata, in ordine cronologico:

- tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ in concentrazione di 20g/l, fino a completo scioglimento (5-10 minuti con un'agitazione di 250 rpm);
- solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in concentrazione di 22.48 g/l, fino a completo scioglimento (5-10 minuti con un'agitazione di 250 rpm);
- acido solforico H_2SO_4 in concentrazione di 0.2 Mol/l, mantenendo l'agitazione a 250 rpm per altri 5-10 minuti;
- Solido da trattare e inizio della prova della durata di un'ora.

La prova si è svolta a temperatura ambiente e senza agitazione. In figura 7.8 si riporta una foto del campione.

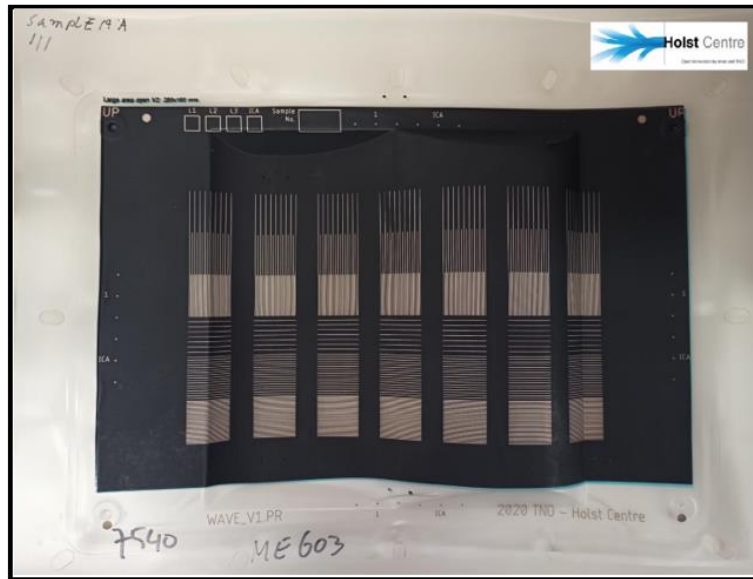


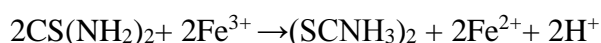
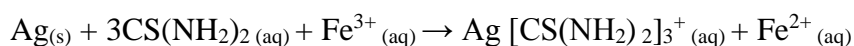
Figura 7.8 - campione 1 prima del trattamento.

Tale circuito stampato, con peso di 21,6 g (% $p/v=5$, in cui v è il volume della soluzione lisciviante), è stato adeguatamente tagliato e posto nella soluzione in modo da favorire l'esposizione dell'argento, come mostrato in figura 7.9.



Figura 7.9 - foto della lisciviazione svolta in laboratorio.

Nella fase di lisciviazione, la tiourea funge da complessante, mentre il Fe^{3+} da ossidante. Tale Combinazione permette di complessare in modo efficace l'argento. Le reazioni che avvengono sono le seguenti:



L'acido solforico viene aggiunto per mantenere il pH intorno al valore di 1 e garantire una maggiore dissoluzione del solfato ferrico. Le concentrazioni di reagenti utilizzate nei due step sono le seguenti:

- tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 20 g/L;
- solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 22,46 g/L;
- acido solforico H_2SO_4 0,2 M.

La prova ha dato i seguenti risultati:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	421	218,3	71,4	71,4	91,9
II step	421	60,4	19,8	91,2	25,4
attacco	100	113,7	-	-	11,4

Tabella 7.4 – Rese di argento per i due step di lisciviazione.

I risultati ottenuti mostrano che è possibile ottenere una resa cumulativa elevata, pari al 91,4 %.

La soluzione lisciviante proveniente dal I step è stata sottoposta ad un'elettrodeposizione di due ore, mantenendo un'agitazione costante di 150 rpm ed un voltaggio di 1,2 V. Quest'ultimo consente di ottenere una densità di corrente di circa 50 A/m², valore ottimale per la deposizione dell'argento ricavato da analisi di letteratura. Per l'elettrodeposizione sono stati utilizzati due elettrodi cilindrici: l'anodo in grafite, il catodo in rame. L'utilizzo del rame permette di recuperare direttamente la polvere d'argento nella forma metallica ed evitare una successiva fase di raffinazione termica che

sarebbe necessaria se venisse recuperato un ossido di argento. I due elettrodi sono stati immersi nella soluzione con volume di 90 mL, come mostrato in figura 7.10.



Figura 7.10 - foto dell'elettrodeposizione svolta in laboratorio.

Durante la prova, come mostrato in figura 7.11, si osserva la deposizione dell'argento sul catodo.

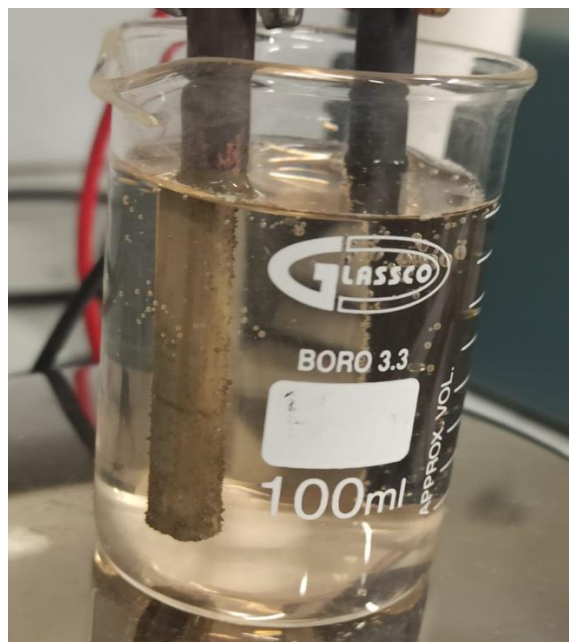
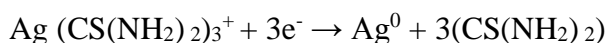


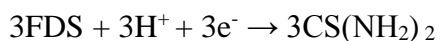
Figura 7.11 - focus sul catodo durante l'elettrodeposizione.

L'immersione degli elettrodi nella prova è stata di $12,05 \text{ cm}^2$, mentre la densità di corrente media è risultata pari a $66,9 \text{ A/m}^2$.

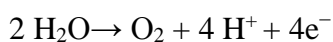
Al catodo avviene la seguente reazione:



Inoltre, il disolfuro di formamidina si riduce a tiourea secondo la seguente reazione:



All'anodo avviene la reazione di decomposizione dell'acqua:



In tabella 7.5 si riporta l'andamento della corrente nel tempo, il corrispondente recupero di argento, la carica elettrica imputabile al metallo, l'efficienza di corrente e i valori del consumo energetico per kg di argento.

tempo, h	corrente, mA	conc. Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	50,0	124,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	67,0	94,5	23,8	105,3	2,4	2,2	126,4	26,5
1,0	60,0	61,9	50,0	243,6	4,9	2,1	292,3	14,6
1,5	94,0	21,9	82,0	400,9	8,2	2,0	481,1	9,7
2,0	98,0	12,9	89,1	568,8	8,9	1,6	682,6	9,5

Tabella 7.5 - Elaborazione dati dell'elettrodeposizione.

In particolare, in tabella il valore della carica totale passata durante il processo elettrochimico è calcolato tramite la seguente formula, in cui i è la corrente elettrica (A) e t il tempo (s).

$$Q = i \cdot t$$

La carica elettrica che porta alla formazione dell'argento è stata invece calcolata tramite la seconda legge di Faraday:

$$Q_{Ag} = m \cdot e \cdot F$$

Nella formula m corrisponde al numero di moli, e è il numero di elettroni coinvolti nella reazione all'elettrodo (in questo caso pari ad uno) e F è la costante di Faraday pari a 96485 C/mol.

A questo punto, l'efficienza di corrente φ del processo elettrochimico viene calcolata come rapporto tra la carica elettrica Q_{Ag} e la carica totale passata durante il processo.

Il consumo energetico specifico (kWh/ kg) si riferisce all'energia elettrica consumata per massa di prodotto ed è dato dalla formula:

$$Es = \frac{-e \cdot F \cdot E}{\varphi \cdot M}$$

dove e è il numero di elettroni, F è la costante di Faraday, E è la tensione della cella (V), φ è l'efficienza della corrente (%), e M è la massa del prodotto (kg) [35].

Dai risultati ottenuti, si evince che in due ore è possibile ottenere un recupero di argento quasi del 90%, a fronte di un consumo energetico di 9,5 kWh/kg. Nel grafico sottostante si può vedere l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente. È stato possibile ricostruire i due andamenti facendo dei prelievi dalla soluzione sottoposta ad elettrodeposizione ogni 30 min e segnando il valore della corrente ad ogni prelievo.

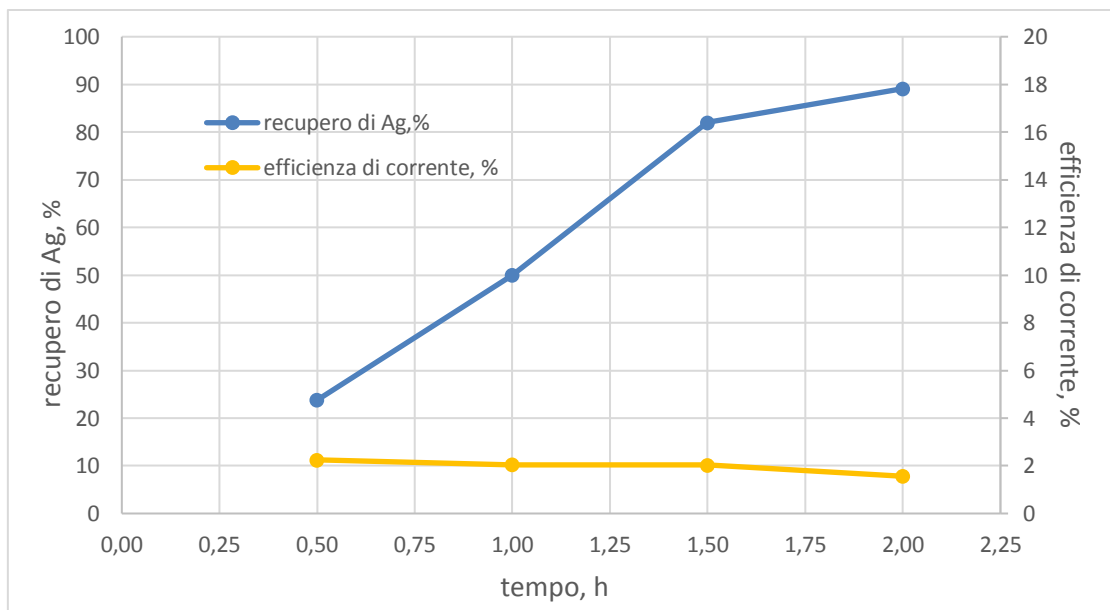


Figura 7.12 - Andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo nello scenario iniziale.

La polvere di argento depositata sul catodo si presenta come in foto (figura 7.13).



Figura 7.13 - catodo ricoperto di argento.

La polvere viene recuperata manualmente e poi solubilizzata tramite attacco con acido nitrico. Sono state condotte sulla soluzione ottenuta analisi quantitative all'ICP, tramite cui è stato possibile determinare la purezza dell'argento, pari al 47,32%. È stata rilevata la presenza di impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 4,67% e 7,07%. Il rame, in particolare, deriva dall'eccessivo raschiamento del catodo su cui l'argento si deposita. Il resto è costituito prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

Sulla polvere è stata condotta anche l'analisi XRD, riportata in figura 7.14, in cui il picco di diffrazione conferma che si tratta di argento metallico.

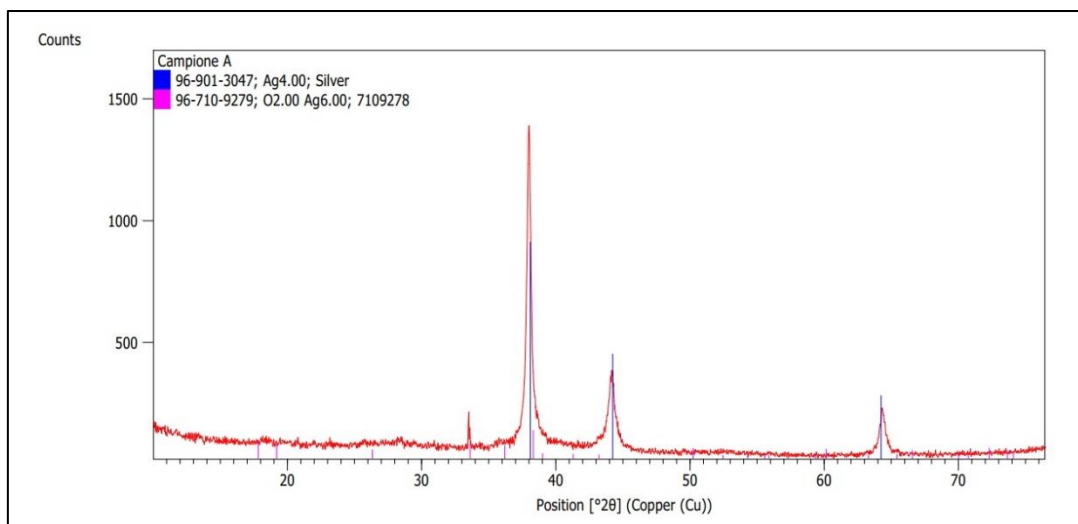


Figura 7.14 - analisi XRD condotta sulla polvere di Ag.

7.2.2 Prove di dissoluzione dell'argento: effetto dell'ossidante sul secondo step di lisciviazione

Con lo scopo di ridurre il consumo dei reagenti e la produzione delle acque reflue è stata valutata la possibilità di utilizzare la soluzione di lisciviazione del primo step per effettuare un secondo step allo stesso Solido. Quindi, lo scenario iniziale è stato variato studiando un processo in cui il Solido viene sottoposto ad un primo step di lisciviazione e la soluzione residua, dopo filtrazione, viene riutilizzata in un secondo step con un opportuno reintegro di reagenti, come mostrato in figura 7.15. Viene effettuata poi un'ulteriore filtrazione per separare il Solido, mentre la soluzione viene sottoposta ad elettrodeposizione per consentire la deposizione dell'argento sul catodo. Per il secondo step viene effettuato un reintegro dei reagenti: la tiourea è stata aggiunta in base alla concentrazione titolata, l'acido solforico in base al pH mentre la concentrazione di Fe^{3+} per il secondo step è stata studiata nel range 0–6 g/L in modo da individuare le condizioni ottimali.

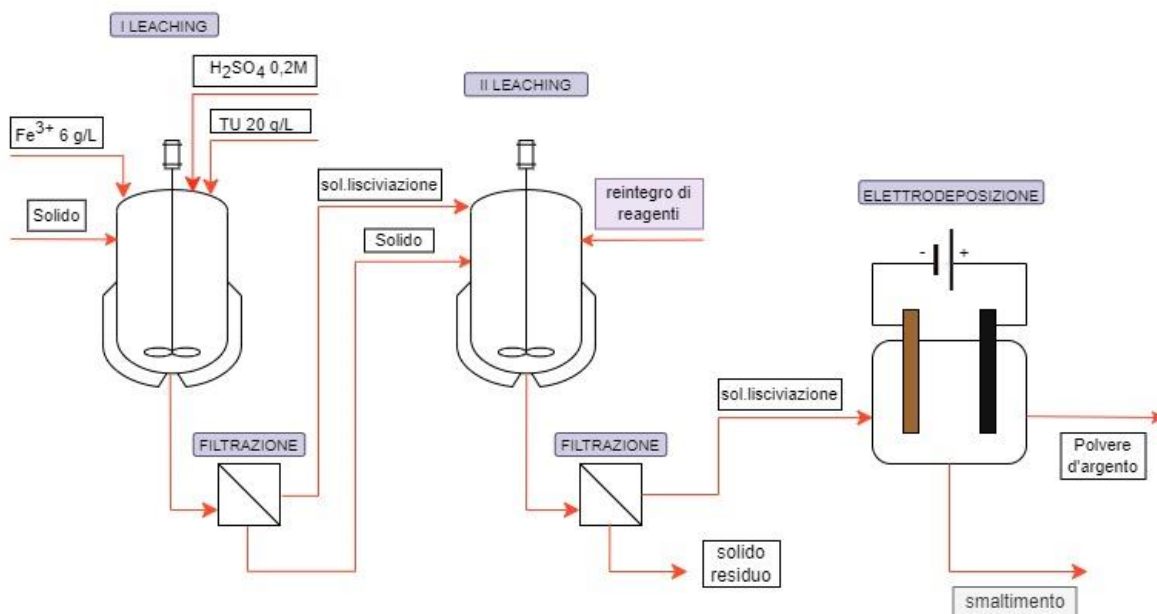


Figura 7.15- schematizzazione del processo con reintegro di reagenti.

Sono state effettuate, quindi, tre prove su metà circuito flessibile per valutare l'effetto che ha la concentrazione di ossidante sul secondo step di lisciviazione, trattando rispettivamente un Solido di 9,14, 9,03 e 9,07 g e mantenendo una % p/v pari a 5. Il primo step è stato svolto in tutti e tre le prove con le seguenti concentrazioni:

- tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 20 g/L;
- solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 22,46 g/L;
- acido solforico H_2SO_4 0,2 M.

Dopo il primo step, è stata svolta la titolazione della tiourea sulla soluzione di lisciviazione, che ha avuto come risultato 14,58 g/L. Pertanto, nel primo step sono stati consumati 5,42 g/L di tiourea, che sono stati reintegrati al secondo step.

Le condizioni operative del secondo step nelle diverse prove sono riportate nella tabella.

	Tiourea, g/L	H_2SO_4 , mol/L	Fe^{3+} , g/L
Prova 1	5,4	0,0	6,0
Prova 2	5,4	0,0	3,0

Prova 3	5,4	0,0	0,0
----------------	-----	-----	-----

Tabella 7.6 - condizioni operative II step nelle tre prove.

Non è stato necessario aggiungere acido solforico poiché il pH è rimasto intorno al valore di 1. In tutte e tre le prove entrambi gli step di lisciviazione hanno avuto durata di un'ora e sono stati svolti a temperatura ambiente senza agitazione.

Sono state poi svolte tre elettrodeposizioni alle seguenti condizioni operative:

	tensione applicata, V	Superficie immersa, cm ²
Prova 1	1,2	12,56
Prova 2	1,2	12,56
Prova 3	1,2	12,56

Tabella 7.7 - condizioni operative delle tre elettrodeposizioni.

In base alla corrente monitorata durante le elettrodeposizioni, è stato possibile calcolare la densità media di corrente pari rispettivamente a 71,1 A/m², 40,0 A/m² e 33,8 A/m².

La prova 1 ha portato ai seguenti risultati in termini di resa di argento:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	178	297,6	63,7	63,7	53,0
II step	175	378,8	17,1	80,8	14,2
attacco	50	319,8	-	-	15,9

Tabella 7.8 - Resa di Ag prova 1

Di seguito invece i risultati della prova 2:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	176	324,6	68,5	68,5	57,2
II step	171	338,5	2,8	71,3	2,43
attacco	50	479,3	-	-	23,9

Tabella 7.9 - Resa di Ag prova 2.

Infine, quelli della prova 3:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	177	282,9	60,0	60,0	50,1
II step	169	309,2	5,31	65,3	4,4
attacco	50	579,2	-	-	29,0

Tabella 7.10 - Resa di Ag prova 3.

I circuiti stampati dopo II step di lisciviazione appaiono come in foto. Si può vedere che la zona con le “righe” di argento risulta alterata.



Figura 7.15 - foto del circuito stampato dopo lisciviazione.

L'elettrodeposizione della prova 1 ha prodotto i seguenti risultati:

tempo, h	corrente , mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	59,0	370,1	0,00	0,0	0,0	0,00	0	0,0
0,5	94,0	233,4	36,9	137,7	11,0	7,9	165,2	7,5
1,0	85,0	286,0	22,7	285,6	6,8	2,4	342,7	12,6
1,5	98,0	137,8	62,5	453,6	18,6	4,1	544,3	4,8
2,0	103,0	89,8	75,2	632,2	22,4	3,6	758,6	4,2

Tabella 7.11 - Elaborazioni dati elettrodeposizione 1

Nel grafico è riportato l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo. Durante tale prova, si è verificato un problema di tensione con il generatore, che ha portato le due curve della figura 7.16 ad avere un andamento diverso rispetto a quello assunto generalmente.

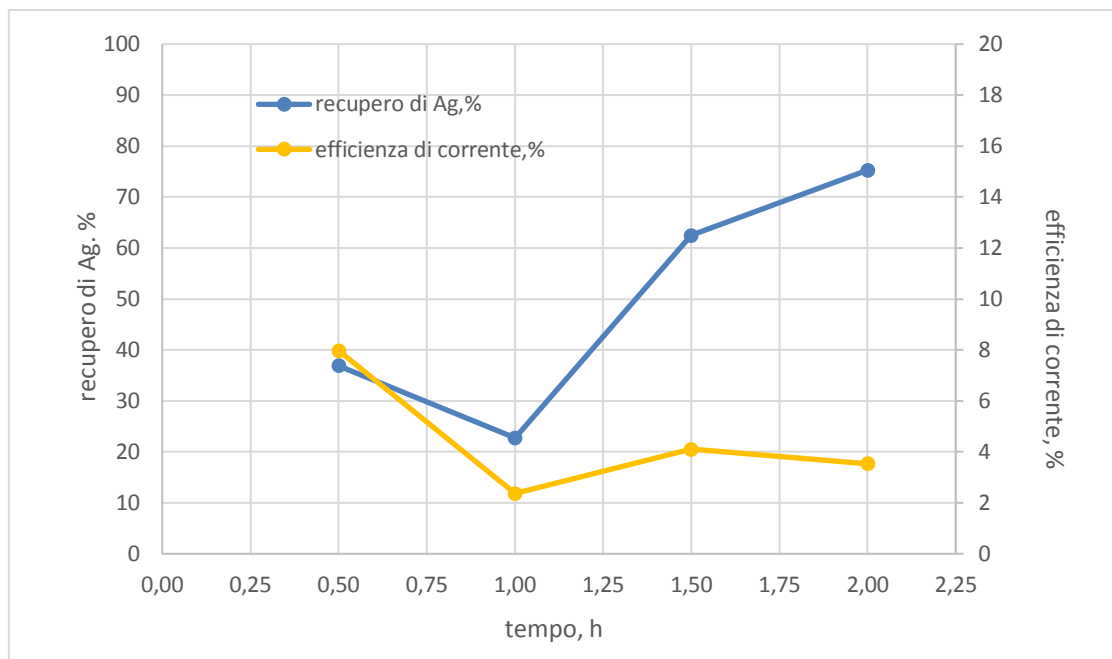


Figura 7.16 - Andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo prova 1.

La purezza dell'argento è risultata pari al 48,6%. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 2,74 % e 8,55%. Il resto è costituito prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

Nella prova 2, i risultati sono stati i seguenti:

tempo, h	corrente, A	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	39,0	330,7	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	43,0	222,7	32,6	73,8	8,7	11,8	88,6	5,1
1,0	52,0	143,9	56,3	160,8	15,0	9,3	193,0	3,2
1,5	57,0	84,8	74,1	257,9	19,7	7,6	309,4	2,6
2,0	60,0	35,4	88,8	361,4	23,6	6,5	433,7	2,3

Tabella 7.12 - Elaborazioni dati elettrodeposizione 2

In figura 7.17 è riportato l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo durante la prova 2.

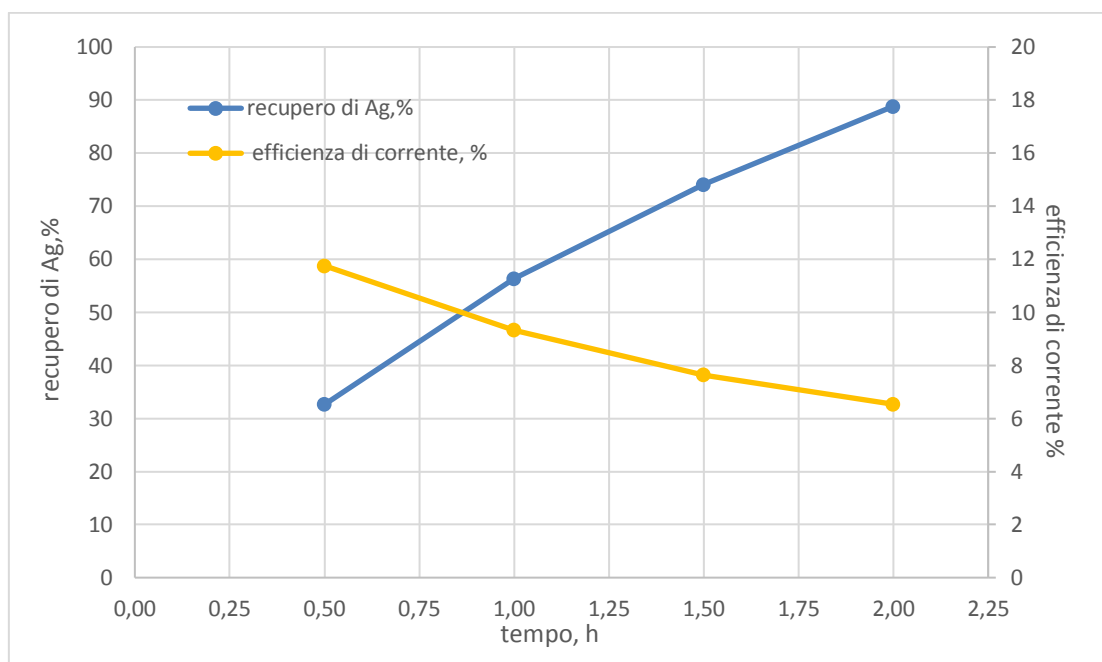


Figura 7.17 - Andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo prova 2.

La purezza dell'argento è risultata pari al 50,92 %. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 1,53 % e 2,69 %. Il resto è costituito prevalentemente da composti organici derivanti dalla tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C, aumentando così la purezza dell'argento.

L'elettrodeposizione della prova 3 ha portato ai seguenti risultati:

tempo, h	corrente, mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	30,0	360,5	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	35,0	257,8	28,4	58,5	8,2	14,1	70,2	4,2
1,0	44,0	183,6	48,9	130,8	14,2	10,9	157,0	2,7

1,5	50,0	142,1	60,3	214,7	17,5	8,2	257,6	2,4
2,0	53,0	70,8	79,9	305,3	23,2	7,6	366,3	2,0

Tabella 7.13 - Elaborazione dati elettrodeposizione 3.

In figura 7.18 è riportato l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo.

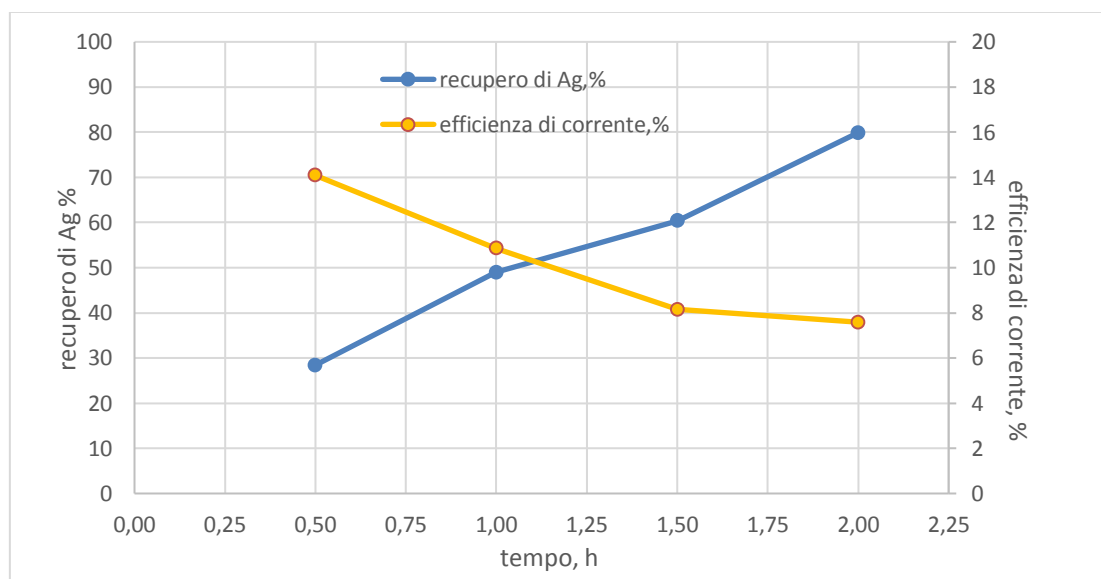


Figura 7.18 - Andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo prova 3.

In questo caso, la purezza calcolata è stata pari all' 80,26%. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 3,42 % e 9,57 %. La restante parte è costituita principalmente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

Per confrontare le tre prove, è opportuno fare riferimento alle rese di lisciviazione e non alle percentuali di recupero di argento per elettrodeposizione. Su scala laboratoriale, infatti, risulta difficile mantenere le stesse condizioni operative come immersione e distanza tra gli elettrodi per diverse prove. Piccole variazioni di tali fattori influenzano significativamente l'andamento dell'elettrodeposizione.

Come si vede nel grafico in figura 7.19, confrontando le rese di lisciviazione cumulative delle tre prove, si evince che la concentrazione di Fe^{3+} nel II step che permette di ottenere la resa più alta,

pari all'80%, è 6 g/L. Pertanto, si può concludere che tutto l'ossidante viene consumato durante il primo step di lisciviazione.

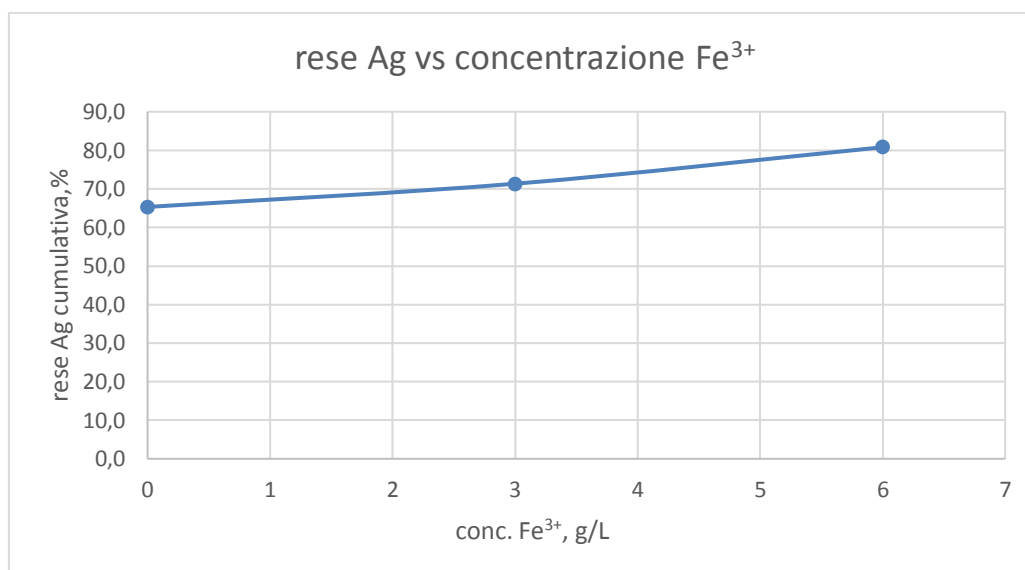


Figura 7.19 - Andamento della resa di argento rispetto alla concentrazione di Fe³⁺ al II step.

Replica della prova svolta aggiungendo 6 g/L di Fe³⁺ al II step

Dopo aver capito che tutto l'ossidante viene consumato nel I step di lisciviazione, è stata replicata la prova svolta aggiungendo 6 g/L di Fe³⁺ al secondo step su metà circuito flessibile con peso di 9,369 g e mantenendo una % p/v pari a 5. Le condizioni operative in entrambi gli step sono rimaste inalterate, l'elettrodeposizione ha avuto una durata di due ore in cui il potenziale è stato mantenuto sempre a 1,2 V. L'immersione degli elettrodi nella prova è stata di 12,56 cm², mentre la densità di corrente media è risultata pari a 76,8 A/ m².

I risultati dei due step di lisciviazione in termini di resa di argento sono stati i seguenti:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	183	233,9	65,5	65,5	42,9

II step	180	316,1	22,7	88,2	14,9
attacco	50	154,5	-	-	7,7

Tabella 7.14 - Rese di Ag replica prova 1.

Mentre l'elettrodeposizione, come si vede nella tabella successiva, ha portato ad un recupero di argento pari al 78,5% a fronte di un consumo energetico di 5,1 kWh/kg.

tempo, h	corrente, mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	Efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	103,0	319,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	101,0	244,1	23,5	183,6	6,0	3,3	220,3	18,2
1,0	98,0	161,0	49,4	362,4	12,7	3,5	434,9	8,5
1,5	93,0	102,9	67,5	533,3	17,3	3,2	639,9	6,1
2,0	87,0	67,2	78,5	694,1	20,1	2,9	832,9	5,1

Tabella 7.15- Elaborazione dati elettrodeposizione replica prova 1.

La purezza dell'argento misurata è risultata pari al 24,98%. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 4,03 % e 4,86 %. La restante parte è costituita prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C. In questa prova la resa cumulativa dell'argento ha raggiunto quasi il 90% e la percentuale di recupero dalla soluzione di elettrodeposizione è in linea con gli altri risultati. È stata confermata, quindi, la conclusione per cui il reintegro di tutto il solfato ferrico al II step permette di ottenere risultati soddisfacenti.

7.2.3 prove di ottimizzazione del processo: riutilizzo della soluzione per più cicli di trattamento

Con lo scopo di ottimizzare il processo è stato studiato il riutilizzo della soluzione da cui è stato recuperato l'argento per il trattamento di altre schede flessibili. Come schematizzato nella figura 3.24, viene svolto un primo step di lisciviazione e, dopo filtrazione, il secondo step con reintegro di

reagenti. Dopo l'elettrodeposizione, la soluzione lisciviante non viene smaltita, ma viene utilizzata per il trattamento di un nuovo Solido dopo aver effettuato nuovamente un opportuno reintegro di reagenti. In questo modo, si ha non solo un risparmio in termini di reagenti, ma diminuisce sensibilmente la quantità di acque reflue prodotte secondo un approccio MLD (Minimal Liquid Discharge). Lo studio è stato condotto complessivamente per tre cicli di trattamento.

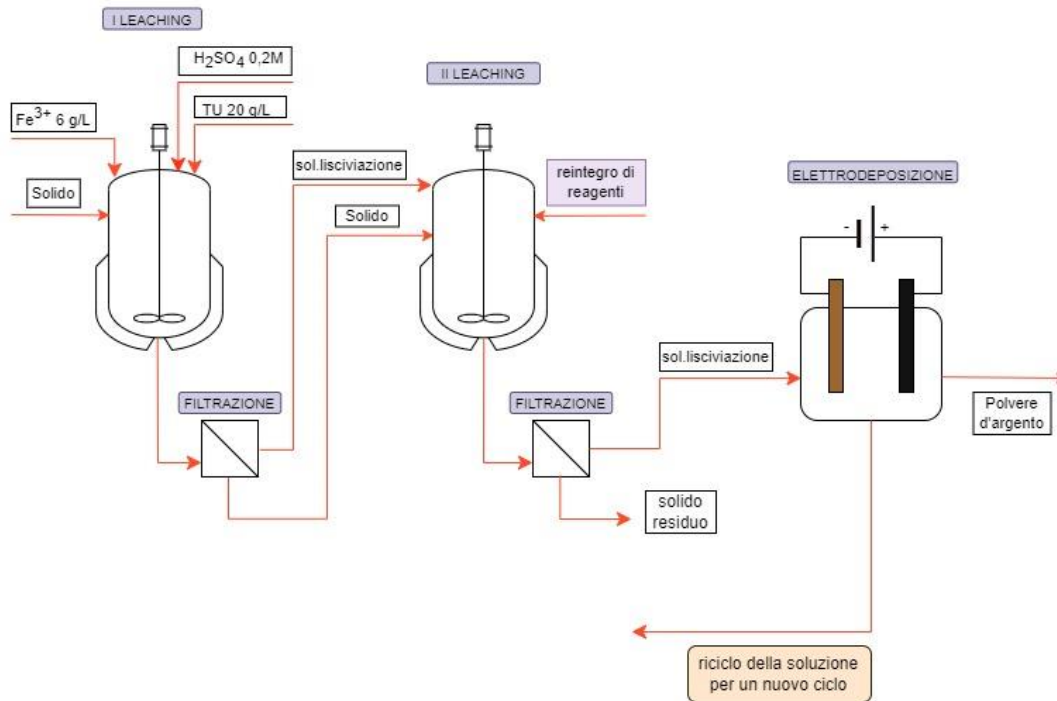


Figura 7.20 - schematizzazione del processo con riutilizzo della soluzione per tre cicli.

Nel primo ciclo, effettuato su una scheda con un peso di 8,85 g (% p/v=5), le condizioni operative sono state le seguenti:

	Concentrazioni	
	I step	Concentrazioni aggiunte II step
Tiourea, g/L	20	5,4
Fe ³⁺ , g/L	6,0	6,0
H ₂ SO ₄ , mol/L	0,2	0,0

Tabella 7.16 - condizioni operative nei due step di lisciviazione I ciclo

Il reintegro della tiourea al II step è basato sulla titolazione svolta nelle prove precedenti, mentre l'acido solforico non è stato aggiunto poiché il pH è rimasto intorno ad uno. Sulla base delle prove precedenti, riportate nel paragrafo 3.4, tutto il Fe^{3+} è stato reintegrato. La prova si è svolta senza agitazione ed a temperatura ambiente, come negli altri casi.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	172	294,6	65,8	65,8	50,7
II step	166	305,5	2,30	68,1	1,82
attacco	50	491,1	-	-	24,6

Tabella 7.17 - Rese di argento I ciclo

È stata svolta la titolazione della tiourea sulla soluzione liscivante del II step, che ha avuto come risultato una concentrazione di 18,3 g/L.

La successiva elettrodeposizione, sulla base delle prove precedenti, è stata interrotta ad un'ora e mezza. Durante la prova, l'immersione degli elettrodi è stata 12,56 cm² mentre la densità di corrente media è risultata pari a 56,2 A/m².

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.18:

tempo, h	corrente , mA	conc Ag, mg/L	recupe ro Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	63,0	303,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	72,0	222,3	26,6	121,5	6,5	5,3	145,8	11,2

1,0	74,0	187,2	38,1	250,8	9,3	3,7	301,0	8,0
1,5	70,0	160,1	47,0	376,7	11,5	3,0	452,0	6,5

Tabella 7.18 - Elaborazione dati elettrodeposizione I ciclo

Nel grafico in figura 7.21 è mostrato l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

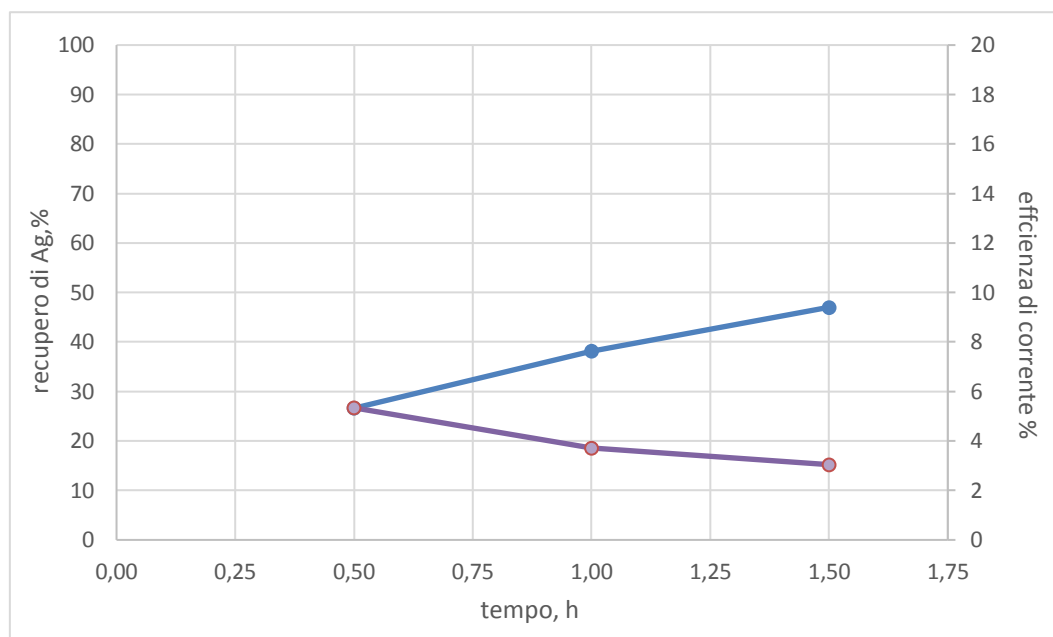


Figura 7.21 - andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

È stato raggiunto un recupero di argento del 47% a fronte di un consumo energetico di 6,5 kWh/kg, mentre la purezza è risultata pari a 27,84%. Nella polvere di argento, sono state rilevate all'ICP-OES anche impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 0,45 % e 2,85 %. La restante parte è costituita prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

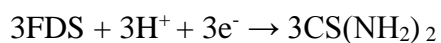
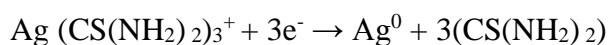
La soluzione sottoposta ad elettrodeposizione è stata poi riutilizzata in un secondo ciclo, in cui è stato trattato un circuito stampato flessibile di 10,903 g. Le condizioni operative nei due step sono riportate nella tabella di seguito:

Concentrazioni aggiunte al I step	Concentrazioni aggiunte al II step
--------------------------------------	---------------------------------------

Tiourea, g/L	20	5,4
Fe³⁺, g/L	6,0	6,0
H₂SO₄, mol/L	0,2	0,0

Tabella 7.19 - condizioni operative nei due step di lisciviazione II ciclo.

Al primo step è stato aggiunto un solo g/L di tiourea poiché dopo l'elettrodeposizione del ciclo precedente è stata svolta la titolazione della tiourea, la cui concentrazione è risultata di 19,1 g/L. Questo risultato è fondamentale, poiché la soluzione è passata da avere una concentrazione di tiourea di 18,3 g/L a 19,1 g/L dopo elettrodeposizione. Ciò dimostra che durante l'elettrodeposizione la tiourea viene parzialmente rigenerata, mediante le reazioni riportate di seguito.



Il solfato ferrico è stato totalmente reintegrato, mentre non è stato necessario aggiungere acido solforico poiché il pH è invece rimasto attorno al valore di 1. Nel secondo step è stato effettuato lo stesso reintegro delle altre prove. In questo caso, i due step sono stati effettuati in beuta, con un'agitazione di 250 rpm per un'ora. È stata fatta questa scelta poiché la diminuzione di volume non avrebbe consentito una buona immersione del Solido. Quest'ultimo è stato tagliato in quadrati da circa 1,5 cm x 1,5 cm.

Nella figura sottostante sono mostrate alcune parti dopo esser state sottoposte a lisciviazione, in cui è ben visibile che le aree con inchiostro d'argento risultano alterate e discontinue.

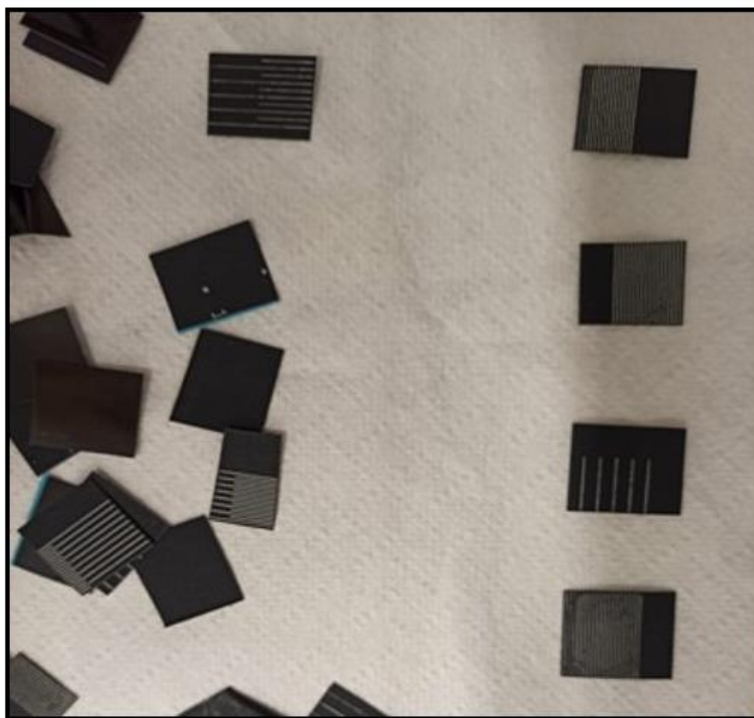


Figura 7.21 - foto di parti del campione 1 dopo lisciviazione.

I risultati in termini di resa di argento sono riportati nella tabella:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
ciclo precedente	152	150,5	-	-	22,9
I step	152	461,8	62,9	62,9	47,3
II step	147	511,3	10,3	72,6	7,28
attacco	50	411,7	-	-	20,6

Tabella 7.17 - Rese di argento I ciclo

Il calcolo è stato svolto tenendo conto che parte dell'argento in soluzione è dovuto al ciclo precedente. A questo punto è stata svolta un'elettrodeposizione con le stesse condizioni operative del primo ciclo, della durata di un'ora e mezza. Durante la prova la densità di corrente media è risultata pari a 73,8 A/m².

I risultati ottenuti sono riportati in tabella:

tempo, h	corrent e, mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	70,0	509,5	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	94,0	408,9	19,7	147,6	8,1	5,5	177,1	10,9
1,0	99,0	357,5	29,8	315,6	12,2	3,9	378,7	7,7
1,5	102,0	212,8	57,8	492,8	23,7	4,8	591,3	4,1

Tabella 7.21 - Elaborazione dati elettrodeposizione II ciclo

In figura 7.22 è riportato l'andamento del recupero dell'argento rispetto all'efficienza di corrente.

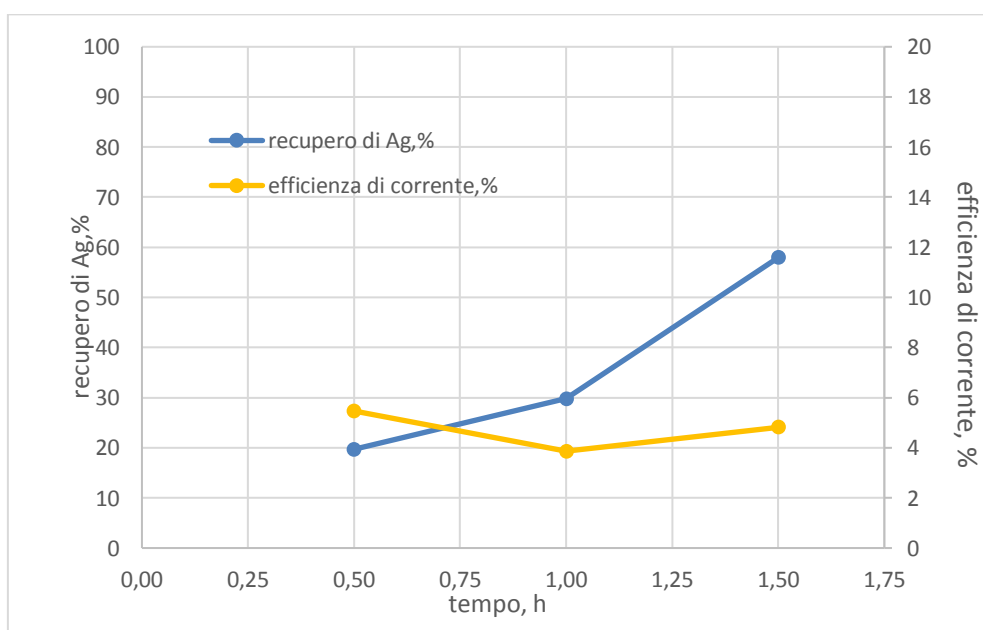


Figura 7.22 - l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

La purezza dell'argento è risultata pari al 37,08%. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame, composti organici della tiourea e grafite. I composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

Anche in questo caso, la soluzione sottoposta ad elettrodeposizione è stata riutilizzata in un terzo ciclo, in cui è stata trattato un circuito stampato flessibile di 10,1 g. Le condizioni operative nei due step, svolti in beuta, sono riportate nella tabella di seguito.

	concentrazioni aggiunte al I step	concentrazioni aggiunte al II step
Tiourea, g/L	20	6,1
Fe³⁺, g/L	6,0	6,0
H₂SO₄, mol/L	0,2	0,0

Tabella 7.22 - condizioni operative nei due step di lisciviazione III ciclo

In questo caso la titolazione della tiourea dopo il I step ha avuto come risultato il valore di 13,88 g/L, pertanto è stato fatto un reintegro di 6,1 g/L.

I risultati in termini di resa di argento sono riportati nella tabella:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
ciclo precedente	115	164,1	-	-	18,9
I step	110	685,6	62,9	73,1	57,4
II step	95	704,5	2,3	75,4	1,79
attacco	50	386,8	-	-	19,3

Tabella 7.23 - Rese di Ag III ciclo.

Osservando i risultati ottenuti, si può dedurre che gli ultimi due cicli, svolti in beuta, hanno avuto una resa più alta rispetto al primo. Nel complesso, il riutilizzo della soluzione per altri tre cicli non ha comportato una diminuzione in termini di resa di argento.

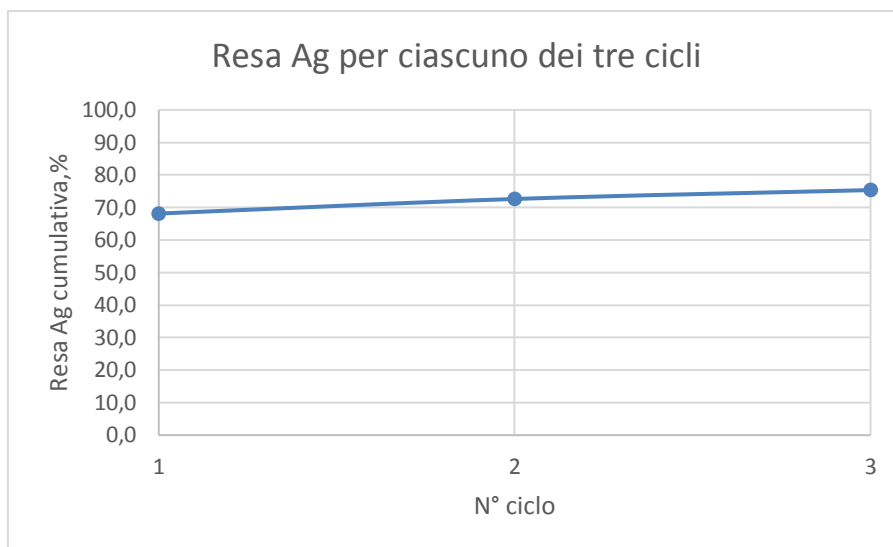


Figura 7.23 - Andamento della resa dell'Ag per ciascuno dei tre cicli.

7.2.4 Dissoluzione dell'argento: replica della prova con riutilizzo della soluzione per tre cicli di trattamento

È stata svolta un'ulteriore prova con tre cicli consecutivi svolti in beuta trattando ad ognuno un quarto dell'intero circuito flessibile. In questo caso, tra un ciclo e l'altro, la diminuzione di volume è stata compensata aggiungendo l'acqua di lavaggio più ricca di argento del ciclo precedente, in modo da recuperare più possibile il metallo disciolto.

Nel primo ciclo, svolto su un Solido dal peso di 5,4 g, le condizioni operative sono state le seguenti:

	Concentrazioni I step	Concentrazioni aggiunte II step
Tiourea, g/L	20	5,8
Fe³⁺, g/L	6,0	6,0
H₂SO₄, mol/L	0,2	0,0

Tabella 7.24 - condizioni operative replica I ciclo.

Nel secondo step sono stati aggiunti 5,8 g/L di tiourea, ovvero una media rispetto alle quantità aggiunte nelle prove precedenti. Per il resto, le concentrazioni sono rimaste invariate.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	105	250,9	73,8	73,8	26,4
II step	102	342,3	26,1	99,9	9,31
attacco	35	0,4	-	-	0,02

Tabella 7.25 - Rese di argento replica I ciclo

In questo ciclo praticamente tutto l'argento presente nella scheda è stato disciolto, grazie alla buona esposizione del Solido in soluzione (% p/v del 5%) e all'agitazione della beuta.

L'elettrodeposizione in questo caso ha avuto la durata di due ore, poiché si è visto nei tre cicli precedenti che nonostante il consumo energetico in un'ora e mezza sia ovviamente minore, il recupero di argento diminuisce eccessivamente. Durante l'elettrodeposizione la densità media di corrente è stata pari a 70,6 A/m². I risultati sono riportati nella seguente tabella.

tempo, h	corrente, mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	68,0	450,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	90,0	308,0	31,5	142,2	11,9	8,4	170,6	7,1
1,0	97,0	231,7	48,4	306,0	18,3	6,0	367,2	5,0
1,5	104,0	175,3	60,9	484,7	23,0	4,7	581,6	4,2

2,0	102,0	114,5	74,2	663,8	28,0	4,2	796,6	3,5
-----	-------	-------	-------------	-------	------	-----	-------	-----

Tabella 7.26 - Elaborazione dati elettrodeposizione I ciclo

Il recupero di argento totale è stato del 74,2%, mentre la purezza del 27,3 %. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 0,12 % e 3,86 %. La restante parte è costituita prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere eliminati tramite un trattamento termico a 600 °C.

Nel grafico sottostante si può vedere l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

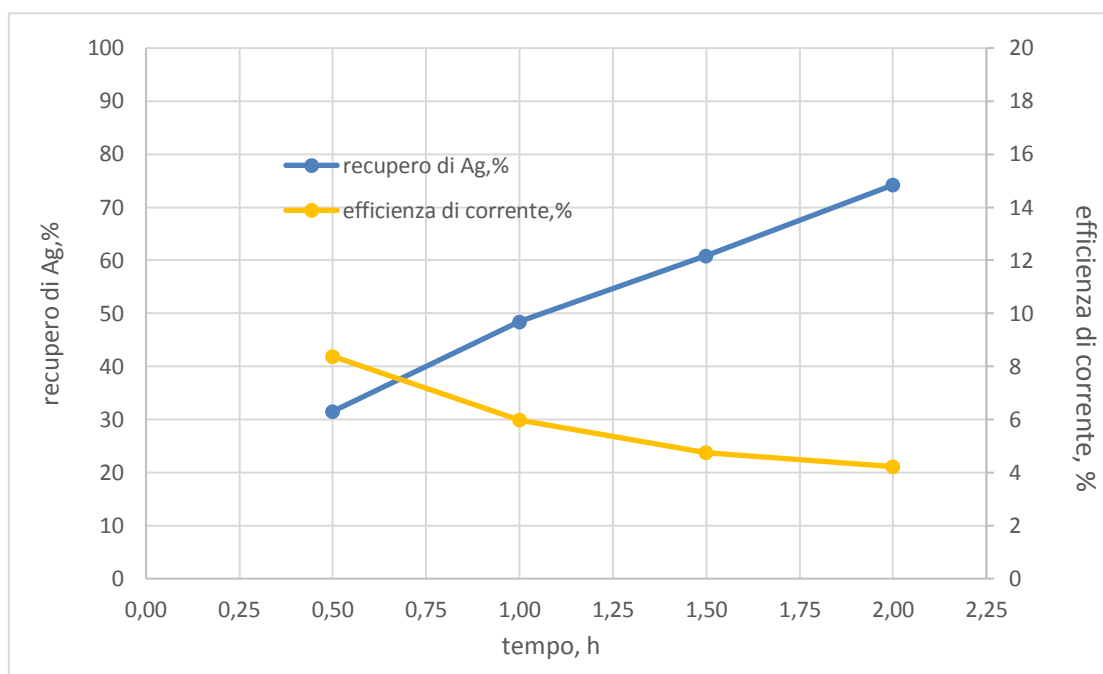


Figura 7.24 - andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel I ciclo.

La soluzione di elettrodeposizione del I ciclo, dopo esser stata addizionata all'acqua di lavaggio per raggiungere nuovamente un volume di 105 mL, è stata utilizzata per un secondo ciclo in cui è stato trattato un Solido di 5,309 g con le condizioni operative riportate in tabella 3.27.

	concentrazioni aggiunte al 1° step	concentrazioni aggiunte al 2° step
Tiourea, g/L	1,0	5,8

Fe³⁺, g/L	6,0	6,0
H₂SO₄, mol/L	0,0	0,0

Tabella 7.27 - condizioni operative nei due step di lisciviazione II ciclo.

Nel II step sono stati aggiunti 5,8 g/L di tiourea facendo una media delle concentrazioni addizionate nelle prove precedenti.

I risultati in termini di resa di argento sono riportati nella tabella:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
ciclo precedente	105	104,8	-	-	11,0
I step	105	535,4	76,4	76,4	45,2
II step	102	597,9	10,8	87,2	6,38
attacco	50	152,1	-	-	7,61

Tabella 7.28 - Rese di Ag replica II ciclo.

Anche in questo secondo ciclo la resa cumulativa è stata molto alta.

L'elettrodeposizione è stata svolta alle stesse condizioni operative del I ciclo. La densità media di corrente è risultata pari a 70,6 A/m². I risultati sono riportati di seguito.

tempo, h	corrente, mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	68,0	598,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

0,5	90,0	391,0	34,6	142,2	17,0	12,0	170,6	5,0
1,0	97,0	242,2	59,4	306,0	29,2	9,6	367,2	3,1
1,5	104,0	134,1	77,3	484,7	38,1	7,9	581,6	2,5
2,0	102,0	74,2	87,2	663,8	42,9	6,5	796,6	2,3

Tabella 7.29- Elaborazione dati elettrodeposizione replica II ciclo.

Il recupero di argento è stato molto elevato, a fronte di un consumo energetico di 2,3 kWh/kg.

La purezza rilevata è stata del 29,69 %. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 0,27 % e 3,69 %. La restante parte è costituita prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

Nel grafico sottostante si può vedere l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

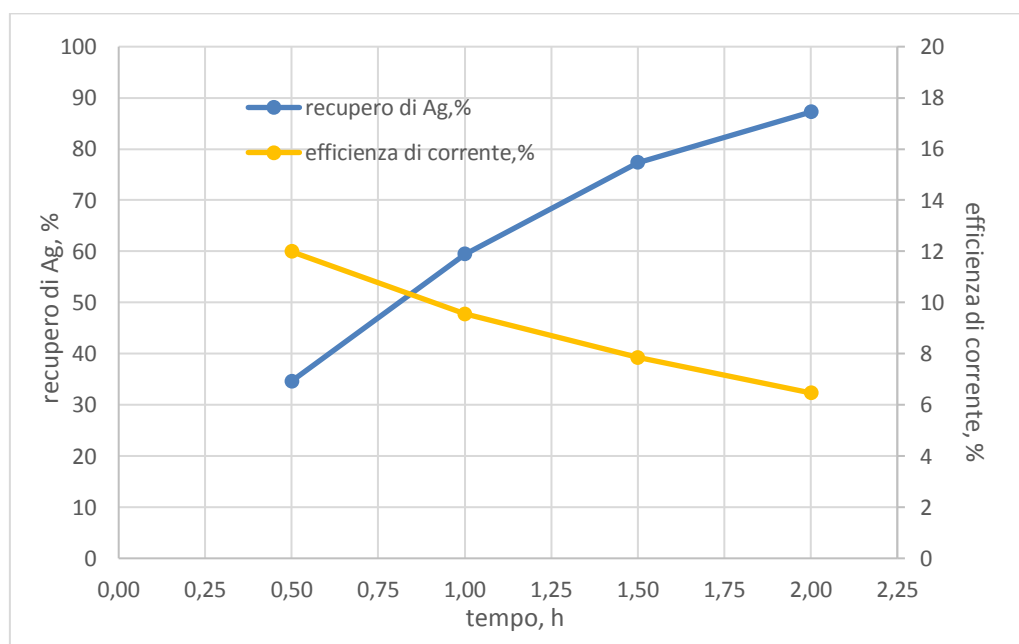


Figura 7.25 - andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel II ciclo.

È stato svolto poi un terzo ciclo con le stesse condizioni operative del secondo, in cui è stato trattato un Solido di 5,401 g.

	concentrazioni aggiunte al I step	concentrazioni aggiunte al II step
Tiourea, g/L	1,0	5,8
Fe³⁺, g/L	6,0	6,0
H₂SO₄, mol/L	0,0	0,0

Tabella 7.30 - condizioni operative nei due step di lisciviazione III ciclo

I risultati in termini di resa di argento sono riportati nella tabella:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa di dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
ciclo precedente	105	56,0	-	-	5,9
I step	105	196,6	42,8	42,8	14,8
II step	100	251,2	15,6	58,4	5,4
attacco	50	287,0	-	-	14,3

Tabella 7.31 - Rese di Ag replica III ciclo

L'elettrodeposizione è stata svolta alle stesse condizioni operative del I e II ciclo. La densità media di corrente è risultata pari a 70,6 A/m². I risultati sono riportati di seguito.

tempo, h	corrente , mA	conc Ag, mg/L	recuper o Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	147,0	189,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

0,5	150,0	139,1	26,6	267,3	4,3	1,6	320,8	37,2
1,0	151,0	94,6	50,0	537,6	8,0	1,5	645,1	19,9
1,5	153,0	83,1	57,4	811,4	9,2	1,1	973,6	17,5
2,0	159,0	60,6	67,8	1094,4	10,9	1,0	1313,3	15,0

Tabella 7.32- Elaborazione dati elettrodeposizione replica III ciclo.

Nel grafico in figura 7.26 si può vedere l'andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

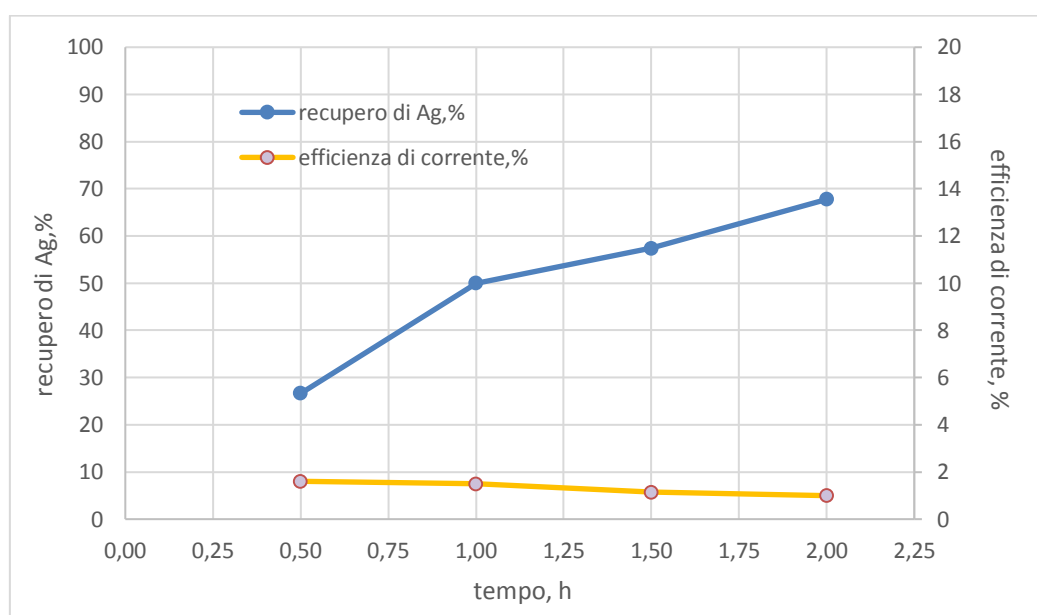


Figura 7.26 - andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente.

La purezza dell'argento è risultata pari al 12,86%. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti impurezze di ferro e rame, rispettivamente in concentrazioni pari a 0,45 % e 6,14 %. La restante parte è costituita prevalentemente da composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea, che possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C.

7.2.4 Studio del processo su diverse tipologie di schede flessibili

Con lo scopo di valutare la robustezza del processo individuato, costituito da due step di lisciviazione con reintegro di reagenti al secondo step e successiva elettrodeposizione, sono state condotte delle prove sperimentali variando il materiale trattato (utilizzando quindi il campione 2) al fine di riprodurre al meglio un'alimentazione su scala industriale costituita da circuiti stampati di diverso tipo.

Sulla superficie del circuito stampato erano presenti dei LED di piccole dimensioni, come si vede in figura 3.32 a) e b).

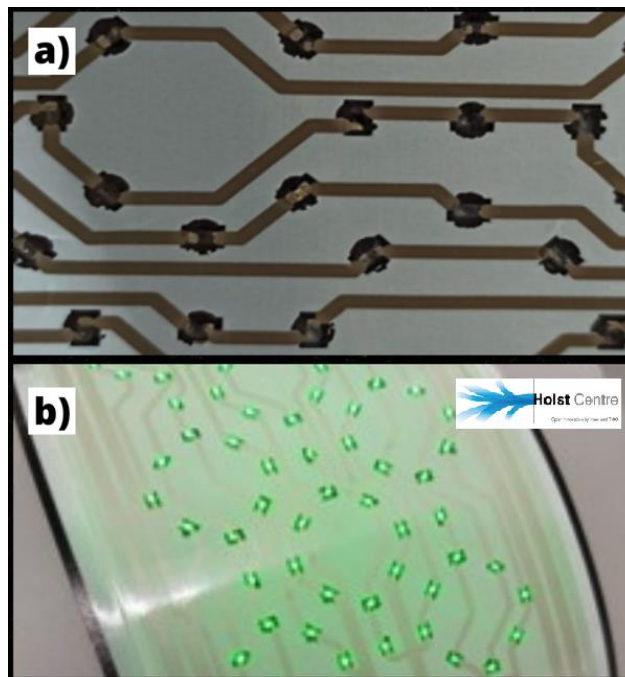


Figura 7.27- Focus sui LED presenti sul campione 2.

Su questo campione la concentrazione media di argento, determinata in base a misure quantitative svolte all'ICP-OES, è risultata pari al 3,02%.

Il primo step di lisciviazione, come negli altri casi, è stato svolto alle seguenti concentrazioni:

- tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 20 g/L;
- solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 22,46 g/L;
- H_2SO_4 0,2 M.

Dopo il primo step, sulla soluzione è stata svolta la titolazione della tiourea che ha avuto come risultato una concentrazione di 15,05 g/L. Nel secondo step, quindi, è stata aggiunta la tiourea consumata e, come negli altri casi, tutto il solfato ferrico. L'acido solforico non è stato aggiunto poiché il pH è rimasto intorno ad uno. Le concentrazioni aggiunte sono state:

- tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 4,95 g/L;
- solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 22,46 g/L;

Entrambi gli step di lisciviazione hanno avuto durata di un'ora e sono stati svolti a temperatura ambiente senza agitazione.

I risultati in termini di rese di argento sono riportati nella tabella:

	volume, mL	concentrazione, mg/L	resa di dissoluzione dell'Ag, %	resa cumulativa dissoluzione dell'Ag, %	quantità di Ag, mg
I step	200	653,1	65,9	65,9	130,6
II step	186	767,0	10,7	76,6	21,2
attacco	50	926,0	-	-	46,3

Tabella 7.33 - Rese di Ag per i due step di lisciviazione campione 2.

Dopo il trattamento. è stata condotta l'analisi XRF sull'area in figura 3.33.

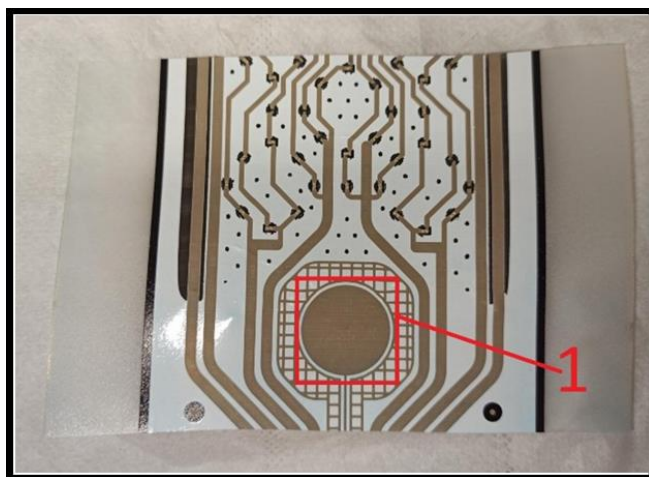


Figura 7.28 - mappa dell'area su cui è stata svolta l'XRF dopo il trattamento.

L'analisi ha portato ai risultati mostrati nella figura 7.29 in cui è visibile che il picco dell'argento dopo due step di lisciviazione (in rosso) si trova molto più in basso rispetto a quello precedente al trattamento (in blu). Ciò dimostra la diminuzione dell'argento nel campione ottenuta grazie alla lisciviazione.

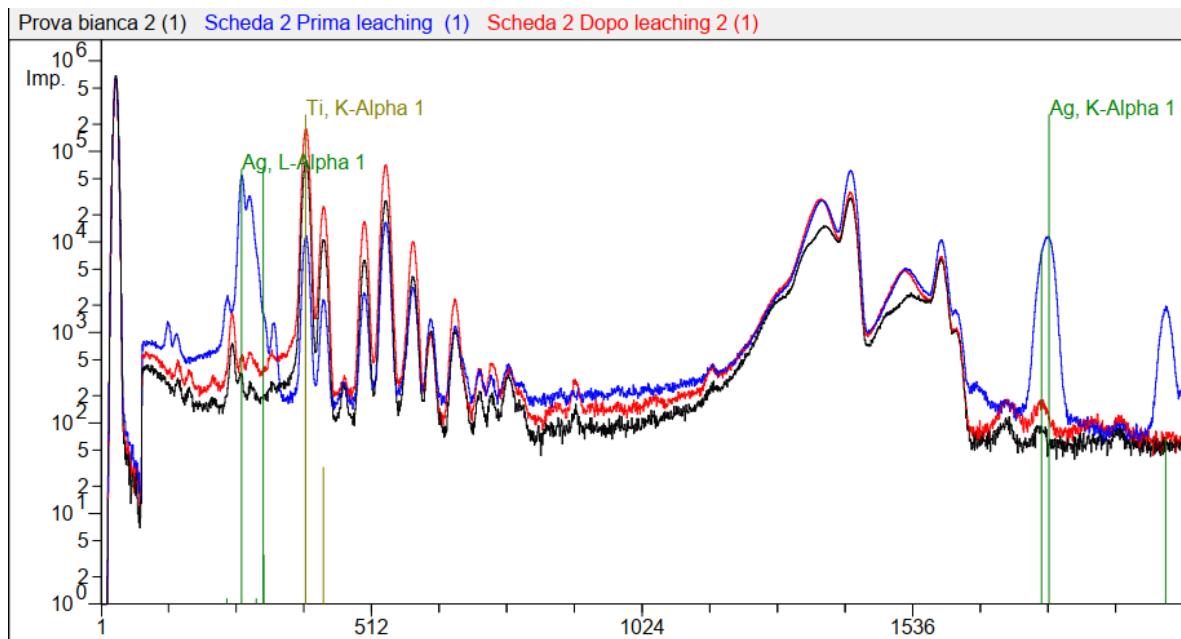


Figura 7.29 - confronto dei risultati dell'XRF prima e dopo il trattamento.

In figura 7.30 si può vedere che il circuito, dopo i due step di lisciviazione, risulta più chiaro nelle parti con inchiostro d'argento.

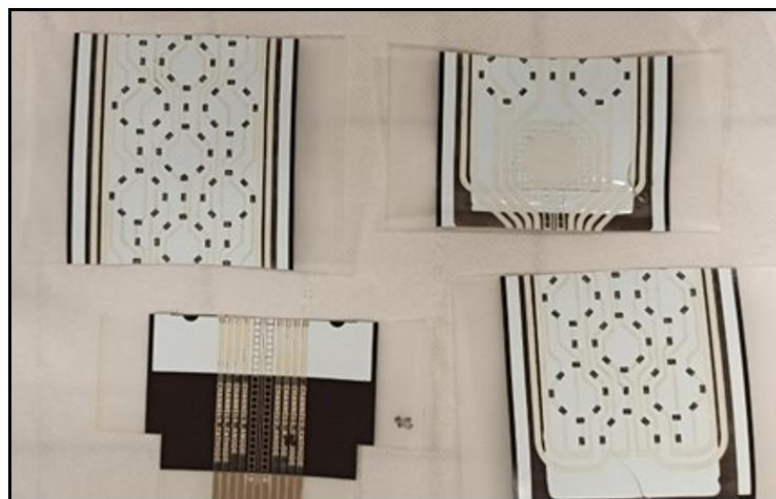


Figura 7.30 - campione 2 dopo due step di lisciviazione.

I LED sulla superficie non sono stati rimossi dalla lisciviazione e che non hanno influenzato le rese di dissoluzione.

La soluzione di lisciviazione è stata sottoposta ad elettrodeposizione della durata di due ore per recuperare la polvere d'argento. Anche in questo caso la tensione è stata mantenuta a 1,2 V, la

densità di corrente media è risultata pari a 49,5 A/m² mentre l'immersione degli elettrodi è stata di 12,56 cm². L'elaborazione dei dati è riportata in tabella:

tempo, h	corrente, mA	conc Ag, mg/L	recupero Ag, %	Q	Q Ag	efficienza di corrente, %	P (Wh)	consumo di energia cumulativo (kWh/kg)
0,0	40,0	841,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	55,0	647,9	22,9	85,5	15,5	18,2	102,6	3,3
1,0	65,0	472,5	43,7	192,0	29,6	15,4	230,4	1,9
1,5	72,0	328,2	60,7	313,2	41,1	13,1	375,8	1,5
2,0	75,0	218,7	73,6	442,1	49,8	11,3	530,5	1,3

Tabella 7.34 - Elaborazione dati elettrodeposizione campione 2.

Il recupero di argento è stato del 73,6% a fronte di un consumo energetico basso, pari a soli 1,3 kWh/kg.

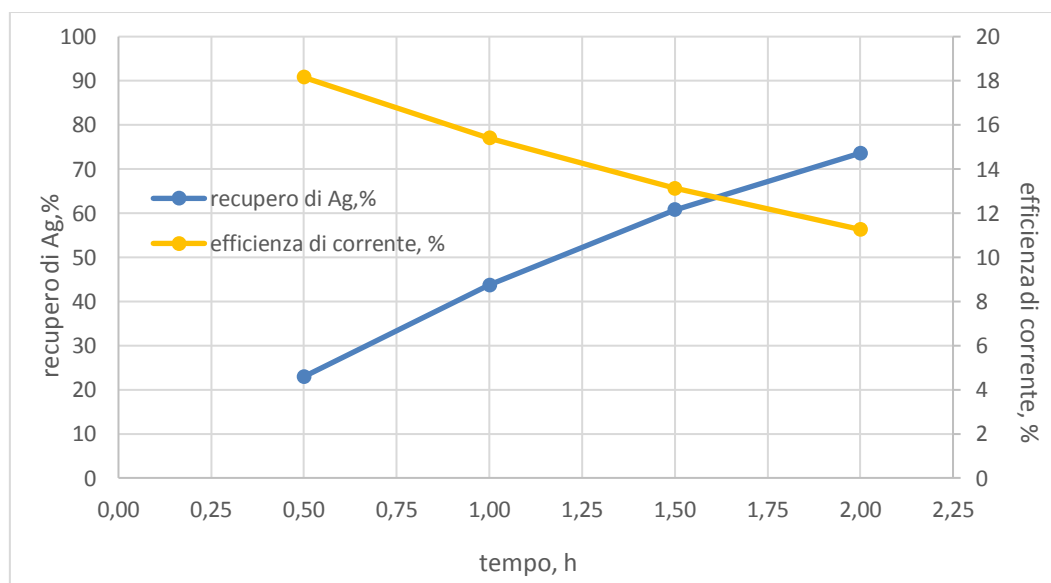


Figura 7.31 - andamento del recupero dell'argento e dell'efficienza di corrente nel tempo.

La purezza dell'argento è risultata pari al 57,06%. Oltre all'argento, nella polvere sono presenti impurezze di ferro e rame e composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea. Questi ultimi possono essere eliminati tramite un trattamento termico a 600 °C.

Dai risultati ottenuti si può concludere che nonostante la variazione del materiale trattato, le rese si sono mantenute all'interno dello stesso range. Anche il recupero dalla soluzione mediante elettrodeposizione è analogo a quelli ottenuti trattando il campione 1. Il processo, quindi, si è dimostrato particolarmente robusto.

7.4 SVILUPPO INTERO PROCESSO

Il processo sviluppato consiste in tre cicli di trattamento idrometallurgico di circuiti stampati flessibili. Ad ogni ciclo il Solido viene trattato con due step di lisciviazione. La soluzione liscivante viene sottoposta ad elettrodeposizione e, a fine ciclo, non viene smaltita ma riutilizzata per il trattamento di altri circuiti stampati, dopo aver effettuato un opportuno reintegro di reagenti.

Una schematizzazione del processo sviluppato è riportata in figura.

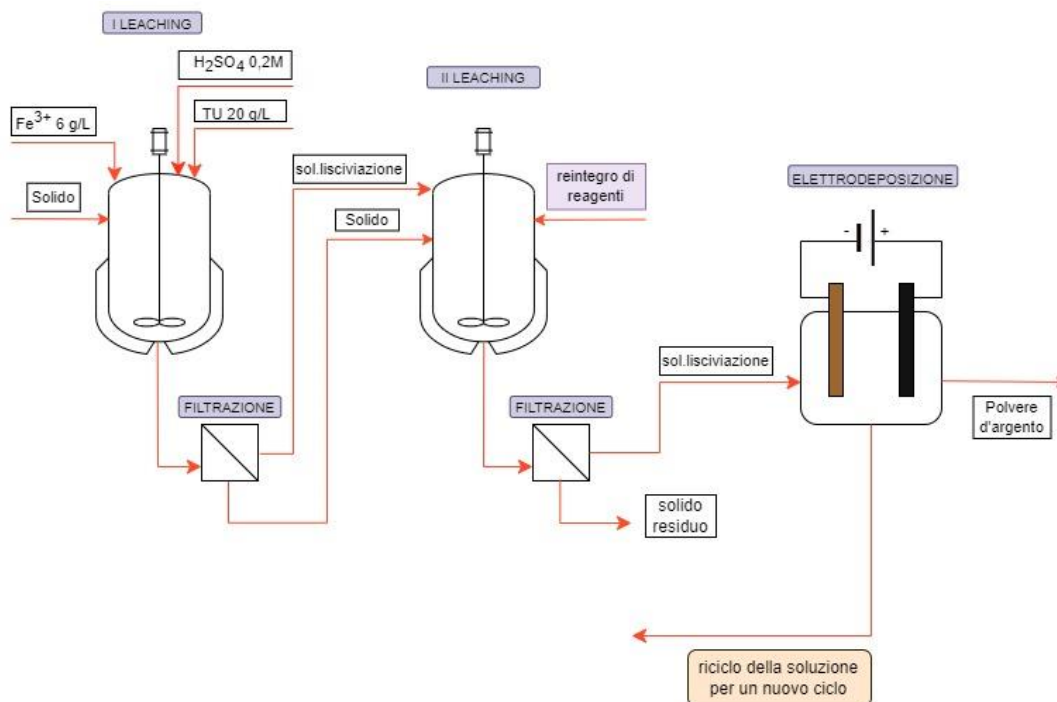


Figura 7.32 - schematizzazione del processo sviluppato relativa a un ciclo di trattamento.

7.4.1 Output del processo

Gli output del processo sono:

- il Solido residuo dopo trattamento;
- le acque reflue;
- la polvere di argento.

La gestione del Solido trattato, costituito principalmente da un substrato polimerico, argento residuo e additivi polimerici utilizzati come inchiostro, deve essere valutata. In particolare, si sta valutando la possibilità di un riutilizzo per la produzione di nuove schede flessibili. Come alternativa, potrebbe essere inviato ad un trattamento termico che si occupa di valorizzazione energetica, oppure le plastiche contenute all'interno potrebbero essere riciclate meccanicamente.

Per il processo proposto con tre cicli di trattamento le acque reflue sono costituite solo dalla soluzione, proveniente dal III ciclo, che dopo esser stata sottoposta ad elettrodeposizione, deve essere smaltita. Sono state condotte su di essa in laboratorio analisi quantitative tramite l'ICP-OES, da cui è emersa la presenza dei metalli riportati nella tabella 4.1.

Elemento	Concentrazione, mg/L
Ag	60,59
Fe	19861,7
Cu	222,7
Mn	123,1
Ti	209,5

Tabella 7.34 - concentrazioni metalli nelle acque reflue.

Nella soluzione è rimasta una piccola quantità di argento non recuperata tramite l'elettrodeposizione. Sono presenti poi altri metalli contenuti nei circuiti stampati flessibili e il ferro in gran quantità, poiché è stato aggiunto ad ogni step il solfato ferrico in concentrazione pari a 22,46 g/L.

Anche la polvere di argento, dopo opportuno attacco chimico con acido nitrico, è stata caratterizzata tramite l'ICP-OES. In tabella si riporta una composizione media derivante dalle diverse prove:

Elemento	%
Ag	37,73
Fe	1,45
Cu	5,65
Altro (grafite, composti organici tiourea ...)	55,21

Tabella 7.35 - Caratterizzazione media polvere di argento

L'analisi XRD mostra chiaramente il picco di diffrazione dell'argento metallico, come si vede in figura 7.33.

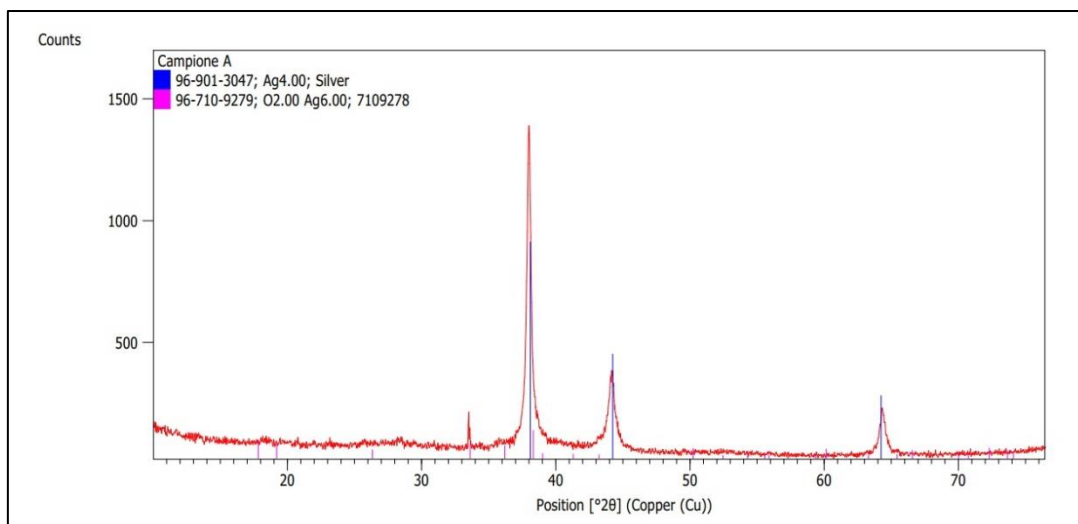


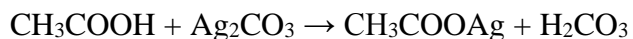
Figura 7.33 - Risultato dell'analisi XRD svolta sulla polvere di Ag.

Oltre all'argento, nella polvere sono presenti soprattutto impurezze di ferro e rame in concentrazioni non elevate. Il ferro potrebbe derivare da contaminazioni derivanti dal contatto con la soluzione acida. Il rame, in particolare, è dovuto alla contaminazione che può avvenire andando eccessivamente in profondità mentre si rimuove manualmente l'argento dal catodo. La restante parte è formata da altri composti come grafite proveniente dall'anodo utilizzato e da composti organici derivati dalla degradazione della tiourea.

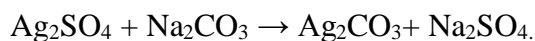
7.4.2 Riutilizzo dell'argento per la formulazione di nuovi inchiostri

L'argento recuperato ha una purezza media che raggiunge quasi il 40%. Questa può essere facilmente aumentata mediante trattamenti di raffinazione termica, in cui è possibile rimuovere la frazione organica raggiungendo così una purezza dell'84,16 %, mentre la concentrazione del ferro e del rame salirebbe rispettivamente al 3,23 % e al 12,61 % in peso. L'argento recuperato può essere venduto oppure può essere direttamente utilizzato per la formulazione di nuovi inchiostri da aziende specializzate. A tal fine, la presenza del rame non è da considerarsi limitante poiché essendo un materiale conduttivo potrebbe anch'esso essere riutilizzato insieme all'argento recuperato nella formulazione di ulteriori inchiostri per circuiti stampati flessibili. Dall'argento si potrebbe ottenere in laboratorio il nitrato o l'acetato d'argento che possono essere utilizzati direttamente come precursori per la formulazione dell'inchiostro. Tra i due, è preferibile l'acetato d'argento poiché il per la sintesi del nitrato è necessario l'utilizzo dell'acido nitrico che ha un maggiore impatto ambientale.

L'acetato di argento si può ottenere dalla seguente reazione:



Il carbonato d'argento si può ottenere aggiungendo al solfato d'argento il carbonato di sodio, secondo la reazione:



A partire dall'acetato di argento i produttori possono formulare l'inchiostro da vendere poi ai produttori di circuiti stampati flessibili. Questi ultimi forniscono ulteriori circuiti stampati flessibili da cui ricavare nuovamente argento tramite il processo idrometallurgico sviluppato. In questo modo si realizzerebbe pienamente il concetto dell'economia circolare alla base di questo lavoro di tesi, come schematizzato in figura 7.34.

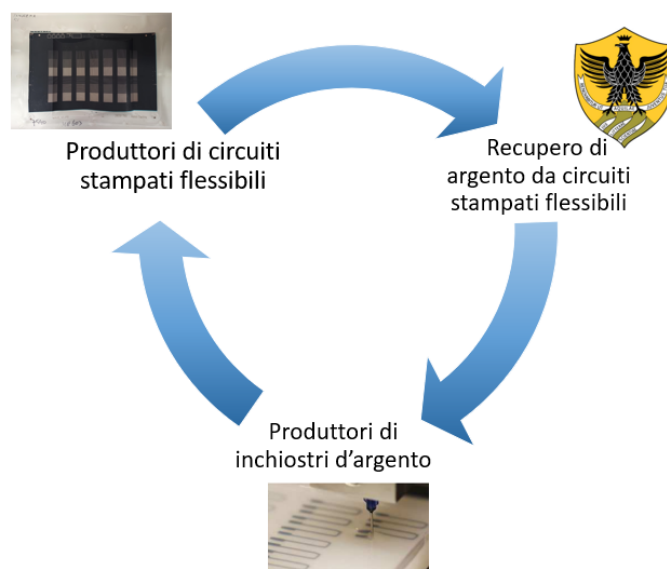


Figura 7.34 - Ruolo dell'Università degli studi dell'Aquila nel riciclo dell'argento.

7.5 BILANCI DI MATERIA E SOSTENIBILITÀ ECONOMICA

7.5.1 Bilanci di materia e sostenibilità economica riferiti a tre cicli di trattamento di 10 kg di circuiti stampati flessibili

In questa configurazione di processo il Solido è stato innanzitutto trattato in un ciclo come descritto precedentemente. La soluzione sottoposta ad elettrodeposizione è stata poi riutilizzata per due nuovi cicli, reintegrando al primo step di entrambi 1 g/L di tiourea e tutto il solfato ferrico (22,48 g/L). Nel secondo step di ogni ciclo il reintegro è stato di 5,42 g/L per la tiourea, mentre il solfato ferrico viene reintegrato totalmente. Sulla base di tali concentrazioni è stata calcolata la somma dei reagenti nei tre cicli. In ogni ciclo sono stati trattati 3,33 kg di circuiti stampati flessibili per un totale di 10 kg. Uno schema del processo è riportato nella figura 7.35.

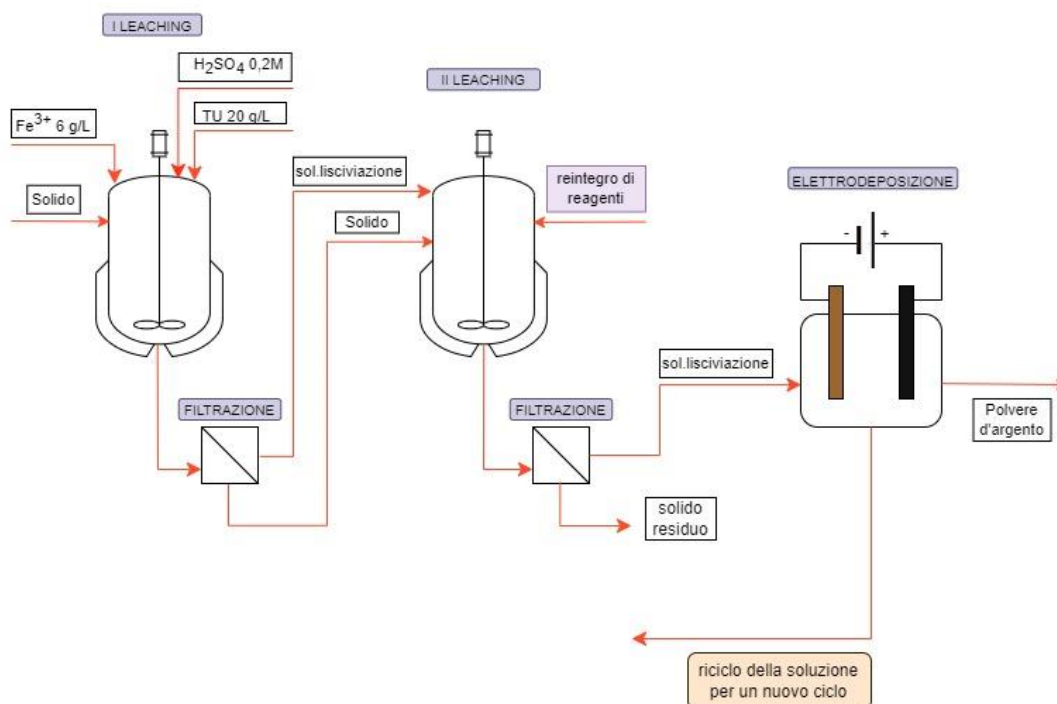


Figura 7.35- schematizzazione di tre cicli di trattamento con reintegro di reagenti.

Nella tabella di seguito è riportato il bilancio di materia.

Input, kg		Output, kg	
Solido	10,0	Solido secco	9,91
acqua	32,4	umidità Solido	0,65
tiourea	1,28	polvere di Ag	0,06
solfo ferrico	4,41	acque reflue	38,8
acido solforico 50%	1,3		
totale	49,0	totale	49,0

Tabella 7.35 -bilanci di materia per tre cicli di trattamento con reintegro di reagenti.

Per il calcolo della polvere di argento sono state considerate le rese di lisciviazione raggiunte in laboratorio, rispettivamente pari all'84% per il I ciclo, 75% per il II e 72% per il III, per una media del 77,3%. Sommando i contributi dei tre cicli si è stato ottenuto il valore totale di 0,055 kg. In questo caso le acque reflue sono costituite unicamente dalla soluzione lisciviante del II step dell'ultimo ciclo che viene smaltita dopo esser stata sottoposta ad elettrodeposizione. La densità in questo caso è risultata sperimentalmente pari a 1,2 kg/L.

Sulla base del bilancio di materia sono stati poi calcolati i costi dei reagenti, riportati in tabella 7.36.

Costo reagenti per il trattamento di 10 kg di schede flessibili			
	kg	€/kg	€
acqua	32,4	0,0015	0,05
tiourea	1,28	1,00	1,28
solfo ferrico	4,41	0,30	1,32
acido solforico 50%	1,3	0,13	0,17
totale			2,82

Tabella 7.36 - costo dei reagenti per tre cicli con reintegro degli stessi.

In questo caso alla tiourea, che costituisce il reagente più costoso, è attribuibile il 45 % del totale, come si vede nel grafico sottostante. La percentuale più alta (47 %) è invece dovuta al solfo ferrico, che viene reintegrato totalmente ad ogni step.

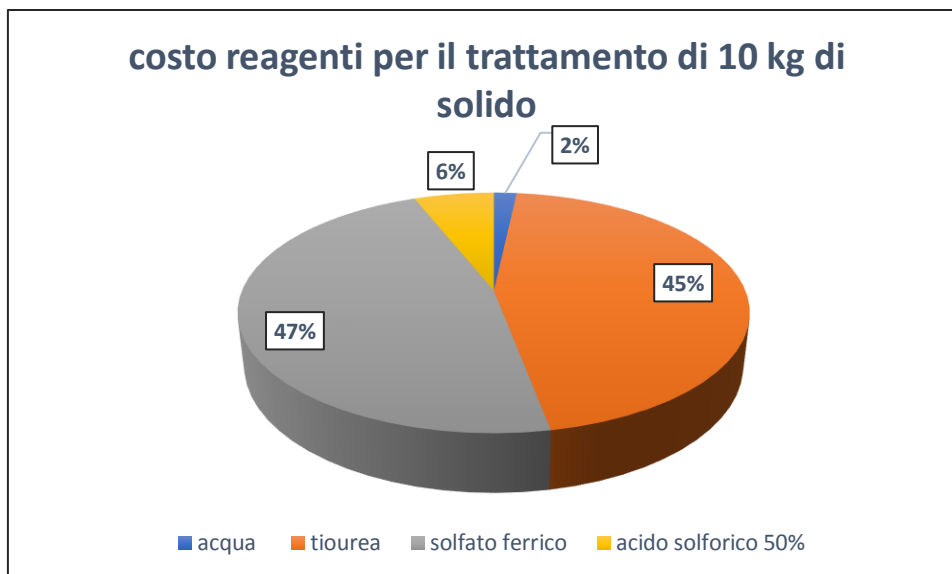


Figura 7.36 - costo dei reagenti per tre cicli di trattamento con reintegro di reagenti.

In tabella è riportato il costo di smaltimento delle acque reflue, che in questo caso sono costituite unicamente dalla soluzione lisciviante dopo elettrodeposizione del III ciclo..

costo smaltimento acque reflue		
m^3	$\text{€}/m^3$	€
0,03	130	4,02

Tabella 7.37- costo di smaltimento delle acque reflue per tre cicli con reintegro di reagenti

In questa configurazione di processo ciò che è stato descritto per il I ciclo avviene per tre volte. A fine I ciclo la soluzione sottoposta ad elettrodeposizione viene trasferita da PC113 al TK112 e poi riportata in R102 dalla pompa PC108, in cui viene fatto un reintegro dei reagenti ed inizia il II ciclo. Ciò si ripete tra il secondo ed il terzo ciclo, per cui in totale:

- L'agitatore del reattore R102 lavora 15 min per ogni step per un totale di 6 step, per un totale di 1,5 h;
- la pompa PP201, che lavora per 1,5 min, entra in funzione 6 volte per un totale di 0,15 h;
- la pompa PP301, che lavora per 1,5 min, entra in funzione 6 volte per un totale di 0,15 h;
- la pompa centrifuga PC108, che lavora per 5 min, entra in funzione 10 volte per un totale di 0,83 h;
- la pompa PC110 lavora 6h durante l'elettrodeposizione;

- la pompa PC113 lavora per 1 min per tre volte (0,05 h), due per il ricircolo della soluzione ed una per mandare la soluzione al TK112 e poi a smaltimento.

A ciò si aggiunge il consumo di energia delle tre elettrodeposizioni, calcolato come in precedenza.

Costo energia				
	P, kW	tempo, h	consumo energetico, kWh	€
PP-201	0,5	0,15	0,15	0,03
PP-301	0,5	0,15	0,15	0,03
PC-108	0,75	0,83	0,63	0,23
PC-110	0,025	6	0,15	0,05
PC-113	0,55	0,005	0,03	0,01
elettrodeposizione 2h			0,22	0,08
agitazione per la preparazione della soluzione	0,18	1,5	0,27	0,10
			totale	0,52

Tabella 7.38 - costo complessivo dell'energia per tre cicli con reintegro di reagenti

I costi operativi totali per il trattamento di 10 kg di schede flessibili, facendo riferimento a tre cicli con riutilizzo della soluzione, ammontano a soli 7,37 €. Dalla quantità di argento recuperata, pari a 0,055 kg, si può ottenere un ricavo economico di 34,3 €, considerando come prezzo di vendita dell'argento quello di 620 €/kg. Tale valore si riferisce all'argento con una purezza del 99%. La stima effettuata non tiene conto del deprezzamento dovuto alla minore purezza dell'argento recuperato. Come è evidente dal grafico a torta, il grande vantaggio nella configurazione di processo con tre cicli di trattamento con reintegro di reagenti dal punto di vista economico risiede nella drastica riduzione del costo di smaltimento delle acque reflue. Si è passati infatti da 25,28 € per lo scenario iniziale, a 12,37 € per un ciclo con reintegro di reagenti a poco più di 4 €.

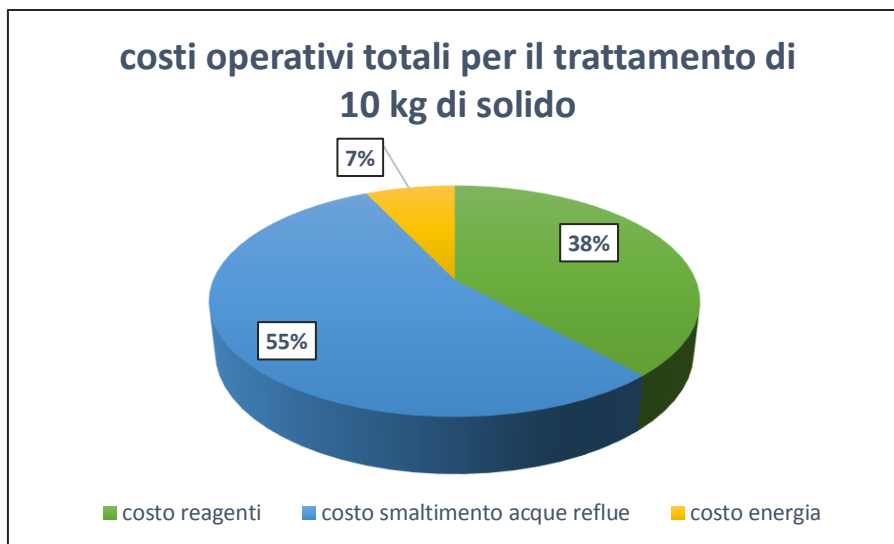


Figura 7.37 - costi operativi totali per tre cicli di trattamento con reintegro di reagenti

Inoltre, pur effettuando tre cicli, il costo dell'energia rappresenta ancora una percentuale molto bassa, mentre il costo dei reagenti non supera il 40%. Nella tabella sottostante è riportato un confronto di ciascuna voce dei costi operativi e di quelli totali per i tre scenari studiati.

	Costo reagenti	Costo smaltimento acque reflue	Costo energia elettrica	Costi operativi totali
Scenario iniziale: due step con soluzione fresca	6,66 €	25,28 €	0,27 €	32,12 €
Un ciclo con reintegro di reagenti	4,35 €	12,37 €	0,25 €	17,12 €
Riutilizzo della soluzione per tre cicli di trattamento	2,82 €	0,25 €	0,52 €	7,37 €

Tabella 7.39 - confronto dei costi operativi per i tre scenari per il trattamento di 10 kg di Solido

7.5.1 Scale-up: impianto industriale

È stata ipotizzata la realizzazione di un impianto industriale per il trattamento di una tonnellata di circuiti stampati flessibili tramite tre cicli con ricircolo della soluzione. Il volume ipotizzato per il reattore in cui avviene la lisciviazione è di 3 m^3 . Di conseguenza, lavorando con una percentuale p/v del 10%, sarà possibile trattare 300 kg di Solido per ogni ciclo.

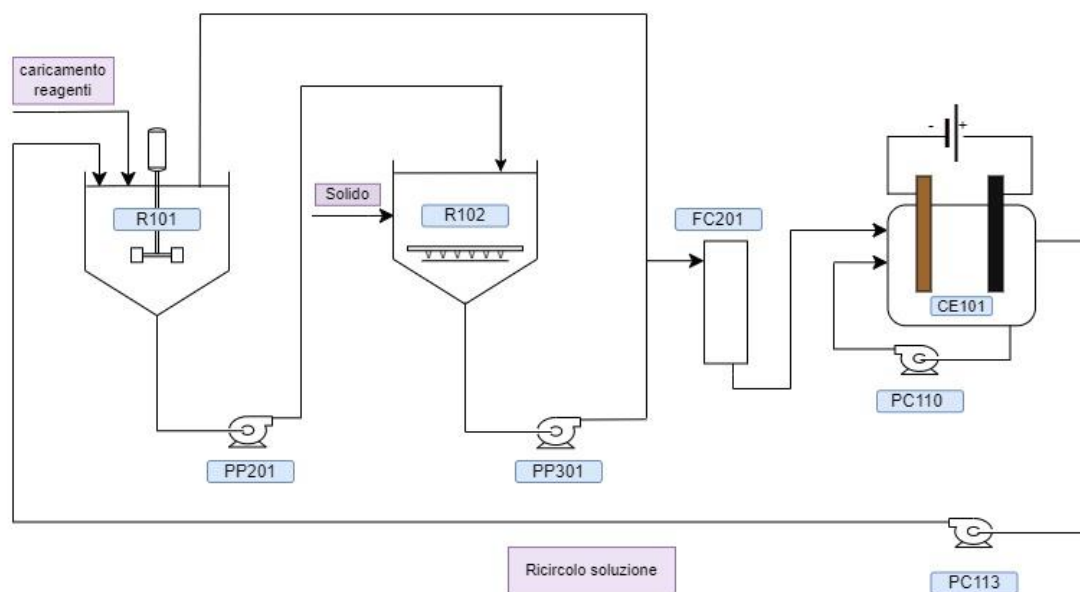


Figura 7.38 - schema del processo su scala industriale.

Per l'esecuzione del processo, come si vede in figura 4.16, sono necessari due reattori, denominati R101 e R102. Il primo è dotato di agitazione meccanica necessaria per la preparazione della soluzione lisciviante ed ha anch'esso un volume di m^3 . In R102, dotato di setto poroso, avvengono i due step di lisciviazione. La pompa pneumatica PP201 trasferisce la soluzione lisciviante da R101 a R102. La pompa pneumatica PP301, dopo il I step, porta la soluzione lisciviante nuovamente in R101 dove viene effettuato il reintegro dei reagenti e si prepara la soluzione del II step. Da qui, PP201 trasferisce tale soluzione in R102 in cui avviene il secondo step di lisciviazione. Dopo di ciò, la pompa pneumatica PP301 trasferisce la soluzione in cui è disciolto l'argento all'elettrodeposizione nella CE101, con volume di 3 m^3 . Dopo la lisciviazione nel reattore R102, è opportuno prevedere l'utilizzo di un filtro a cartuccia (FC201) prima di effettuare l'elettrodeposizione. La pompa centrifuga PC110 ricircola continuamente la soluzione sottoposta ad elettrodeposizione, mentre PC113, anch'essa centrifuga, consente il ricircolo della soluzione che viene rimandata in R101. Qui viene effettuato il reintegro dei reagenti prima di cominciare un nuovo ciclo.

7.6 BILANCI DI MATERIA PER IL TRATTAMENTO DI UNA TONNELLATA DI CIRCUITI STAMPATI FLESSIBILI PER TRE CICLI CON REINTEGRO DI REAGENTI

Sono stati svolti i bilanci di materia, riportati in tabella 4.16, riferiti al trattamento di una tonnellata di circuiti stampati flessibili tramite tre cicli, in ognuno dei quali vengono trattati 333,3 kg di Solido. Anche in questo caso si è considerato l'utilizzo di acido solforico al 50% p/p (densità 1,4 kg/L), come accade solitamente a livello industriale. Si è inoltre tenuto conto dell'umidità dei circuiti stampati trattati, calcolata in base a misure in laboratorio e pari a 6,5% e di quella della polvere di argento dopo elettrodeposizione, pari al 50%.

Input, kg		Output, kg	
Solido	1000,0	Solido secco	991,2
acqua	3239,8	umidità Solido	64,9
tiourea	127,8	polvere di Ag	5,5
solfato ferrico	441,2	acque reflue	3878,3
acido solforico 50%	130,9		
totale	4940,0	totale	4940,0

Tabella 7.40 - bilanci di materia per il trattamento su scala industriale.

Per il calcolo della polvere di argento sono state considerate le rese di lisciviazione ottenute in scala laboratorio, rispettivamente pari all'84% per il I ciclo, 75% per il II e 72% per il III, per una media del 77,3%. Sommando i contributi dei tre cicli si è ottenuto il valore totale di 5,5 kg di argento recuperato.

7.6.1 Costi d'investimento

Per valutare la fattibilità economica del processo, sono stati innanzitutto calcolati i costi di investimento (CAPEX) e i costi operativi (OPEX) del processo. In seguito, è stato calcolato

l'ammortamento, il PBT (*tempo di ritorno dell'investimento*), il VAN (*valore attuale netto*), il MOL (*marginale operativo lordo*) e il ROI (*Ritorno sull'investimento*).

I costi di investimento comprendono i costi diretti e quelli indiretti. Si è partiti innanzitutto dai costi delle apparecchiature necessarie all'esecuzione del processo, riportati in tabella 4.17.

Costo Apparecchiature	
reattori R101 e R102	15.000 €
filtro a cartuccia	1.000 €
pompa pneumatica a membrana PP-201	6.000 €
pompa pneumatica a membrana PP-301	6.000 €
pompa centrifuga PC-110	1.200 €
pompa centrifuga ricircolo PC-113	3.800 €
CE101	70.000 €
totale	103.000€

Tabella 7.41 - costo totale delle apparecchiature.

Il costo dei reattori è da considerarsi compreso di agitatore. I costi delle altre apparecchiature sono stati stimati grazie al calcolatore online "Equipment costs" di Peters Max S. Timmerhaus, Klaus D. West e Ronald E. Le altre voci comprese nei costi diretti sono il piping e le valvole, i costi per il movimento terra ed opere civili necessarie per la costruzione, quelli per la strumentazione e il software a supporto e il costo per l'impianto elettrico e per le apparecchiature ausiliarie. Queste state calcolate come percentuali del costo totale delle apparecchiature, come è illustrato nella tabella 7.42. .

Costi diretti		
Piping e valvole	20%	20.600 €
Movimento terra e opere civili	8%	8.240 €
Strumentazione	10%	10.300 €
Software	3%	3.090 €
Impianto Elettrico	10%	10.300 €
Ausiliarie	8%	8.240 €
totale		163.770€

Tabella 7.42 - costi diretti totali del processo

I costi indiretti comprendono quelli dovuti all'ingegneria, al montaggio di tutte le apparecchiature necessarie e una quota per le contingenze. Questi sono stati calcolati come percentuali del totale dei costi diretti, come mostrato nella tabella 7.43.

Costi indiretti		
Ingegneria	20%	32.754 €
Montaggio	30%	49.131 €
Contingenze	7%	11.464 €
totale		93.349 €

Tabella 7.43 - costi indiretti totali del processo.

I costi totali di investimento ammontano quindi a 257.119 €.

7.6.2 Costi operativi

I costi operativi del trattamento svolto comprendono i costi dei reagenti, i costi di smaltimento delle acque reflue e l'energia elettrica consumata per l'esecuzione del processo.

Nella tabella 7.44 sono riportati i costi dei reagenti necessari per il trattamento di una tonnellata di schede flessibili.

Costo reagenti per il trattamento di una tonnellata di circuiti stampati flessibili			
	kg	€/kg	€
acqua	3239,8	0,0015	4,9
tiourea	127,8	1,00	127,8
solfo ferrico	441,2	0,30	132,4

acido solforico	130,9	0,13	17,02
50%			
	totale		282,0

Tabella 7.44 - costo dei reagenti per una tonnellata di Solido.

Come si vede dal grafico a torta nella figura 7.38, la maggior parte del costo dei reagenti è dovuto al solfato ferrico.

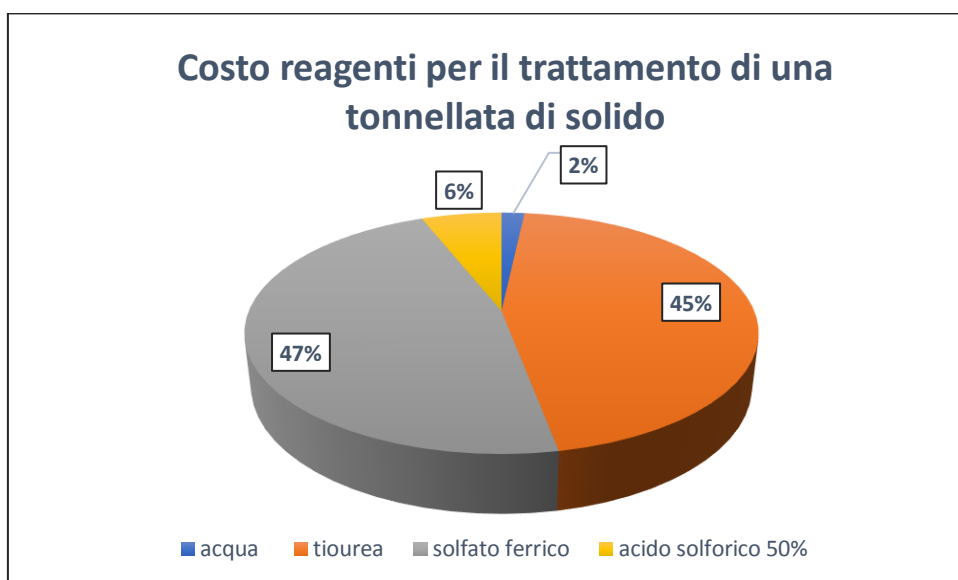


Figura 7.38 - costo reagenti per il trattamento di una tonnellata di Solido.

Nella tabella seguente invece, sono riportati i costi di smaltimento delle acque reflue, costituite esclusivamente dalla soluzione lisciviante del terzo ciclo dopo esser stata sottoposta ad elettrodeposizione.

costo smaltimento acque reflue		
m ³	€/m ³	€
3,09	130	402,70

Tabella 7.44 - costo dello smaltimento delle acque reflue per una tonnellata di Solido.

Sono stati calcolati poi i consumi energetici richiesti dalle elettrodeposizioni, dall'agitazione meccanica per la preparazione della soluzione lisciviante e dal funzionamento delle pompe per il trasferimento delle soluzioni, riportati in tabella 4.22.

- L'agitatore del reattore R101 lavora 15 min per ogni step per un totale di 6 step, per un totale di 1,5 h;
- la pompa PP201, con potenza di 1 kW, lavora per 1,5 min ed entra in funzione 6 volte per un totale di 0,15 h;
- la pompa PP201, con potenza di 1 kW, lavora per 1,5 min ed entra in funzione 6 volte per un totale di 0,15 h;
- la pompa PC110, con potenza 0,1 kW, lavora 6h durante l'elettrodeposizione;
- la pompa PC113, con potenza di 1 kW, lavora per 15 min per tre volte (0,8 h).

Costo energia elettrica (per trattamento di 900 kg di Solido)				
	P, kW	tempo, h	consumo energetico, kWh	€
PP-201	1	1,5	1,5	0,54
PP-301	1	1,5	1,5	0,54
PC-110	0,1	6	0,6	0,22
PC-113	1	0,8	0,7	0,27
elettrodeposizione 2h			24,0	24,0
agitazione per la preparazione della soluzione lisciviante	4,2	1,5	6,3	2,28
		totale		27,89€

Tabella 7.45- costo dell'energia elettrica per 900 kg di Solido.

Per l'agitatore si è considerato che entra in funzionamento sei volte, ciascuna per una durata di 15 min, per un totale di 1,5h. La potenza dell'agitatore è risultata essere di 4,2 kW. Tale risultato proviene dai calcoli riportati in tabella 7.46.

Volume R101	3 m³
--------------------	------------------------

D	1,56	m
Di	0,521	
Gm	800	s ⁻¹
P _{teo}	2112	W
P	4224	W
n	2,69	rps
	161,73	rpm
P/V	1,4	

Tabella 7.46 - calcolo della potenza dell'agitatore.

Per il reattore R101 è stata fissata una geometria standard, in cui l'altezza del reattore è uguale al diametro. Il diametro della girante del reattore è stato posto uguale ad 1/3 del diametro del reattore. A questo punto si è fissata un'entità dell'agitazione di 800 s⁻¹ ed è stata calcolata la potenza teorica dell'agitatore, secondo la formula:

$$P_{teorica} = Gm^2 \cdot \mu \cdot V = 800^2 \cdot \frac{1}{s^2} \cdot 1100 \frac{N \cdot s}{m^2} \cdot 3 m^3 = 2112 W = 2,11 kW$$

dove Gm è l'entità dell'agitazione, μ è la viscosità pari a 0,0011 Pa·s e V è il volume del reattore.

La potenza reale è stata considerata il doppio di quella teorica ed è risultata di 4,2 kW. A questo punto si ipotizza l'utilizzo di un agitatore radiale a quattro lame, con $Np = 5,1$.

La potenza reale è uguale a:

$$P = Np \cdot \rho \cdot n^3 \cdot Di^5$$

In cui ρ è la densità della soluzione pari a 1100 kg/m³. Da tale formula è possibile calcolare n , il numero di giri al secondo e quindi i giri al minuto.

I calcoli riportati nella tabella 7.45 sono riferiti a 900 kg di Solido, ovvero la quantità che, con le apparecchiature considerate, è possibile trattare in tre cicli. Il costo totale dell'energia elettrica è stato quindi riportato ad una tonnellata, per un costo totale di 30,99 €.

Per calcolare i costi operativi annui, riportati in tabella 7.47, sono stati considerati 250 giorni lavorativi all'anno e una capacità annua di 125 tonnellate. Tale valore dovrebbe essere valutato più

accuratamente tramite un'analisi di mercato, indagando la quantità di schede flessibili prodotte ogni anno e il tempo medio in cui queste rimangono in uso prima di dover essere smaltite.

costi operativi annui		
reagenti		35.251 €
energia elettrica		3.873 €
smaltimento acque		50.338 €
manutenzione	3%	7.714 €
spese generali	10%	25.712 €
utilities	10%	25.712 €
ammortamento		34.711 €
totale		183.311 €

Tabella 7.47 - costi operativi annui per il processo industriale.

I costi dei reagenti, dell'energia elettrica e dello smaltimento acque sono stati calcolati moltiplicando il valore riferito ad una tonnellata per la capacità annua. Manutenzione, utilities e spese generali sono stati calcolati come percentuale dei costi totali di investimento.

7.6.3 Ricavi, PBT e VAN

Sono stati calcolati poi i ricavi annui, provenienti dal recupero dell'argento. È stata considerata una concentrazione media di argento nei circuiti stampati flessibili, pari a 0,84% in peso e una resa di lisciviazione per ogni ciclo di 84%. Il recupero medio di argento per elettrodeposizione è stato ipotizzato pari al 95%, poiché nell'impianto industriale ciò che non si riesce a recuperare durante elettrodeposizione resta comunque in circolo all'interno dell'impianto e può essere recuperato durante l'elettrodeposizione del ciclo successivo. Con queste ipotesi, da ogni tonnellata di Solido (schede flessibili) si possono ricavare 6,7 kg di argento. Moltiplicando tale valore per la capacità annua e per il costo dell'argento per kg si ottiene il ricavo annuo, considerando il prezzo attuale dell'argento pari a 620 €/kg.

Nelle tabelle 7.48 e 7.49 sono riportati i flussi di cassa relativi a 10 anni. Moltiplicando i kg di prodotto recuperati per anno per il ricavo ottenibile dalla vendita dell'argento al kg, si ottiene il

fatturato annuo. Il reddito operativo si ottiene sottraendo al fatturato i costi operativi e l'ammortamento. Il reddito netto si calcola invece sottraendo al reddito operativo le imposte, pari al 37% del reddito operativo stesso. In seguito, vengono calcolati i flussi di cassa sottraendo al fatturato le imposte e l'ammortamento. Il fattore di sconto viene calcolato secondo la formula:

$$fattore\ di\ sconto = \frac{1}{(1 + i)^n}$$

In cui i è uguale al 10% e n corrisponde all'anno. Per trovare il valore attuale si moltiplicano i flussi di cassa per il fattore di sconto.

anno	0	1	2	3	4	5
kg di prodotto recuperato/anno		837,9	837,9	837,9	837,9	837,9
ricavo vendita (entrata), €/kg		620	620	620	620	620
fatturato		519.498 €	519.498 €	519.498 €	519.498 €	519.498 €
Ammortamento		34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €
costi operativi		59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €
reddito operativo		424.934 €	424.934 €	424.934 €	424.934 €	424.934 €
Imposte		157.226 €	157.226 €	157.226 €	157.226 €	157.226 €
reddito netto		267.708 €	267.708 €	267.708 €	267.708 €	267.708 €
flussi di cassa	-257.119 €	302.419 €	302.419 €	302.419 €	302.419 €	302.419 €
cumulati	-257.119 €	45.301 €	347.720 €	650.139 €	952.559 €	1.254.978 €
fattore di sconto	1	0,909090	0,826446	0,751312	0,6830134	0,620921
valore attuale	-257.119 €	274.927 €	249.933 €	227.212 €	206.557 €	187.779 €

cumulati con il fattore di sconto applicato	-257.119 €	17.808 €	267.741 €	494.953 €	701.510 €	889.289 €
--	---------------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Tabella 7.48 - flussi di cassa per i primi 5 anni

	6	7	8	9	10
kg di prodotto recuperato/anno	837,9	837,9	837,9	837,9	837,9
ricavo vendita (entrata), €/kg	620	620	620	620	620
Fatturato	519.498 €	519.498 €	519.498 €	519.498 €	519.498 €
Ammortamento	34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €
costi operativi	59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €
reddito operativo	424.934 €	424.934 €	424.934 €	424.934 €	424.934 €
Imposte	157.226 €	157.226 €	157.226 €	157.226 €	157.226 €
reddito netto	267.708 €	267.708 €	267.708 €	267.708 €	267.708 €
flussi di cassa Cumulati	302.419 € 1.557.398 €	302.419 € 1.859.817 €	302.419 € 2.162.236 €	302.419 € 2.464.656 €	302.419 € 2.767.075 €
fattore di sconto	0,5647393	0,5135812	0,4650738	0,4240962	0,3855429
valore attuale	170.708 €	155.189 €	141.081 €	128.255 €	116.596 €
cumulati con il fattore di sconto applicato	1.059.996 €	1.215.185 €	1.356.266 €	1.484.522 €	1.601.117 €

Tabella 7.49 - flussi di cassa dal sesto al decimo anno

Il valore del flusso di cassa cumulato con il fattore di sconto applicato a 10 anni rappresenta il VAN, pari a 1.601.117 €. In tabella sono riportati i valori del PBT, del MOL. Il PBT rappresenta il tempo necessario per recuperare i fondi spesi in un investimento e si ottiene dividendo il ricavo per i costi d'investimento. Il MOL costituisce la redditività senza considerare le imposte, i costi operativi e l'ammortamento. Dividendo il MOL per i costi d'investimento e moltiplicando per 100 si ottiene il ROI..

PBT	0,5 anni
MOL	336.186 €
ROI	131%

Tabella 7.50 - calcolo del PBT, MOL e VAN

Dal valore alto del VAN e dal breve tempo di rientro dell'investimento si può concludere che il processo è altamente redditizio.

7.6.4 Fattibilità economica del processo ipotizzando una resa minore

È stata valutata la fattibilità economica del processo considerando non più una resa di dissoluzione dell'argento dell'84%, ma del 60%. Ciò potrebbe accadere, ad esempio, per una scarsa esposizione dei circuiti stampati flessibili all'interno del reattore principale. In questo modo con il trattamento di una tonnellata di circuiti stampati flessibili si ottengono 4,8 kg di argento, mantenendo il recupero per elettrodeposizione pari al 95%. I costi di investimento ed i costi operativi del trattamento restano ovviamente gli stessi, pari rispettivamente a 251.119 € e 183.311 €. Il ricavo annuo scende da 519.438 € a 371.070 €.

Nelle tabelle 7.51 e 7.52 sono riportati i flussi di cassa relativi a 10 anni.

anno	0	1	2	3	4	5
kg di prodotto recuperato/anno		598,5	598,5	598,5	598,5	598,5

ricavo vendita		620	620	620	620	620
(entrata), €/kg						
Fatturato		371.070 €	371.070 €	371.070 €	371.070 €	371.070 €
ammortamento		34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €
costi operativi		59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €
Reddito operativo		276.506 €	276.506 €	276.506 €	276.506 €	276.506 €
Imposte		102.307 €	102.307 €	102.307 €	102.307 €	102.307 €
reddito netto		174.199 €	174.199 €	174.199 €	174.199 €	174.199 €
flussi di cassa	-257.119€	208.910 €	208.910 €	208.910 €	208.910 €	208.910 €
Cumulati	-257.119€	-48.209 €	160.701 €	369.610 €	578.520 €	787.430 €
fattore di sconto	1	0,9090909	0,826446	0,75131	0,683013	0,620921
valore attuale	-257.119€	189.918 €	172.653 €	156.957 €	142.688 €	129.717 €
cumulati con il fattore di sconto applicato	-257.119€	-67.201 €	105.452 €	262.409 €	405.097 €	534.813 €

Tabella 7.51 - flussi di cassa per i primi 5 anni ipotizzando una resa minore del processo.

anno	6	7	8	9	10
kg di prodotto recuperato/anno	598,5	598,5	598,5	598,5	598,5
ricavo vendita	620	620	620	620	620

(entrata), €/kg					
Fatturato	371.070 €	371.070 €	371.070 €	371.070 €	371.070 €
Ammortamento	34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €	34.711 €
costi operativi	59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €	59.853 €
reddito operativo	276.506 €	276.506 €	276.506 €	276.506 €	276.506 €
Imposte	102.307 €	102.307 €	102.307 €	102.307 €	102.307 €
reddito netto	174.199 €	174.199 €	174.199 €	174.199 €	174.199 €
flussi di cassa	208.910 €	208.910 €	208.910 €	208.910 €	208.910 €
Cumulati	996.340 €	1.205.249 €	1.414.159 €	1.623.069 €	1.831.979 €
fattore di sconto	0,564473 €	0,513158	0,466507	0,424097	0,385543
valore attuale	117.924 €	107.204 €	97.458 €	88.598 €	80.544 €
cumulati con il fattore di sconto applicato	652.738 €	759.941 €	857.399 €	945.997 €	1.026.541 €

Tabella 7.52 - flussi di cassa dal sesto al decimo anno ipotizzando una resa minore del processo

Il VAN ammonta a 1.026.541 €. In tabella 7.53 sono riportati il PBT, il MOL e il ROI. Tali valori dimostrano che nonostante la resa di dissoluzione dell'argento diminuisca, il trattamento proposto rimane comunque economicamente sostenibile.

PBT	0,7 anni
MOL	187.759 €
ROI	73%

Tabella 7.53 - calcolo del PBT, MOL e VAN ipotizzando una resa minore del processo.

7.7 CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stato sviluppato un processo idrometallurgico su circuiti stampati flessibili finalizzato al recupero dell'argento. Sul riciclo di questa tipologia di materiali ad oggi esistono pochi lavori scientifici poiché la loro diffusione non è ancora abbastanza ampia. Il processo idrometallurgico proposto, come ampiamente documentato all'interno di questo capitolo, prevede una lisciviazione dell'argento posto sulla superficie dei circuiti stampati tramite una soluzione acida e il suo successivo recupero mediante elettrodeposizione.

Il processo messo a punto durante l'attività sperimentale condotta presso il laboratorio di "Processi di valorizzazione e trattamento integrato di rifiuti e reflui industriali" (DIIE, Università dell'Aquila) ha consentito il recupero selettivo dell'argento, ottenendo delle rese elevate. Tale metallo pur non rientrando tra quelli critici, è però di vitale importanza per la transizione energetica in atto, in quanto il suo approvvigionamento ed utilizzo risultano essenziali in svariate applicazioni, che vanno dai pannelli fotovoltaici al settore automotive.

Per il recupero di metalli di interesse da circuiti stampati a fine vita, i processi idrometallurgici sono largamente studiati ed applicati grazie alle elevate rese e al basso dispendio di energia. Tuttavia, il principale svantaggio associato ad essi è la quantità di acque reflue generate che si traduce in elevati costi richiesti per il loro smaltimento. Pertanto, l'ottimizzazione del processo studiato attraverso questo studio ha riguardato questi aspetti, ponendo attenzione sia alla sostenibilità ambientale che a quella economica.

Inizialmente, il Solido è stato trattato con due step di lisciviazione effettuati con soluzione fresca, a cui è seguita l'elettrodeposizione per il recupero dell'argento disciolto nella soluzione. Si è osservato, infatti, che con un solo step di lisciviazione si raggiungeva una resa di dissoluzione dell'argento del 65%; effettuando un secondo step di lisciviazione invece si sono ottenute rese al di sopra del 90%. Il secondo scenario ha previsto il riutilizzo della soluzione lisciviante del primo step per trattare lo stesso Solido in un secondo step, in cui si effettua un opportuno reintegro di reagenti. La tiourea è stata aggiunta in base alla quantità titolata nella soluzione del primo step, l'acido solforico in base alla variazione del pH e la concentrazione del Fe^{3+} è stata variata nel range 0–6 g/L in modo da individuare le condizioni ottimali. Tali prove hanno dimostrato che è necessario reintrodurre tutto il solfato ferrico nel secondo step per massimizzare la resa, dimostratasi mediamente pari all'84%, mentre il recupero per elettrodeposizione ha raggiunto l'80% circa. Con

l'obiettivo di ridurre ulteriormente le acque reflue generate e la quantità di reagenti da integrare, nel terzo scenario la soluzione sottoposta ad elettrodeposizione a fine ciclo (da cui è stato già recuperato l'argento) è stata riutilizzata per trattare tramite altri due cicli nuovi circuiti stampati flessibili. I risultati ottenuti hanno dimostrato che ciò non comporta una diminuzione significativa della resa di lisciviazione dell'argento, risultata mediamente pari al 77%. Inoltre, si è osservato che l'acido solforico non deve essere aggiunto ad ogni step poiché il pH si mantiene intorno al valore ottimale di uno e soprattutto che la tiourea deve essere aggiunta nel primo step dei cicli successivi in minima quantità (5% rispetto al primo step del I ciclo) poiché viene parzialmente rigenerata durante l'elettrodeposizione. Ciò consente di ridurre la quantità di reagenti utilizzata. Per ognuno dei tre scenari studiati sono stati descritti i bilanci di materia per il trattamento di 10 kg di circuiti stampati flessibili, poiché è stato preso come riferimento l'impianto pilota situato presso il sito industriale Lorusso Estrazione, in cui il reattore chimico in cui avviene la lisciviazione ha un volume utile di 0,1 m³. Lavorando al 10% p/v si possono trattare quindi 10 kg/batch. È stata valutata poi la sostenibilità economica dei tre scenari studiati. Dal confronto tra queste si può concludere che il trattamento tramite tre cicli con riutilizzo della soluzione permette di risparmiare notevolmente sui costi di smaltimento delle acque reflue che, da 25,28 e 12,37 € per gli scenari precedenti, scendono fino a 4,03 €. Anche il risparmio sul costo dei reagenti, per i motivi citati in precedenza, si riduce a 2,82 € rispetto ai 6,66 € e 4,35 € dei primi due scenari. Grazie alla diminuzione della quantità di acque reflue prodotte, il processo con tre cicli di trattamento e riutilizzo della soluzione risulta particolarmente sostenibile anche dal punto di vista ambientale, secondo un approccio MLD (Minimal Liquid Discharge). Per questi motivi, è stato effettuato uno studio per uno scale up ipotizzando la realizzazione di un impianto industriale in cui svolgere tale processo idrometallurgico, valutandone i costi di investimento (CAPEX), i costi operativi (OPEX) e calcolando i flussi di cassa per il trattamento di 125 tonnellate annue di circuiti stampati flessibili. Il processo si è dimostrato molto redditizio, come dimostra il PBT (Pay-back time) di soli 0,5 anni e il VAN (valore attuale netto) di 1.601.117 €. Inoltre, è stata studiata la fattibilità economica del processo anche ipotizzando di ottenere recuperi dell'argento più bassi, concludendo che tale criticità non andrebbe ad impattare sulla redditività in modo significativo. L'argento recuperato presenta soprattutto impurezze di ferro e rame e composti organici derivanti dalla degradazione della tiourea. Questi ultimi possono essere rimossi tramite un trattamento termico a 600 °C, aumentando notevolmente la purezza dell'argento, che raggiunge l'84%. Questo prodotto può essere venduto direttamente oppure può essere riutilizzato come precursore per la formulazione di nuovi inchiostri. L'inchiostro potrebbe essere poi utilizzato dai produttori di circuiti stampati flessibili. In questo

modo si realizzerebbe pienamente la circolarità dell'argento secondo l'approccio dell'economia circolare alla base di questo lavoro di tesi.

CAPITOLO 8 - LCD

8.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

La lavorazione di questi rifiuti è stata studiata su due tipi di ITO glass. Come già visto in precedenza:

1. Il primo ITO aveva uno spessore di 0,55 mm, 80 Ohm/mq - dove lo strato ITO è spesso 30 ± 5 nm;
2. il secondo ITO aveva uno spessore di 0,7 mm, 4,5 Ohm/sq - dove lo strato di ITO è spesso 350 ± 30 nm e rivestito su entrambi i lati.

Il campione è stato attaccato con acqua regia e la soluzione risultante è stata successivamente analizzata mediante ICP-OES per determinare il contenuto di In e Sn. La Tabella 8.1 riassume la composizione media dei vetri ITO in termini di indio e stagno:

Attacco chimico	In, kg/t		Sn, kg/t		Media	
	min	max	min	max	In, %	Sn, %
Campione 1	0.060	0.070	0.015	0.020	0.007	0.002
Campione 2	0.925	1.890	0.129	0.243	0.12	0.01

Tabella 0-1 Composizione chimica di ITO glass

Quindi, è chiaro che il campione 2 è molto più ricco di indio e stagno rispetto al campione 1. Quindi, la Combinazione di questi due tipi di campioni darà risultati migliori rispetto al recupero del solo campione 1 perché, poiché il campione 2 ha un contenuto più elevato di metalli, il contenuto medio di metalli sarà molto più alto nelle soluzioni di lisciviazione, rendendo il processo anche economicamente più fruttuoso.

La composizione chimica è stata definita anche mediante analisi XRF. I principali componenti sono riportati nella Tabella 8.2. Oltre all'indio e allo stagno sono stati trovati solo elementi dovuti al vetro. Gli altri elementi determinati hanno una concentrazione inferiore all'1%.

Elementi	Campione 1	Campione 2
Si, %	37.9	30.5
Mg, %	4.4	2.7
Ca, %	4.8	5.4
S, %	1.6	0.1
K, %	< 1	1.5

Tabella 8.1 Composizione chimica ITO glass (analisi XRF)

Il modello XRD mostra i caratteristici picchi di Bragg:

1. Campione 1, lo strato di ITO ha uno spessore di 30 ± 5 nm - a causa della bassa concentrazione di In (0,071 kg/t) e Sn, è evidente solo la gobba legata alla presenza di una fase amorfa (vetro).
2. Campione 2, lo strato di ITO ha uno spessore di 350 ± 30 nm - in questo caso, la maggiore concentrazione di In (1,186 kg/t) e Sn permette di identificare i picchi di indio-stagno-ossido.

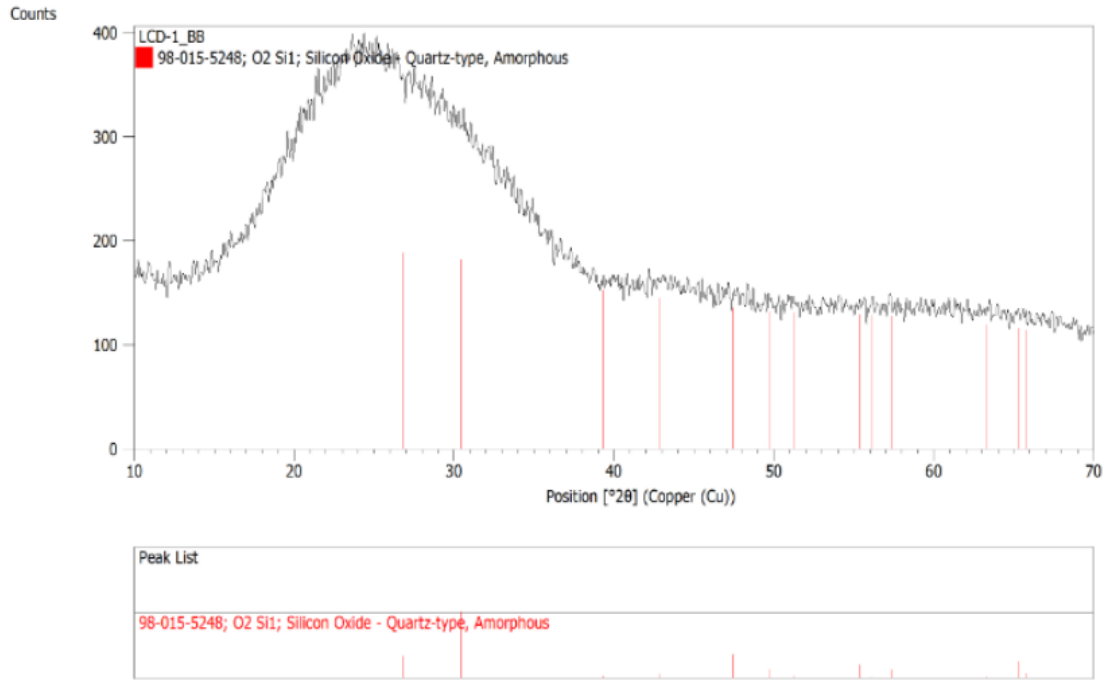


Figura 8.1 ITO glass XRD campione 1

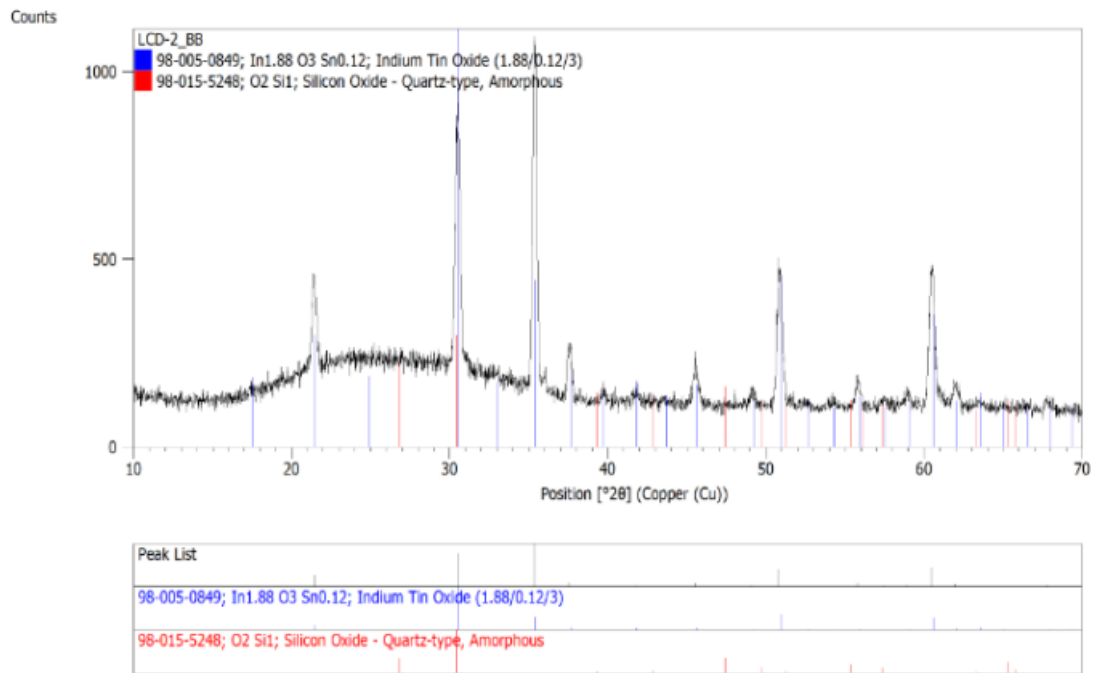


Figura 8.2 ITO glass XRD modelli campione 2

8.2 PROVE DI LISCIVIAZIONE

8.2.1 Descrizione del processo di lisciviazione

L'obiettivo di questo processo è recuperare i metalli presenti nei vetri ITO, in particolare il recupero dell'indio, che è un CRM. Il processo di base consiste quindi in:

- Lavaggio con acqua
 - Separazione Solido/liquido per ottenere un'acqua ricca di cristalli liquidi
- Lisciviazione acida
 - Separazione Solido/liquido per ottenere una soluzione ricca di Indio e Stagno
 - Precipitazione dello Stagno
 - Recupero dell'Indio

Nella Figura 8.3 è rappresentato il processo nello "scenario iniziale":

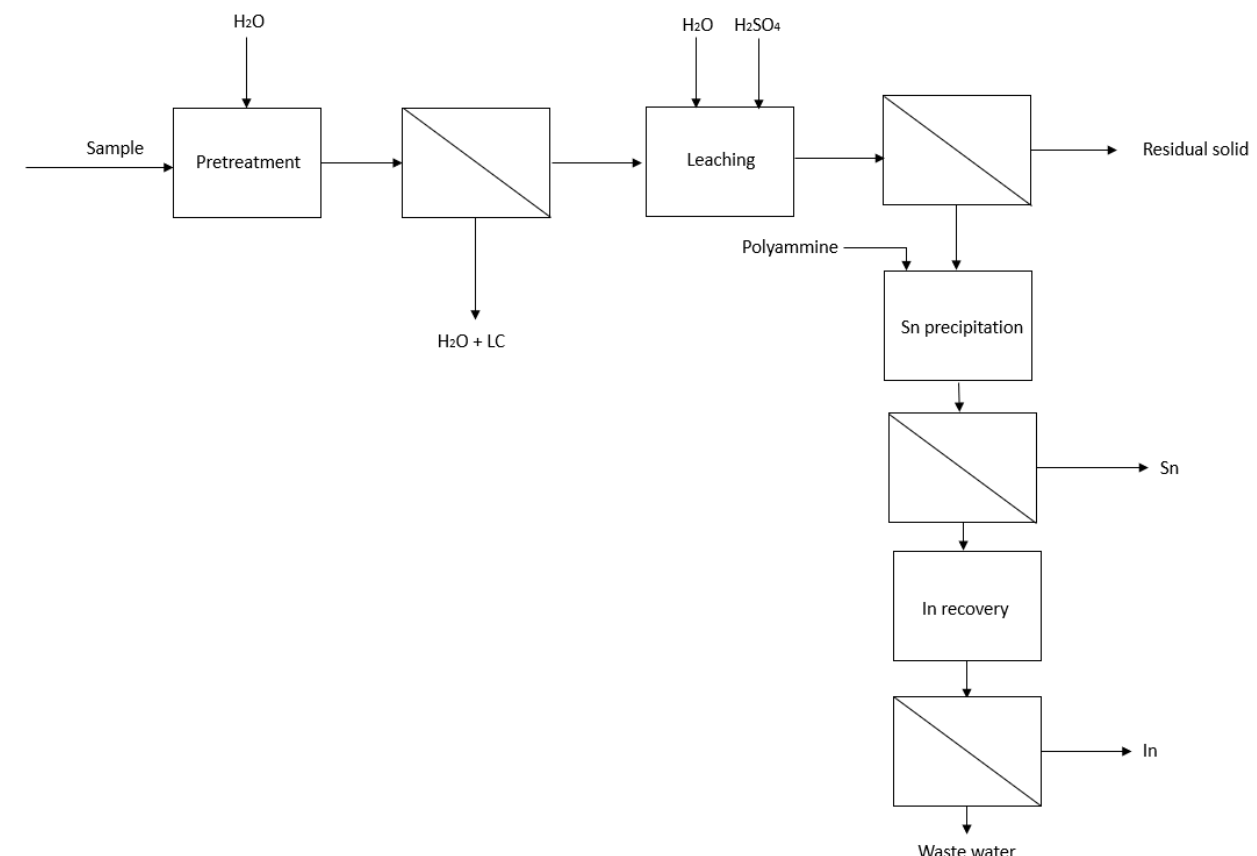


Figura 8.3 Schema a blocchi scenario iniziale

8.2.2 Test preliminari

In primo luogo, è stato importante definire quale fosse il miglior pretrattamento per preparare un campione al recupero dell'indio. Sono stati presi in considerazione due possibili modi:

1. Lavaggio con acetone
2. Lavaggio con acqua

Questo pretrattamento gioca un ruolo fondamentale nel processo perché, per recuperare l'indio dai vetri ITO, è necessario rimuovere lo strato LC altrimenti si osserva una resa di recupero dell'indio insoddisfacente. È nata quindi l'esigenza di confrontare il processo che funziona con il lavaggio con acetone con quello che funziona con il lavaggio ad acqua.

Le condizioni operative per il lavaggio con acetone sono:

- Densità della pasta: 10 % w/v
- Acetone: 50 mL
- Agitazione: 250 rpm
- Temperatura: Temperatura ambiente
- Tempo: 60 min.

Ogni reagente è stato caricato all'interno del pallone a $t = 0$ h e ogni trattamento di lisciviazione acida è stato effettuato per 60 minuti, poiché è stato precedentemente dimostrato che, in media, le quantità massime di metalli disciolti vengono raggiunte in questo lasso di tempo; la lisciviazione acida verrà studiata in profondità nel paragrafo successivo. I risultati sono riportati nelle tabelle seguenti:

Lavaggio con acqua-test 1		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.00	0.00
Quantità recuperata, mg	0.00	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.00	0.00

Tabella 8.3 Valori metallici prova di lavaggio-test 1

Lisciviazione acida-test 1		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	6.97	0.75
Quantità recuperata, mg	0.339	0.036
Efficienza lisciviazione, %	100.	88.8

Tabella 8.2 Valori metallici lisciviazione acida-test 1

Attacco acido-test 1				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	0.00	0.000	4.729	0.00
Sn	0.09	0.005		11.18

Tabella 8.3 Valori metallici attacco acido-test 1

Lisciviazione acida-test 2		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	6.71	2.57
Quantità recuperata, mg	0.343	0.118
Efficienza lisciviazione, %	100	94.8

Tabella 4.6 Valori metallici lisciviazione acida-test 2

Attacco acido-test 2				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	0.00	0.000	5.069	0.00
Sn	0.13	0.007		5.24

Tabella 8.7 Valori metallici Attacco acido-test 2

Alimentazione ricostituita-test 2		
-----------------------------------	--	--

	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.343	0.118
Quantità Totale, mg	0.343	0.124
Alimentazione Totale, g/t	67.69	24.49

Tabella 8.8 Alimentazione ricostituita-test 2

Lavaggio con Acetone-test 3		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.00	0.00
Quantità recuperata, mg	0.00	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.00	0.00

Tabella 8.9 Valori metallici lavaggio con acetone-test 3

Lisciviazione acida-test 3		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	4.81	0.48
Quantità recuperata, mg	0.240	0.023
Efficienza lisciviazione, %	77.3	67.8

Tabella 8.10 Valori metallici lisciviazione acida-test 3

Attacco acido-test 3				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	1.41	0.071	4.640	22.72
Sn	0.22	0.011		32.23

Tabella 8.11 Valori metallici attacco acido-test 3

Alimentazione ricostituita-test 3		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.240	0.023
Quantità Totale, mg	0.310	0.034
Alimentazione Totale, g/t	66.89	7.36

Tabella 8.12 Alimentazione ricostituita-test 3

Lavaggio Acetone-test 4		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.00	0.00
Quantità recuperata, mg	0.00	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.00	0.00

Tabella 8.13 Valori metallici lavaggio con acetone-test 4

Lisciviazione acida-test 4		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	4.74	0.29
Quantità recuperata, mg	0.238	0.014
Efficienza lisciviazione, %	66.6	20.5

Tabella 8.14 Valori metallici Lisciviazione acida-test 4

Attacco acido-test 4				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	2.38	0.119	4.818	33.37
Sn	1.12	0.056		79.52

Tabella 8.155 Valori metallici Attacco acido-test 4

Alimentazione ricostituita-test 4		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.238	0.014
Quantità Totale, mg	0.357	0.070
Alimentazione Totale, g/t	74.02	14.62

Tabella 8.16 Alimentazione ricostituita-test 4

Il lavaggio con acqua garantisce, in media, un'efficienza di lisciviazione del 100% per l'indio e dell'81% per lo stagno; il lavaggio con acetone mostra, in media, un'efficienza di lisciviazione del 72% per l'indio e del 44% per lo stagno.

Appare quindi chiaro che il pretrattamento degli ITO Glass con un lavaggio in acqua dà risultati decisamente migliori, in termini di efficienza di lisciviazione dei metalli, rispetto al lavaggio con acetone. Quindi, negli esperimenti successivi, quando è previsto il pretrattamento, si eseguirà sempre il lavaggio con acqua distillata.

8.2.3 Pre-lavaggio con acqua

Come già detto, tutti i campioni di ITO sono stati lavati con acqua distillata in seguito alla condizione operativa precedente:

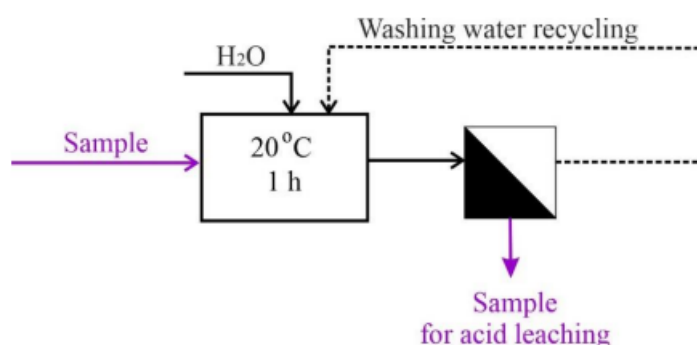


Figura 8.41 Lavaggio con acqua step

L'acqua di lavaggio del campione 1, subito dopo la prima fase di lavaggio, era piuttosto torbida e conteneva particelle disperse. Per capire la natura di queste sostanze in sospensione sono state eseguite le analisi TSS (Totale Suspended Solidos) e COD (Chemical Oxygen Demand). Il COD è la quantità di ossigeno disciolto che deve essere presente nell'acqua per ossidare i materiali chimici organici.

La composizione chimica dell'acqua di lavaggio dopo questa fase di pretrattamento senza riciclo dell'acqua di lavaggio (1 fase) e con riciclo dell'acqua di lavaggio per 3 volte (3 fasi) è riportata nella Tabella 8.17. Gli elevati livelli di COD nel campione 1 delle acque di lavaggio indicano alte concentrazioni di sostanze organiche che possono impoverire l'ossigeno disciolto, con conseguenze ambientali e normative negative. Si può ipotizzare che la presenza di sostanze organiche nelle acque di lavaggio esauste derivi dall'estrazione dei cristalli liquidi. Il riciclo delle acque di lavaggio rappresenta quindi una buona soluzione operativa che consente di ridurre il consumo di acqua dolce e di concentrare le LC, rendendo più efficiente il trattamento finale delle acque reflue. I composti specifici dei cristalli liquidi non sono stati identificati.

	Campioni 1, trasparenti		Campioni 2, verdi	
	1 step	3 steps	1 step	3 steps
pH	2.8	2.6	6.1	6.2
In, mg/L	0.6	1.9	0.07	0.18
Sn, mg/L	0	0	0	0
COD, mg/L	1000	1650	30	70
TSS, mg/L	170	465	< 10	< 10

Tabella 8.17 Caratterizzazione chimica acqua di lavaggio (15 % p/v, T=20 °C, t = 1h)

Dalla Tabella 8.17 si evince che, nel caso di ITO glass verdi, non è necessario aggiungere una fase preliminare di lavaggio con acqua mentre, nel caso di ITO glass trasparenti, è necessaria una prima fase di lavaggio come processo di pretrattamento.

La soluzione di acqua di lavaggio esausta dopo il lavaggio del campione 1 può essere riciclata al massimo 3 volte, dopo di che deve essere trattata con il processo di Fenton con ulteriore neutralizzazione e filtrazione.

8.3 PROVE DI OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO

8.3.1 Ottimizzazione del processo – piano fattoriale

Il cuore di questo processo è la fase di lisciviazione acida, in cui vengono disciolti tutti i metalli (In particolare) dai vetri ITO, è quindi fondamentale migliorare il più possibile questa operazione, cercando le migliori condizioni operative ed ottenere così la migliore efficienza di lisciviazione possibile, riducendo il consumo di reagenti e producendo una minore quantità di acque reflue.

A tale scopo è stato eseguito un disegno fattoriale a composito centrale (CCD) a 2^k ed è stata studiata l'influenza di questi tre parametri sull'efficienza della lisciviazione:

- Temperatura
- Rapporto Solido/Liquido (S/L) concentrazione acido solforico

A ciascun parametro sono stati poi associati tre livelli (alto, medio e basso), come si può vedere nella Tabella 8.18:

Parametri	Nome	Livello basso (-)	Livello medio (0)	Livello alto (+)
Temperatura, °C	A	25	42.5	60
H ₂ SO ₄ , mol/L	B	1	1.5	3
S/L, % w/v	C	5	10	15

Tabella 8.18 Fattori e livelli sperimentali investigati

Le altre condizioni operative sono state mantenute costanti, come l'agitazione a 175 rpm e il tempo di prova di 60 minuti e il campione oggetto di studio è quello trasparente.

Fondamentalmente, un piano fattoriale 2^3 richiede 8 prove, si eseguono tre prove nel punto centrale per valutare l'errore (deviazione standard). Quindi, prima di tutto, abbiamo dovuto eseguire il semplice piano fattoriale 2^k e, alla fine, verificare se è necessario introdurre i termini di curvatura nel modello per ottenere una superficie di risposta del secondo ordine.

Pertanto, il piano fattoriale 2^3 è:

Test	A	B	C	Label
1	-1	-1	-1	(1)
2	1	-1	-1	a
3	-1	1	-1	b
4	1	1	-1	ab
5	-1	-1	1	c
6	1	-1	1	ac
7	-1	1	1	bc
8	1	1	1	abc
9	0	0	0	I
10	0	0	0	II
11	0	0	0	III

Tabella 8.19 Piano fattoriale 2^3 con tre replicazioni nel punto centrale

I risultati dei test eseguiti sono riportati nelle tabelle seguenti:

Lavaggio con acqua-test (1)		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.00	0.00
Quantità recuperata, mg	0.00	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.00	0.00

Tabella 8.20 Valori metallici lavaggio con acqua-test (1)

Lisciviazione acida-test (1)		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.07	1.27
Quantità recuperata, mg	0.07	0.133
Efficienza lisciviazione, %	2.0	80.1

Tabella 8.21 Valori metallici lisciviazione acida-test (-1)

Attacco acido-test (-1)				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	14.01	0.350	4.956	98.0
Sn	1.32	0.033		19.9

Tabella 8.22 Valori metallici attacco acido-test (-1)

Alimentazione ricostituita-test (-1)		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.07	0.133
Quantità Totale, mg	0.357	0.166
Alimentazione Totale, g/t	72.09	33.39

Tabella 8.23 Alimentazione ricostituita-test (-1)

Lavaggio con acqua-test a		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.02	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.24 Valori metallici lavaggio con acqua-test a

Lisciviazione acida-test a		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	3.50	0.24
Quantità recuperata, mg	0.352	0.025
Efficienza lisciviazione, %	99.4	22.2

Tabella 8.25 Valori metallici lisciviazione acida-test a

Attacco acido-test a				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	0.02	0.001	4.985	0.3
Sn	1.77	0.089		77.8

Tabella 8.26 Valori metallici Attacco acido-test a

Alimentazione ricostituita-test a		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.353	0.025
Quantità Totale, mg	0.354	0.114
Alimentazione Totale, g/t	71.00	22.81

Tabella 8.27 Alimentazione ricostituita-test a

Lavaggio con acqua-test b		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.01	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.28 Valori metallici lavaggio con acqua-test b

Lisciviazione acida-test b		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.08	0.92
Quantità recuperata, mg	0.008	0.088
Efficienza lisciviazione, %	1.9	73.2

Tabella 8.29 Valori metallici Lisciviazione acida-test B

Attacco acido-test b				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	13.38	0.335	4.956	97.3
Sn	1.28	0.032		26.8

Tabella 8.30 Valori metallici Attacco acido-test B

Alimentazione ricostituita-test b		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.008	0.088
Quantità Totale, mg	0.342	0.120
Alimentazione Totale, g/t	69.05	24.11

Tabella 8.31 Alimentazione ricostituita-test b

Lavaggio con acqua-test ab		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.01	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.32 Valori metallici lavaggio con acqua-test ab

Lisciviazione acida-test ab		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	3.27	0.23
Quantità recuperata, mg	0.342	0.023
Efficienza lisciviazione, %	99.5	68.0

Tabella 8.33 Valori metallici lisciviazione acida-test ab

Attacco acido-test ab				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	0.01	0.001	5.042	0.2
Sn	0.22	0.011		32.0

Tabella 8.34 Valori metallici Attacco acido-test ab

Alimentazione ricostituita-test ab		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.342	0.023
Quantità Totale, mg	0.353	0.034
Alimentazione Totale, g/t	67.99	6.82

Tabella 8.35 Alimentazione ricostituita-test ab

Lavaggio con acqua-test c		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.00	0.00
Quantità recuperata, mg	0.00	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.00	0.00

Tabella 8.36 Valori metallici lavaggio con acqua-test c

Lisciviazione acida-test c		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.42	0.08
Quantità recuperata, mg	0.013	0.003
Efficienza lisciviazione, %	3.9	9.2

Tabella 8.37 Valori metallici lisciviazione acida-test c

Attacco acido-test c				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	13.02	0.326	5.011	96.1
Sn	1.16	0.029		90.8

Tabella 8.38 Valori metallici Attacco acido-test C

Alimentazione ricostituita-test c		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.013	0.003
Quantità Totale, mg	0.339	0.032
Alimentazione Totale, g/t	67.62	6.44

Tabella 8.39 Alimentazione ricostituita-test c

Lavaggio con acqua-test ac		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.01	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.40 Valori metallici lavaggio con acqua-test ac

Lisciviazione acida-test ac		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	10.49	2.08
Quantità recuperata, mg	0.351	0.068
Efficienza lisciviazione, %	99.0	96.5

Tabella 8.41 Valori metallici lisciviazione acida-test ac

Attacco acido-test ac				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	0.05	0.003	4.957	0.7
Sn	0.05	0.003		3.5

Tabella 8.42 Valori metallici Attacco acido-test ac

Alimentazione ricostituita-test ac		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.352	0.068
Quantità Totale, mg	0.354	0.071
Alimentazione Totale, g/t	71.42	14.29

Tabella 8.43 Alimentazione ricostituita-test ac

Lavaggio con acqua-test - bc		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.01	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.44 Valori metallici lavaggio con acqua-test - bc

Lisciviazione acida-test - bc		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.65	0.18
Quantità recuperata, mg	0.021	0.007
Efficienza lisciviazione, %	6.6	20.2

Tabella 8.45 Valori metallici lisciviazione acida-test - bc

Attacco acido-test - bc				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	11.52	0.288	5.033	93.1
Sn	1.08	0.027		79.8

Tabella 8.46 Valori metallici in Attacco acido-test - bc

Alimentazione ricostituita-test - bc		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.022	0.007
Quantità Totale, mg	0.310	0.034
Alimentazione Totale, g/t	61.49	6.72

Tabella 8.47 Alimentazione ricostituita-test - bc

Lavaggio con acqua-test - abc		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.02	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.48 Valori metallici lavaggio con acqua-test - abc

Lisciviazione acida-test - abc		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	8.61	1.09
Quantità recuperata, mg	0.319	0.039
Efficienza lisciviazione, %	99.4	100.0

Tabella 8.49 Valori metallici lisciviazione acida-test - abc

Attacco acido-test - abc				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	0.02	0.001	4.957	0.03
Sn	0.00	0.00		0.00

Tabella 8.50 Valori metallici Attacco acido-test – abc

Alimentazione ricostituita-test - abc		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.320	0.039
Quantità Totale, mg	0.321	0.039
Alimentazione Totale, g/t	64.77	7.91

Tabella 8.51 Alimentazione ricostituita-test - abc

Lavaggio con acqua-test I		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.01	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.52 Valori metallici lavaggio con acqua-test I

Lisciviazione acida-test I		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.57	0.12
Quantità recuperata, mg	0.031	0.006
Efficienza lisciviazione, %	9.4	16.7

Tabella 8.53 Valori metallici lisciviazione acida-test I

Attacco acido-test I				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	5.80	0.290	5.049	90.3
Sn	0.58	0.029		83.3

Tabella 8.54 Valori metallici Attacco acido-test I

Alimentazione ricostituita-test I		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.031	0.006
Quantità Totale, mg	0.321	0.035
Alimentazione Totale, g/t	63.59	6.86

Tabella 8.55 Alimentazione ricostituita-test I

Lavaggio con acqua-test II		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.01	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.56 Valori metallici lavaggio con acqua-test II

Lisciviazione acida-test II		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.71	0.46
Quantità recuperata, mg	0.037	0.022
Efficienza lisciviazione, %	9.8	40.3

Tabella 8.57 Valori metallici lisciviazione acida-test II

Attacco acido-test II				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	6.94	0.347	4.950	89.9
Sn	0.65	0.033		59.7

Tabella 8.58 Valori metallici Attacco acido-test I

Alimentazione ricostituita-test II		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.038	0.022
Quantità Totale, mg	0.385	0.054
Alimentazione Totale, g/t	77.75	11.00

Tabella 8.59 Alimentazione ricostituita-test II

Lavaggio con acqua-test III		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.02	0.00
Quantità recuperata, mg	0.001	0.00
Resa di dissoluzione, %	0.3	0.00

Tabella 8.60 Valori metallici lavaggio con acqua-test III

Lisciviazione acida-test III		
	In	Sn
Concentrazione, mg/L	0.50	0.23
Quantità recuperata, mg	0.027	0.011
Efficienza lisciviazione, %	7.8	26.2

Tabella 8.61 Valori metallici lisciviazione acida-test III

Attacco acido-test III				
	mg/L	mg	Solido residuo, g	Quantità residua, %
In	6.31	0.316	4.994	91.9
Sn	0.61	0.031		73.8

Tabella 8.62 Valori metallici Attacco acido-test III

Alimentazione ricostituita-test III		
	In	Sn
Quantità recuperata, mg	0.028	0.011
Quantità Totale, mg	0.343	0.041
Alimentazione Totale, g/t	68.71	8.28

Tabella 8.63 Alimentazione ricostituita-test III

Nella tabella seguente vengono riportati tutti i risultati del disegno fattoriale 2^3 per l'indio e lo stagno.

Fattori						
Run	A	B	C	Labels	Resa (In, %)	Alimentazione ricostituita, g/t
1	-	-	-	(1)	2.0	72.09
2	+	-	-	a	99.7	71.00
3	-	+	-	b	2.3	69.05
4	+	+	-	ab	98.2	67.89
5	-	-	+	c	3.9	67.62
6	+	-	+	ac	93.7	70.91
7	-	+	+	bc	6.9	61.49
8	+	+	+	abc	95.5	64.57
I	0	0	0	I	9.7	63.59
II	0	0	0	II	9.8	77.75
III	0	0	0	III	8.1	68.71
Alimentazione				Errore	1.0	68.61

media, g/t

Tabella 8.64 Risultati piano fattoriale 2^3 – Solubilizzazione Indio

Fattori						
Run	A	B	C	Labels	Resa (Sn, %)	Alimentazione ricostituita, g/t
1	-	-	-	(-1)	80.1	33.39
2	+	-	-	a	22.2	22.81
3	-	+	-	b	73,2	24.11
4	+	+	-	ab	68.0	6.82
5	-	-	+	c	9.2	6.44
6	+	-	+	ac	96.5	14.51
7	-	+	+	bc	20.2	6.72
8	+	+	+	abc	100.0	7.91
I	0	0	0	I	16.7	6.89
II	0	0	0	II	40.3	11.00
III	0	0	0	III	26.2	8.28
Alimentazione media, g/t				Errore	141.5	13.54

Tabella 8.65- Risultati piano fattoriale 2^3 – Solubilizzazione Stagno

Quindi, come già detto, è necessario definire se i termini di curvatura sono necessari o meno. Per fare ciò, è necessario utilizzare la distribuzione $F_{0,95}$ per trovare il valore critico di F con un intervallo di confidenza del 95% e confrontarlo con il valore sperimentale di F (F_{exp}). La F critica (F_c) viene stimata grazie all'uso di tabelle specifiche, una volta determinati i gradi di libertà del numeratore e del denominatore come:

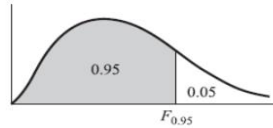
$$\text{numerator degrees of freedom} = \nu_1 = n^{\circ} \text{ levels} - 1$$

Equation 3 Numerator degrees of freedom

denominator degrees of freedom = $v_2 = n^\circ \text{ central points} - 1$

Equation 4 Denominator degrees di freedom

Quindi, dato che $v_1 = 1, v_2 = 2$ possiamo utilizzare la tabella della Figura 17:



v_1 degrees of freedom in numerator

v_2 degrees of freedom in denominator

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71

Figura 8.6 $F_{0.95}$ -distribution

Il valore critico di F al 95 % dell'intervallo di confidenza è $F_c=18.5$.

Parametri	Nome	$+\alpha$	$-\alpha$
Temperatura, °C	A	71.9	13.1
H ₂ SO ₄ , mol/L	B	0.3	3.7
Rapporto solido liquido, % w/v	C	1.6	18.4

Tabella 8.66 Valore dei parametri per i punti stella

Il CCD avrà quindi il seguente aspetto (Tabella 8.67):

Test	A	B	C	Label
1	-1	-1	-1	(1)

2	1	-1	-1	a
3	-1	1	-1	b
4	1	1	-1	ab
5	-1	-1	1	c
6	1	-1	1	ac
7	-1	1	1	bc
8	1	1	1	abc
9	-1.682	0	0	9
10	1.682	0	0	10
11	0	-1.682	0	11
12	0	1.682	0	12
13	0	0	-1.682	13
14	0	0	1.682	14
15	0	0	0	I
16	0	0	0	II
17	0	0	0	III

Tabella 8.67 Sperimentazione fattoriale con punti stella: metodo della superficie di risposta

Riassumendo, i risultati di 2^3 CCD (central composite design) per indio e stagno sono rispettivamente:

Test	A	B	C	Resa (In, %)	Alimentazione ricostituita, g/t
1	-1	-1	-1	0.9	72.09
2	1	-1	-1	98.9	71.00
3	-1	1	-1	0.6	69.05
4	1	1	-1	99.9	67.89
5	-1	-1	1	2.4	67.62
6	1	-1	1	99.3	70.91
7	-1	1	1	5.1	61.49

8	1	1	1	99.7	64.57
9	-1,682	0	0	1.3	64.90
10	1,682	0	0	99.9	65.72
11	0	-1,682	0	4.4	71.48
12	0	1,682	0	23.2	68.73
13	0	0	-1,682	4.1	61.80
14	0	0	1,682	10.3	59.79
15	0	0	0	9.3	63.59
16	0	0	0	9.3	77.75
17	0	0	0	7.5	68.71
Alimentazione media, g/t					67.48

Tabella 8.68 CCD (central composite design) risultati per Indio

Test	A	B	C	Resa (In, %)	Alimentazione ricostituita, g/t
1	-1	-1	-1	80.1	33.39
2	1	-1	-1	22.2	22.81
3	-1	1	-1	73.2	24.11
4	1	1	-1	68.0	6.82
5	-1	-1	1	9.2	6.44
6	1	-1	1	96.5	14.51
7	-1	1	1	20.2	6.72
8	1	1	1	100.0	7.91
9	-1,682	0	0	82.5	39.68
10	1,682	0	0	87.6	32.74
11	0	-1,682	0	14.1	5.85
12	0	1,682	0	67.6	15.42
13	0	0	-1,682	77.2	22.37
14	0	0	1,682	19.3	6.76
15	0	0	0	16.7	6.89
16	0	0	0	40.3	11.00

17	0	0	0	26.2	8.28
Alimentazione					
media, g/t					15.98

Tabella 8.69 CCD risultati Sn

A questo punto, è necessario eseguire l'analisi della varianza (ANOVA) per individuare l'influenza di tali parametri sull'efficienza di lisciviazione e ottenere la superficie di risposta del secondo ordine. A tale scopo è stato utilizzato il software Design Expert 13 e si è ottenuto che:

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	4488.58	2	2244.29			
Model	25160.14	10	2516.01	7.62	0.0326	significant
A-Temperature	22536.12	1	22536.12	68.22	0.0012	
B-[H2SO4]	91.37	1	91.37	0.2766	0.6268	
C-pulp density	20.04	1	20.04	0.0607	0.8176	
AB	0.1275	1	0.1275	0.0004	0.9853	
AC	4.08	1	4.08	0.0123	0.9169	
BC	0.7626	1	0.7626	0.0023	0.9640	
A ²	1706.10	1	1706.10	5.16	0.0855	
B ²	20.21	1	20.21	0.0612	0.8168	
C ²	4.37	1	4.37	0.0132	0.9140	
ABC	1.58	1	1.58	0.0048	0.9483	

Figura 8.7 Analisi della varianza (ANOVA) per l'Indio

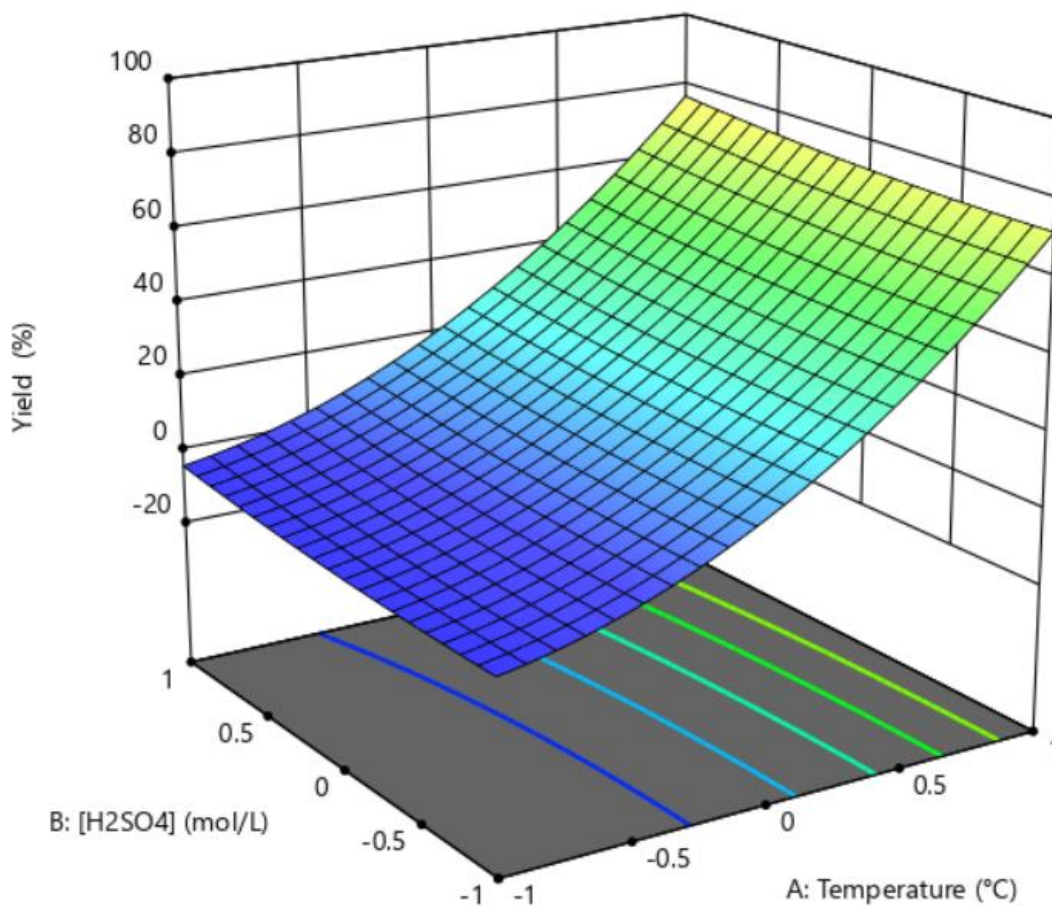


Figura 8.8 Andamento della Resa di Estrazione dell'Indio in funzione della concentrazione di H_2SO_4 e della Temperatura (Rapporto S/L 10%; tempo di lisciviazione 1.5 h)

L'ANOVA, infine, è stata eseguita solo per l'indio, soprattutto perché, come si è detto, l'indio è sia un CRM sia molto più presente nel materiale rispetto allo stagno, quindi il miglioramento del recupero dell'indio ha una priorità maggiore.

Come mostrato nella Figura 8.7, l'unico parametro che ha un'influenza significativa sul recupero dell'indio è la temperatura, quindi, per i nostri scopi, lavorare con una temperatura più alta significa recuperare più indio dai vetri ITO. La concentrazione di acido solforico e la densità della pasta hanno un'influenza lieve (non significativa) sull'efficienza di lisciviazione quindi, per ridurre il consumo di reagenti e aumentare la quantità di materiale trattato per lotto, possiamo abbassare la concentrazione di H_2SO_4 e aumentare la densità della pasta anche se questa scelta porta a un effetto leggermente negativo sull'efficienza di lisciviazione dell'indio.

8.3.2 Ottimizzazione del processo - cross leaching

Questo rappresenta il primo tentativo di ottimizzare il processo di lisciviazione. L'obiettivo è ridurre il più possibile il consumo di reagenti e la produzione di acque reflue applicando l'approccio MLD (Minimum Liquid Discharge), rendendo il processo più sostenibile dal punto di vista economico e ambientale.

La lisciviazione Solido-liquido a flusso incrociato è un'operazione unitaria relativamente semplice. "Flusso incrociato" significa che ogni volta che si ottiene il liquido di lisciviazione dopo la fase di lisciviazione acida (e filtrazione), un nuovo campione viene sottoposto a lisciviazione acida utilizzando proprio questo liquido di lisciviazione precedentemente raccolto. Questo è stato pensato in termini di MLD per ridurre il consumo di reagenti e la produzione di acque reflue.

Nel nostro caso, l'obiettivo principale era l'organizzazione del processo di lisciviazione incrociata con il riciclo dell'acido solforico, al fine di ottenere una soluzione di indio più concentrata in uscita.

Tutti i campioni di ITO glass prima della lisciviazione sono stati sottoposti a lavaggio con acqua. Quindi, le condizioni operative determinate con il DoE sono:

- Temperatura = 60 °C
- Rapporto solido liquido = 15 % w/v
- H_2SO_4 = 0.5 mol/L
- Tempo = 90 min

Il metodo del cross leaching è stato applicato riutilizzando la soluzione di lisciviazione esaurita (LS) e immergendo l'ITO glass fresco per ogni altro esperimento:

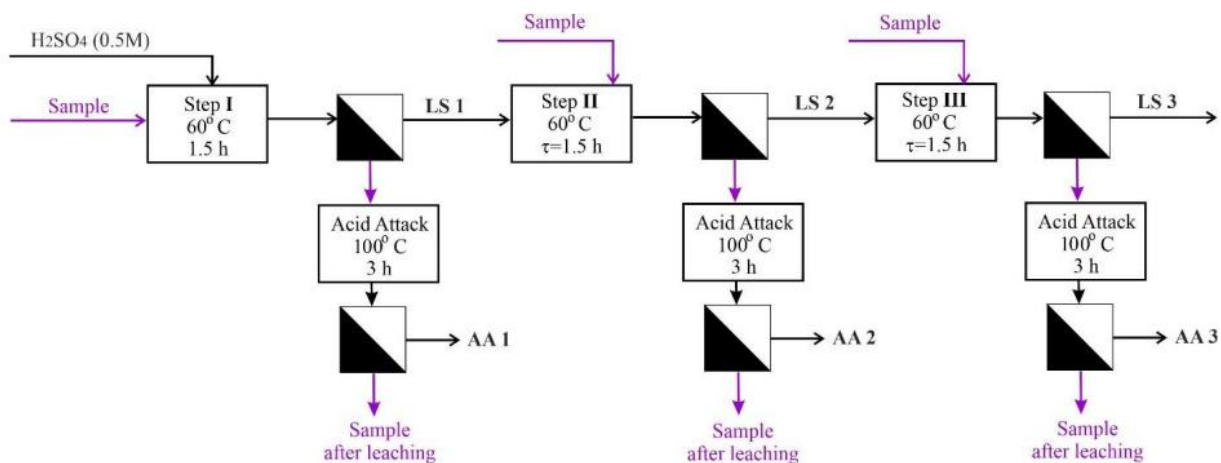


Figura 8.9 Processo con 3 step in cross-leaching con riciclo soluzione acida

Come si può vedere dalla tabella seguente, per ogni fase, questa procedura ha portato a raddoppiare e in alcuni casi, a triplicare le concentrazioni di indio in soluzione. Inoltre, la lisciviazione in cross leaching in tre fasi con il riciclo della soluzione di lisciviazione può ridurre di tre volte il consumo di acido solforico.

Step	Lisciviazione acida		Attacco acido (AA)		Resa (In, %)
	In, mg/L	Sn, mg/L	In, mg/L	Sn, mg/L	
Campione 1					
I	9.2	3.2	7.2	4.2	83.7
II	15.8	3.5	6.4	6.4	80.4
III	22.1	4.6	19.9	5.5	53.8
Campione 2					
I	142.2	11.6	115.5	16.1	83.0
II	274.9	13.9	97.2	21.2	83.0
III	449.6	25.7	53.3	13.5	69.0

Tabella 8.70 Processo con 3 step in cross-leaching con riciclo soluzione acida

Come si evince dai risultati sperimentali, il campione 1 contiene una concentrazione di Indio circa 15 volte più bassa rispetto al campione 2. Il risultato ottenuto, per campione 1, con tre fasi di lisciviazione in cross leaching e conseguente concentrazione della soluzione, è pari a 22 mg/L di

Indio. Nelle stesse condizioni, invece, la lisciviazione del campione 2 ha prodotto una soluzione con 450 mg/L di indio.

In sintesi, sono state tratte le seguenti conclusioni:

1. Il processo di lisciviazione incrociata con riciclo della soluzione acida riduce di tre volte il consumo di acido solforico e aumenta il contenuto di indio nella soluzione di lisciviazione di 2,4 volte per il campione 1 e di 3,1 volte per il campione 2.
2. Si sconsiglia di eseguire più di 3 passaggi di lisciviazione a causa della diminuzione della resa di indio (1° e 2° passaggio circa 80 % terzo passaggio massimo 60 %). Per aumentare la resa di indio e ridurre il consumo di acido solforico, è stata studiata un'ulteriore lisciviazione in controcorrente.

8.3.3 Ottimizzazione del processo – simulazione in controcorrente

Una volta studiato il processo di lisciviazione incrociata, abbiamo cercato di ottimizzare ulteriormente il processo (sempre in termini di MLD), quindi abbiamo voluto trovare una soluzione operativa che garantisse un consumo di reagenti e una produzione di acque reflue ancora più ridotti. A tal fine, è stato implementato un processo di lisciviazione in controcorrente.

Il diagramma di flusso del processo di lisciviazione in controcorrente a tre stadi è mostrato nella Figura 22. Gli stadi sono numerati in direzione della direzione del processo. Le fasi sono numerate in direzione del flusso Solido (ITO glass). La fase liquida (H_2SO_4) trabocca continuamente da uno stadio all'altro in controcorrente rispetto alla fase solida, dissolvendo il soluto mentre si muove.

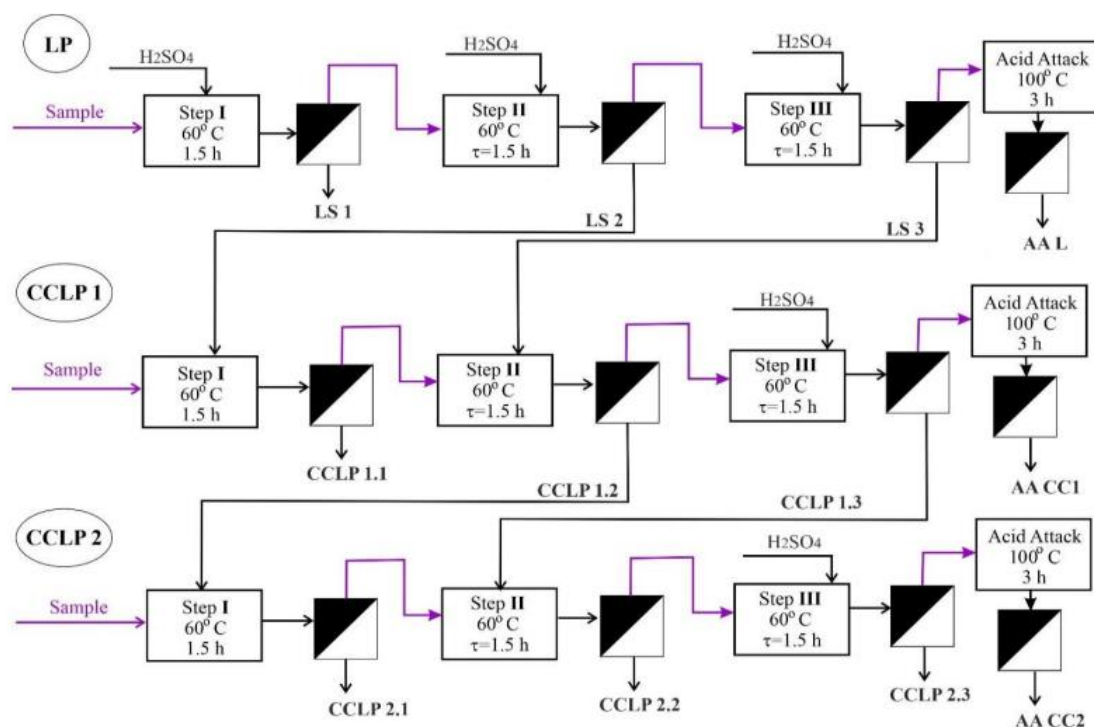


Figura 8.10 Diagramma di flusso del processo di lisciviazione controcorrente in tre fasi

I risultati relativi al Campione 1 e al Campione 2 sono riportati nella tabella successiva:

H ₂ SO ₄ , mol/L	Rapporto		LP				CCLP1				CCLP2			
	solido, liquido, % w/v		In 1 st step, mg/L	In 2 nd step, mg/L	In 3 rd step, mg/L	Resa, %	In 1 st step, mg/L	In 2 nd step, mg/L	In 3 rd step, mg/L	Resa, %	In 1 st step, mg/L	In 2 nd step, mg/L	In 3 rd step, mg/L	Resa, %
Campione 1														
0.1	15		2.05	0.8	0.5	99.7	6.9	0.5	0.3	98.5	4.1	0.4	0.2	97.0
0.5	15		2.54	0.9	0.4	99.8	7.4	0.7	0.1	99.5	4.5	0.5	0.05	99.2
Campione 2														
0.1	15		92.4	67.3	36.2	99.9	211.4	56.8	59.8	99.8	157.2	54.3	55.8	99.8
0.5	15		84.7	71.5	12.1	99.8	168.7	64.8	3.2	99.9	157.8	57.1	2.6	99.9

Tabella 8.71 – Processo di lisciviazione in controcorrente in 3 fasi (CCLP) risultati ed efficienza

Come si può notare dai risultati dell'esperimento, la lisciviazione in controcorrente a tre fasi risulta particolarmente efficace per il campione 2, che (come già visto in precedenza) è molto più ricco di indio rispetto al campione 1, con una resa del 99,8% di indio nel caso di 0,5 mol/L di H₂SO₄ e del 99,8% nel caso di 0,1 mol/L.

Ciò significa che organizzando il processo in controcorrente è possibile estrarre quasi completamente l'indio dagli ITO glass e, allo stesso tempo, ridurre di 5 volte il consumo di acido solforico (da 0,5 mol/L a 0,1 mol/L).

D'altra parte, dopo due passaggi CCLP nel caso di H₂SO₄ 0,5 mol/L è stato disciolto il 98% dell'indio, mentre nel caso di 0,1 mol/L solo il 78%:

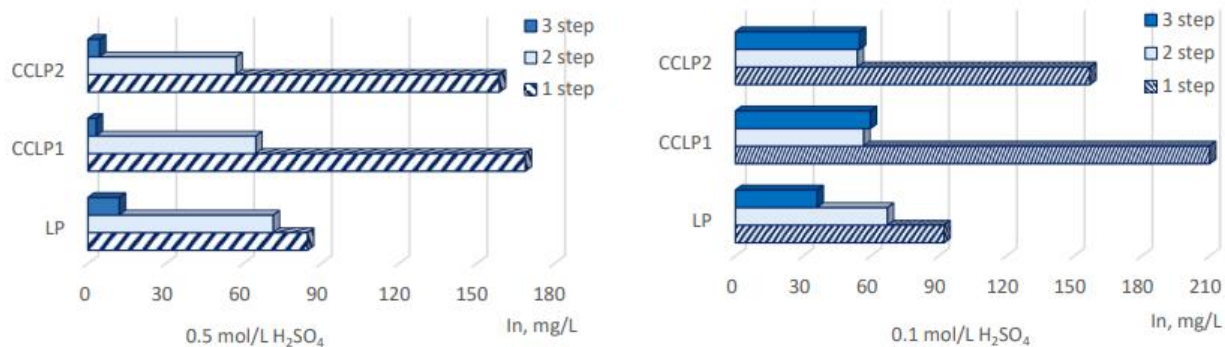


Figura 8.11 Processo di dissoluzione dell'indio in tre fasi di lisciviazione in controcorrente (1.5h, T = 60°C) per 0.5 mol/L e 0.1 mol/L acido solforico

Ciò significa che se si utilizza H₂SO₄ 0,5 mol/L sono sufficienti 2 passaggi di CCLP per estrarre quasi la Totalità dell'indio dagli ITO glass, ma se si utilizza H₂SO₄ 0,1 mol/L sono necessari 3 passaggi di CCLP.

Quindi, riassumendo, sono state fatte le seguenti conclusioni:

1. La CCLP a 2 fasi può essere raccomandata per la dissoluzione dell'indio dai vetri ITO verdi (Campione 2) mediante acido solforico 0,5 mol/L.

2. Il CCLP a 3 fasi può essere raccomandato per la dissoluzione dell'indio dai vetri ITO verdi (Campione 2) con acido solforico 0,1 mol/l.
3. Lo stagno può essere considerato non disciolto nella soluzione di lisciviazione poiché la sua concentrazione misurata è < 1 mg/L.
4. L'organizzazione del processo in tre fasi CCLP con acido solforico 0,1 mol/L porta a un'elevata dissoluzione dell'indio con un basso consumo di reagenti rispetto al processo di lisciviazione incrociata (con riciclo della soluzione di lisciviazione) e al processo in tre fasi CCLP con acido solforico 0,5 mol/L. Questo aspetto verrà analizzato in dettaglio nel capitolo sui bilanci di massa ed energia.

8.3.4 Recupero dello Stagno

La rimozione e il recupero dello stagno dalla soluzione del bagno di lisciviazione all'uscita del processo dovrebbe essere un passo importante per consentire un ulteriore buon recupero dell'indio, poiché se lo stagno è ancora presente nella soluzione interferisce con i processi di recupero dell'indio. Questo problema riguarda solo lo scenario iniziale e il processo di lisciviazione incrociata, perché nel CCLP lo stagno fondamentalemente non si scioglie o, per essere più precisi, solo una piccola quantità di esso entra nella soluzione non interferendo con i processi di recupero dell'indio, rendendo inutile anche il suo recupero. Quindi, la precipitazione dell'indio è stata eseguita solo per lo scenario iniziale, prima di procedere all'ottimizzazione del processo; poi, quando abbiamo scoperto che il CCLP (in cui lo stagno si scioglie poco) è migliore del processo di lisciviazione incrociata, il recupero dello stagno non è stato più eseguito.

Per far precipitare lo stagno è necessario un polielettrolita flocculante; nel nostro caso è stata utilizzata una poliammina che permette allo stagno di formare flocculi di acido metastannico (H_2SnO_3) che precipitano nella soluzione, facilitandone il recupero. Le condizioni operative sono:

- Concentrazione di poliammina= 10 % v/v
- Agitazione= 150 rpm
- Tempo= 45 min (tempo minimo di funzionamento)

Sono stati replicati i due cicli migliori ($T = 60$ °C, densità della pasta= 15 %, concentrazione di $H_2SO_4 = 0,5$ mol/L) e poi sono stati mescolati per aumentare la concentrazione di stagno; successivamente è stata eseguita la precipitazione:

Sn before precipitation, mg/L	Sn dopo precipitation, mg/L	Sn precipitation, %
10.53	2.32	78.0

Tabella 8.72 Risultati precipitazione Sn

Quindi, il 78% dello stagno viene recuperato. Se la quantità di stagno è sufficiente, dopo la precipitazione dello stagno l'acido metastannico deve essere sottoposto a trattamento termico a 600-700 °C per ottenere ossido di stagno (SnO₂).

8.3.5 Recupero dell'Indio

8.5 ELETTRODEPOSIZIONE

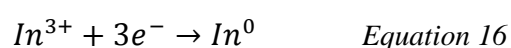
Per il recupero dell'indio mediante elettrodeposizione, sono state analizzate le soluzioni di lisciviazione del campione 2 CCLP 0,5 mol/L, 0,3 mol/L e 0,1 mol/L H₂SO₄, per verificare se il valore del pH influisce sul recupero dell'indio. L'elettrodeposizione (EW) è stata effettuata su catodo di Cu e anodo di grafite per valutare l'efficienza di recupero dell'indio in funzione del pH della soluzione iniziale, a una tensione costante di 2,5 V per 180 minuti. I risultati degli esperimenti (Tabella 8.70, Figura 8.10) indicano che l'efficienza di recupero dell'indio dipende dal tempo e dal pH iniziale della soluzione di lisciviazione. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente.

Tempo, min	Vtaggio, V	Corrente, mA	Superficie immersa, m ²	Densità di corrente, A/m ²	In, mg/L	In rimosso, %
pH=0.7 (Lisciviazione acida con 0.5 mol/L H ₂ SO ₄)						
0	2.5	30	0.00103	29.1	169	-
30	2.5	29	0.00103	28.2	169	0.0
60	2.5	26	0.00103	25.2	168	0.6

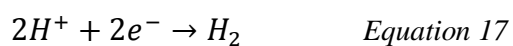
90	2.5	24	0.00103	23.3	167	1.2
120	2.5	23	0.00103	22.3	167	1.2
180	2.5	21	0.00103	20.4	166	1.8
pH=0.9 (Lisciviazione acida con 0.3 mol/L H ₂ SO ₄)						
0	2.5	40	0.00103	38.8	124	-
30	2.5	32	0.00103	31.1	122	1.2
60	2.5	26	0.00103	25.2	119	4.1
90	2.5	25	0.00103	24.3	115	7.1
120	2.5	24	0.00103	23.3	112	8.9
180	2.5	24	0.00103	23.3	101	19.1
pH=1.2 (Lisciviazione acida con 0.5 mol/L H ₂ SO ₄)						
0	2.5	52	0.00103	50.4	211	-
30	2.5	40	0.00103	38.8	189	10.0
60	2.5	25	0.00103	24.3	168	20.5
90	2.5	20	0.00103	19.4	101	52.3
120	2.5	18	0.00103	17.5	65	68.8
180	2.5	17	0.00103	16.5	39	81.5

Tabella 8.73 Efficienza elettrodeposizione Indio campione 2 a differenti pH

Le principali reazioni catodiche coinvolte nella deposizione di Indio sono:



Indium reduction



H₂ permation

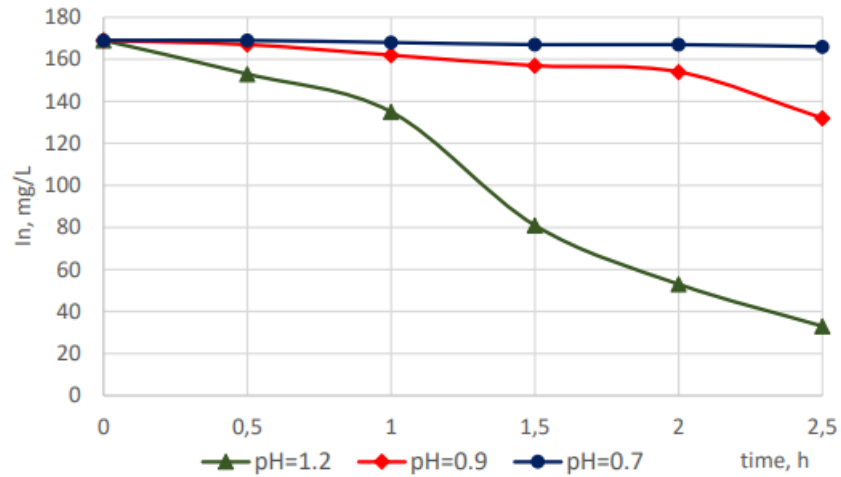


Figura 8.12 Effetto del pH iniziale della soluzione di lisciviazione sull'efficienza EW in base a Tempo

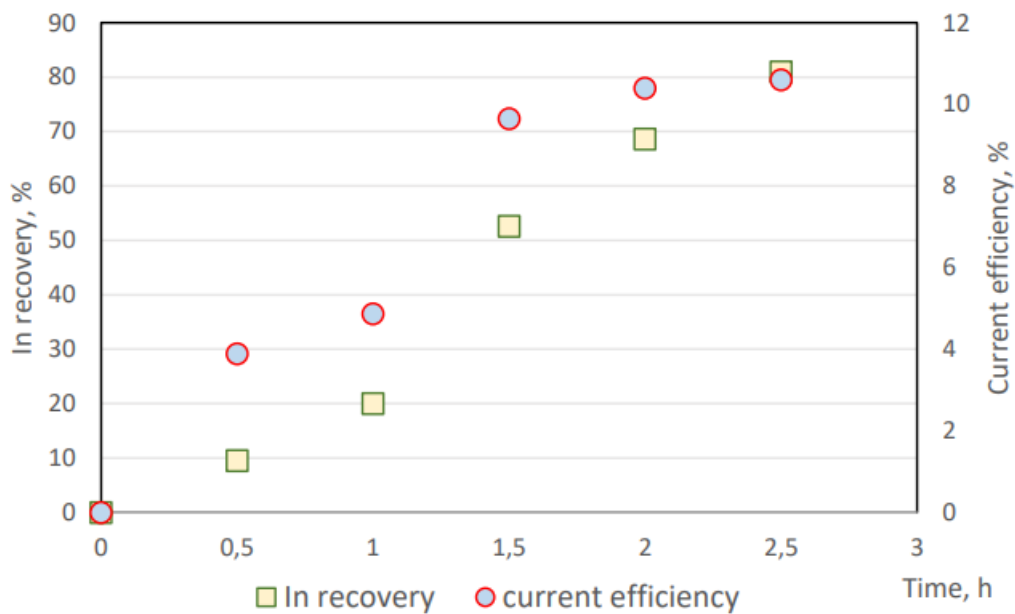


Figura 8.13 Effetto del tempo sull'efficienza di corrente nelle migliori condizioni (pH 1.2)

Nel campione 2, in cui è stata effettuata un'elettrolizzazione della soluzione di lisciviazione con H_2SO_4 0,1 mol/L (pH=1,2), l'effetto di rimozione dell'indio dopo 150 minuti era quasi dell'80,5% (Figura 8.13). Invece, per l'elettrolizzazione delle soluzioni aventi rispettivamente; pH iniziale 0,9 (lisciviazione con 0,3 mol/L di H_2SO_4) e pH 0,7 (lisciviazione con 0,5 mol/L di H_2SO_4), l'effetto della rimozione dell'Indio risulta essere 10 % nel primo caso e 2 % nel secondo.

Sulla base dei risultati ottenuti, è stata osservata una reale influenza del valore del pH sui processi di elettrorefinazione dell'indio. Se il pH della soluzione è troppo basso, anche le particelle di H⁺, o protoni, possono depositarsi sul catodo, influenzando negativamente l'estrazione del metallo. Aumentando il pH si favorisce la reazione di deposizione dell'indio e si riduce la quantità di idrogeno evoluto, ottenendo così una maggiore efficienza di corrente.

Infine, è possibile affermare che Ni e SS sono i supporti catodici più adatti per l'elettrorefinazione dell'indio da soluzione solfatica, tuttavia anche il catodo Ti presenta risultati significativi e potrebbe essere impiegato per ulteriori indagini di ottimizzazione.

8.4.2 CONSIDERAZIONI FINALI SUL PROCESSO DI RECUPERO

Le caratteristiche comparative dei processi di lisciviazione studiati sono presentate nella Tabella 8.74, con un primo bilancio di massa relativo all'H₂SO₄ e al consumo di acqua:

	pH	H ₂ SO ₄ 96%, kg/t ITO glass	H ₂ O, kg/t ITO glass	In, mg/L	Recupero In; %
Leaching diretto (0.5 mol/L H ₂ SO ₄)	0.7	343.8	6322.2	84.7	89.0
Cross leaching con Riciclo acido (0.5 mol/L H ₂ SO ₄)	0.7	114.7	2107.3	449.6	83.0
2 step di leaching in contro corrente (0.5 mol/L H ₂ SO ₄)	0.7	343.8	6322.2	168.7	99.9
3 step di leaching in contro corrente (0.1 mol/L H ₂ SO ₄)	1.2	68.7	6597.3	211.4	99.8

Tabella 8.74 Caratteristiche comparative dei processi di lisciviazione studiati

In base ai risultati ottenuti dai test effettuati, i processi di lisciviazione più efficaci e fattibili sono:

1. Processo di lisciviazione in tre fasi in controcorrente con acido solforico 0,1 mol/L:
 - pH della soluzione di lisciviazione 1.2
 - Consumo di H₂SO₄ (96%) per 68.6 kg/t di ITO glass
 - Consumo di acqua per 6 597.3 kg/t di ITO glass
 - Contenuto di In nella soluzione di lisciviazione
 - o Campione 1: 7.4 mg/L
 - o Campione 2: 211.4 mg/L
2. Tre step di lisciviazione in cross leaching con riciclo di acido, (H₂SO₄ 0.5 mol/L)
 - pH della soluzione di lisciviazione 0.7
 - Consumo di H₂SO₄ (96%) per 114.6 kg/t ITO glass
 - Consumo di 2107.4 per kg/t ITO glass
 - Contenuto di Indio nella soluzione di lisciviazione
 - o Campione 1: 22.1 mg/L
 - o Campione 2: 449.6 mg/L

Il processo di lisciviazione ottimale deve essere scelto considerando la possibilità di un'ulteriore estrazione di indio dalla soluzione di lisciviazione. Da questo punto di vista, la lisciviazione in controcorrente in 3 step e con acido solforico 0,1 mol/L, presenta una soluzione meno acida (quindi sarà più facile recuperare l'indio dalla soluzione di lisciviazione in uscita) e in un minor consumo di acido solforico; per questo motivo tale processo risulta il più fattibile.

Nella Tabella 8.75 sono riportate tutte le caratteristiche dei vari metodi di estrazioni poste a confronto.

	pH	In Recupero, %	Residuo In in LS, %
Precipitazione	8.0	99.7	1.3
Scambio ionico	1.2	98.3	1.7
Elettrodeposizione	1.2	80.5	33.1

Tabella 8.75 Caratteristiche comparative nello studio dei processi di recupero

Sebbene la precipitazione e lo scambio ionico massimizzano il recupero dell'indio dalla soluzione di lisciviazione, questi metodi richiedono un'ulteriore lavorazione per ottenere indio vendibile. Al

contrario, l'estrazione dell'indio mediante elettrolisi consente di ottenere un prodotto finale che non richiede ulteriori lavorazioni.

Un'analisi della letteratura mostra che l'uso dell'elettrolisi in condizioni industriali permette di depositare quasi il 99% dell'indio da soluzioni contenenti solfato. La bassa percentuale di recupero (80%) nel nostro caso può essere spiegata dalle limitate capacità dell'impianto sperimentale, e comunque la soluzione residua può essere riciclata.

Sulla base dei risultati degli esperimenti, l'elettrorefinazione (EW) può essere raccomandata per il recupero dell'indio dalla soluzione di lisciviazione dopo 3 step di CCLP con acido solforico 0,1 mol/L.

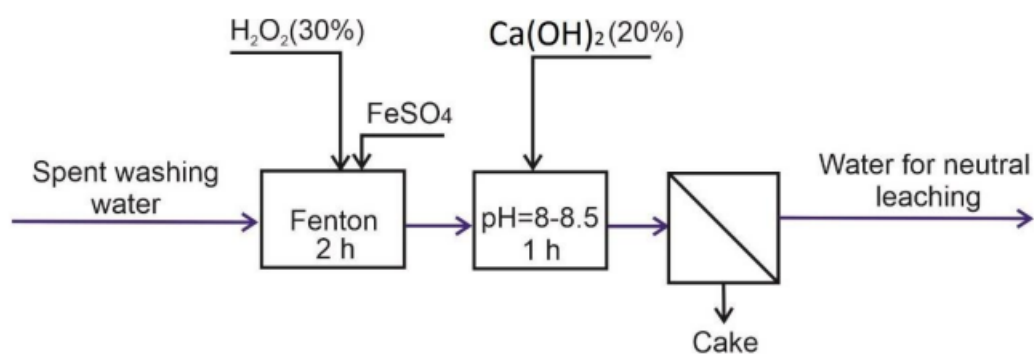


Figura 8.14 Diagramma a blocchi dell'AOP (Processo Fenton su acqua esausta del campione 1)

8.4.3 TRATTAMENTO DELLE ACQUE DI LAVAGGIO ESAUSTE

Come già detto, dalla fase di lavaggio si ottiene un'acqua di lavaggio esausta ricca di LC, quindi per renderla non dannosa per l'ambiente deve essere trattata per abbattere la carica organica.

I parametri dell'acqua di lavaggio del campione 2 consentono di riciclarla senza purificazione, mentre l'acqua di lavaggio esausta del campione 1 deve essere trattata.

Le reazioni di Fenton sono state esaminate a pH, H_2O_2 e concentrazione di Fe^{2+} ottimali. Il pH e il tempo di reazione sono stati fissati durante il trattamento (Figura 8.15). Per il trattamento è stato prelevato il campione 1 di acqua di lavaggio esausta (dopo 3 cicli).

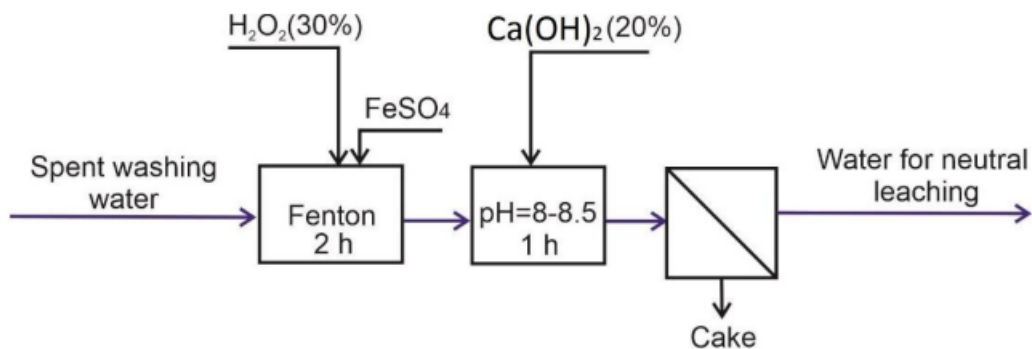


Figura 8.15 Diagramma a blocchi dell'AOP (Processo Fenton su acqua esausta del campione 1)

L'acqua di lavaggio esausta, ottenuta dopo il lavaggio con acqua del campione 1, presentava i seguenti valori COD = 1,65 g/L, TSS = 0,465 g/L e pH=6,1.

Alla soluzione è stata aggiunta una quantità calcolata di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ come fonte di ferro e la temperatura è stata fissata a 300°C. Si è ipotizzato che la reazione inizi con l'aggiunta di H_2O_2 . Tutti gli esperimenti sono stati condotti per 120 minuti come tempo di reazione. Successivamente è stato aggiunto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 20% in peso, fino a quando non è raggiunto un pH tra 8,0-8,5 per le condizioni di precipitazione.

Le efficienze di rimozione di COD e TSS ottenute dopo il trattamento di Fenton delle acque reflue sono state rispettivamente del 98 e del 90%. La massa del precipitato dopo la filtrazione e l'essiccazione a 105°C per 24 ore era di 1,98 kg/m³. Il consumo di reagenti del processo di Fenton studiato è riportato nella Tabella 8.73.

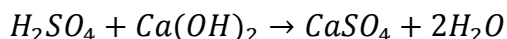
Step	kg/m ³ spent Lavaggio water			
	H ₂ O	H ₂ O ₂ , 30 %	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Ca(OH) ₂
AOP	-	4.8	6.1	-
Neutralizzazione fino a pH=8	-	-	-	41

Tabella 8.76 Consumo di reagenti per il trattamento di acque di lavaggio mediante AOP

8.4.4 TRATTAMENTO DELLA SOLUZIONE DI LISCIVIAZIONE ESAUSTA

Dopo l'estrazione dell'indio dalle soluzioni di lisciviazione esauste, è necessario procedere alla loro purificazione.

Il metodo più comune per rimuovere alte concentrazioni di solfato dall'acqua è l'aggiunta di calce idrata ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), che fa precipitare il solfato di calcio:



Equazione 18 Reazione di neutralizzazione

Il solfato di calcio, che si idrata diventando il comune minerale, gesso, ha una solubilità, come solfato di circa 2000 mg/L. La riduzione del solfato al di sotto dei 2000 mg/L è stata possibile in passato solo attraverso tecnologie costose come l'osmosi inversa (RO) o lo scambio ionico (IX). Con la RO e l'IX si generano grandi volumi di rifiuti liquidi, che in genere comportano costi aggiuntivi di trattamento e smaltimento. Il processo CESR può ridurre la concentrazione di solfato nella maggior parte delle acque reflue a meno di 100 mg/L grazie all'uso di un reagente in polvere brevettato. Per la precipitazione iniziale dei solfati è sufficiente un tempo di miscelazione di 40-60 minuti. Il contenuto di solfato dell'acqua di scarico può essere abbassato a 4000-5000 mg/L e il gesso risultante può essere facilmente disidratato in un filtro o in una nastro-pressa. Per ogni kg di solfato vengono precipitati circa 1,8 kg di gesso. Trattandosi di gesso puro, non sono necessari permessi speciali per la manipolazione o lo smaltimento. Durante la fase di precipitazione, il 20% di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è stato aggiunto gradualmente alla soluzione del campione 2 dopo il recupero di In (EW) sotto costante agitazione fino a raggiungere il pH desiderato. La miscela è stata ulteriormente agitata per 120 minuti per garantire l'equilibrio della precipitazione. I test di precipitazione sono stati eseguiti in un intervallo di pH compreso tra 5 e 7, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Il pH finale è stato quindi misurato e il precipitato è stato separato dallo slurry mediante centrifugazione. Per ogni pH considerato, il filtrato ottenuto è stato analizzato per determinare il COD residuo, l'In e lo Sn.

I risultati degli esperimenti sono presentati nella Tabella 8.77.

Step	Prima della precipitazione	Dopo precipitazione con $\text{Ca}(\text{OH})_2$
------	----------------------------	--

		60 min	90 min	120 min
pH	1.2	4.9	6.2	7.5
Ca, mg/L	12.5	137.6	198.7	214.8
SO ₄ , mg/L	9600	9250	3790	2000
COD, mg/L	36	36	32	29
In, mg/L	33.1	7.5	3.8	0.5
Sn, mg/L	9.6	0.5	0.0	0.0

Tabella 8.77 Analisi quantitativa delle acque reflue (Campioni 2) prima e dopo il trattamento con $Ca(OH)_2$

Come si è visto, dopo il trattamento, il pH è stato aumentato a circa il valore di neutralità e, allo stesso tempo, il contenuto di solfato e COD della soluzione di lisciviazione esausta è stato ridotto e ora può essere riciclato per la preparazione della soluzione di lisciviazione e per altri scopi nell'impianto

8.6 ANALISI DI PROCESSO- FLOWSHEET-BILANCI DI MATERIA ED ENERGIA

Sulla base dei risultati degli esperimenti condotti nell'analisi del processo di estrazione dell'indio dai rifiuti di ITO glass, secondo lo schema presentato in Figura 8.13, per cui le operazioni di CCLP in 3 fasi con lavaggio dell'acqua, elettrorefinazione dell'indio e trattamento della soluzione di lisciviazione esausta, viene effettuata un'analisi del processo. In questo capitolo l'attenzione si concentra sui bilanci di massa ed energia; grazie ai risultati dell'esperimento è stato possibile definire bilanci di massa ed energia su scala di laboratorio, quindi l'obiettivo è quello di definire e caratterizzare il processo su scala più ampia, come quella di produzione, per valutare se il processo è fattibile.

A tal fine, si stimano CapEx (spese in conto capitale) e OpEx (spese operative), per calcolare i ricavi generati dal processo.

8.6.1 FLOWSHEET

Il processo completo per il trattamento dei due campioni di ITO glass è stato ampiamente descritto nel in questo capitolo (lisciviazione dell'indio, recupero dell'indio e trattamento dei rifiuti liquidi generati).

Come si può vedere dalla Figura 8.15, il processo comprende tre fasi principali:

1. Lavaggio con acqua. Pretrattamento dell'ITO glass mediante lavaggio con acqua per rimuovere le impurità e i cristalli liquidi.
2. Lisciviazione acida. Processo di lisciviazione in controcorrente in tre fasi con acido solforico 0,1 mol/L per dissolvere l'indio.
3. Elettrodeposizione dell'indio mediante processo di elettrorefinazione.

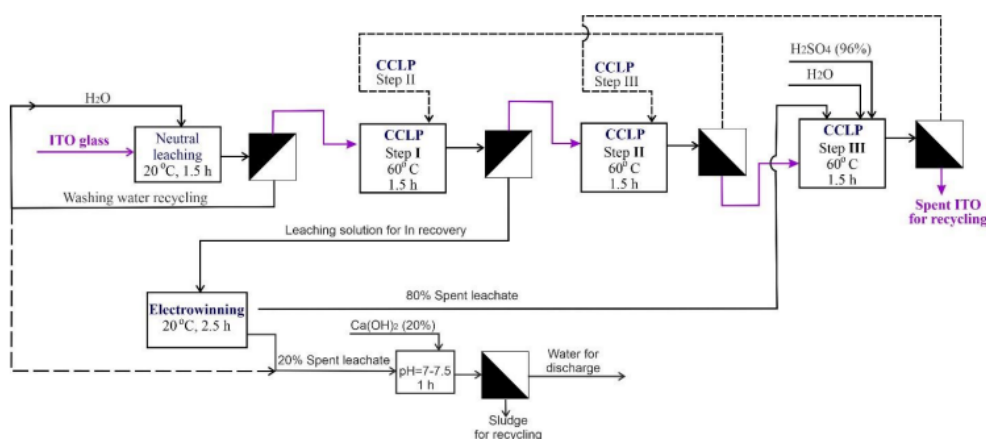


Figura 8.15 Schema di processo per l'estrazione dell'Indio da ITO glass (Campione 2)

Oltre alle tre fasi principali del processo di estrazione dell'indio, vengono generati due tipi di rifiuti liquidi: le acque reflue dopo il lavaggio e le acque reflue acide.

I parametri della prima (acqua di lavaggio esausta), come COD e Solidi Sospesi, dipendono principalmente dal tipo di ITO glass trattato. Nel caso del campione 1, è necessario un processo di trattamento degli effluenti dopo 3 ricicli. Nel caso del campione 2, il processo di risciacquo non comporta praticamente alcun inquinamento dell'acqua.

Considerando il basso contenuto di indio nel Campione 1 (60-70 g/t - a fronte di 925-1890 g/t del Campione 2), gli ulteriori calcoli presentati in questa sezione sono stati effettuati per il processo di estrazione dell'indio dal Campione 2. Pertanto, il processo di trattamento delle acque di lavaggio

esauste non è stato incluso nel processo generale presentato nella Figura 30, poiché l'analisi del processo è stata valutata per il trattamento del Campione 2. Invece, la fase di trattamento delle acque reflue acide (soluzione di lisciviazione esausta) è inclusa nello schema generale e segue i processi di elettrorefinazione. L'acqua dopo il trattamento può essere riciclata. Inoltre, si permeano due tipi di rifiuti Solidi: il vetro di scarto dopo l'estrazione dell'indio e i sedimenti dopo la pulizia della soluzione di lisciviazione esausta. Nella Tabella 8.78 sono riportati i risultati in termini di recuperi di indio per ogni fase del processo:

Step	In, %
Lavaggio con acqua	0.0
3step di lisciviazione acida in contro corrente	99.8
Elettrodeposizione	80.5

Tabella 8.78 Sommario dei risultati ottenuti in termini di Indio recuperato

Riassumendo, lo schema proposto per l'estrazione dell'indio da ITO class comprende un processo di dissoluzione dell'Indio stesso e la sua successiva elettrodeposizione. Adottando il processo proposto per la lavorazione del campione 2, con un contenuto medio di indio pari allo 0,12% in peso, ed operando a una concentrazione del solido del 15% p/v, è possibile ottenere una dissoluzione dell'indio del 99,8% dopo tre fasi di lisciviazione in controcorrente. Il recupero dell'indio ottenuto con l'elettrorefinazione, pari all'80,5%, è strettamente legato all'apparecchiatura utilizzata. In genere, l'elettrorefinazione su scala industriale raggiunge recuperi superiori al 95%.

In conclusione, considerando tutti i risultati ottenuti dall'ottimizzazione del processo, la condizione migliore è quella di eseguire la CCLP in 3 fasi lavorando in parallelo con due bagni in polipropilene (PP) dotati di una barra. Questo ci permette non solo di ridurre il CapEx, perché un reattore in PP è molto più economico di uno in acciaio, ma anche di duplicare la capacità del processo e di ridurre i costi relativi al consumo di energia, poiché in questo modo è possibile riscaldare due reattori invece di tre.

8.6. BILANCIO DI MASSA E DI ENERGIA

Sulla base dei risultati sperimentali, i bilanci di massa sono riferiti al processo idrometallurgico di 1 tonnellata di ITO glass del campione 2, sono riportati nella Tabella 8.79 (regime di partenza) e nella Tabella 8.77 (regime di lavoro con l'80% di soluzione di lisciviazione dopo il riciclo EW). I bilanci di massa sono calcolati in base al processo con tre fasi di trattamento (lisciviazione neutra e acida, EW) con il trattamento della soluzione di lisciviazione esausta mediante neutralizzazione e il suo riciclo.

INPUT, kg		OUTPUT, kg	
Lavaggio con H₂O			
Solido (ITO glasses)	1000.0	Solido (ITO glasses)	995.0
H ₂ O	6666.0	Soluzione acquosa	6671.0
Totale	7666.0		7666.0
3 step CCLP 0.1 mol/L H₂SO₄			
Solido (ITO glasses)	995.0	Solido (ITO glasses)	938.0
H ₂ SO ₄	206.1	Leaching soluzione per il recupero di In	6527.0
H ₂ O	19791.9	Leaching soluzione per il riciclo	13528.0
Totale	20993.0		20993.0
Elettrodeposizione			
Leaching della soluzione per recupero di In	6527.0	Leaching soluzione dopo EW	6525.88
		In	1.12
Totale	6527.0		6527.0
Neutralizzazione della soluzione di lisciviazione esausta			
Leaching della soluzione dopo EW (20 %)	1305.2	Acque reflue acide trattate per lo smaltimento	1166.8
Ca(OH) ₂	48.4	Fanghi (water content 60 % w/w)	428.4
H ₂ O	241.6		

Totale	1595.2		1595.2
Totale			
	36781.2		36781.2

Tabella 8.79 Bilancio di massa del processo di estrazione dell'indio dai rifiuti di ITO glass (Campione 2), regime iniziale

INPUT, kg		OUTPUT, kg	
Lavaggio con H₂O			
Solido (ITO glass)	1000.0	Solido (ITO glasses)	995.0
H ₂ O	1333.0	Soluzione acquosa	1338.0
Totale	2333.0		2333.0
3 step CCLP 0.1 mol/L H₂SO₄			
Solido (ITO glass)	995.0	Solido (ITO glass)	938.0
H ₂ SO ₄	34.2	Leaching della soluzione per il recupero di In	6527.0
H ₂ O	1077.7		
soluzione di leaching riciclata dopo EW (80%) per step 3	5220.8		
Soluzione di leaching riciclata dopo step 1 e 2	13265.4	Soluzione di leaching riciclata	13128.1
Totale	20593.1		20593.1
Elettrodeposizione			
Leaching della soluzione per il recupero di In	6527.0	Leaching della soluzione dopo EW	6525.88
		In	1.12
Totale	6527.0		6527.0
Neutralizzazione della soluzione di lisciviazione esausta			

Leaching della soluzione dopo EW (20 %)	1305.2	Treated acid wastewater per disposal	1166.8
Ca(OH) ₂	48.4	Sludge (water content 60 % w/w)	428.4
H ₂ O	241.6		
Totale	1595.2		1595.2
Totale			
31048.3		31048.3	

Tabella 8.80 Bilancio di massa del processo di estrazione dell'indio dai rifiuti di ITO glass (Campione 2), regime di lavoro

La polvere recuperata dal catodo fa riferimento solamente all'Indio, in quanto le concentrazioni degli altri metalli sono molto più basse rispetto allo stesso indio (< 0,1%), e la quantità di indio prevista nella polvere è quindi di 1,12 kg. Infine, le acque reflue trattate in uscita per il riciclo sono 6,865 t e i fanghi di neutralizzazione del Ca(OH)₂ sono 1,109 t (contenuto d'acqua 60% wt/wt).

Per quanto riguarda il consumo energetico, il processo sviluppato per il trattamento dei ITO glass può essere sviluppato in un impianto che richiede i seguenti consumi:

1. Agitazione per le operazioni di lisciviazione e per la preparazione delle soluzioni.
2. Pompe per lo scarico dei reattori chimici e per la separazione del liquido di lisciviazione dal residuo Solido.
3. Consumo di energia per le elettrodeposizioni di indio, pari a 15 kWh/kg. di metalli.

La Tabella 112 mostra il consumo energetico per ogni specifica operazione utile a trattare 1 tonnellata di ITO glass.

Operazioni	Energia consumata, kWh
Agitazione	20
Pompe	24
Lisciviazione acida (riscaldamento fino a 60°C)	130

per 150 min)	
Elettrodeposizione In (15 kWh/kg)	17
Totale	191 kWh

Tabella 8.81 Energia consumata per il trattamento di 1 ton di ITO glas

Pertanto, per eseguire l'operazione necessaria durante il processo è necessario 256 kWh di consumo energetico.

8.6.1 Caratterizzazione degli output

Nella presente sezione, i seguenti risultati sono stati caratterizzati per valutare meglio la loro gestione:

a) residuo Solido

- fanghi dopo neutralizzazione della soluzione di lisciviazione con $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- ITO glass esausto dopo processo di lisciviazione controcorrente a 3 fasi

b) polveri provenienti dall'elettroraffinazione

c) acque di scarico

- Acque reflue acide per la neutralizzazione e il riciclo della calce
- acque reflue esauste dopo il lavaggio dell'acqua per il riciclo

8.6.2 Output dei Solidi prodotti

Il fango permeatosi dopo la neutralizzazione a calce della soluzione di lisciviazione esaurita (contenuto d'acqua 60% p/p) è stato essiccato a 1050°C ed ottenere così una polvere di gesso diidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Le principali caratteristiche dei prodotti Solido in uscita sono illustrate nella Tabella 8.82:

Elementi	wt, %
Ca	49.9
S	8.2
In	< 0.1
Sn	< 0.1

Tabella 8.82 Composizione del fango dopo neutralizzazione con calce e dopo trattamento termico 105°C
(XRF)

Secondo i dati ottenuti, il contenuto di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nei fanghi ottenuti dopo il trattamento termico era dell'84,4%. I fanghi di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dopo la neutralizzazione, a seconda della composizione chimica, possono essere utilizzati in altre industrie, come ad esempio:

- nell'edilizia per produrre calcestruzzo e mattoni
- in processi come il compounding e il lavaggio della sabbia nella produzione del vetro.

L'altro prodotto Solido in uscita è il vetro esausto dopo l'EW. Composizione chimica tipica del vetro LCD:

- 60.82% SiO_2
- 16.29% Al_2O_3
- 10.22% B_2O_3
- 9.49% CaO
- 8.44% Na_2O
- 1.83 MgO
- 1.08% K_2O
- 0.04% Fe_2O_3

Inoltre, il vetro LCD, per alcuni metalli, soddisfa i limiti dell'Environmental Protection Agency I limiti normativi della procedura di lisciviazione caratteristica tossica (TCLP), secondo i metodi di prova per la valutazione dei rifiuti Solidi (1992), sono:

- $\text{As}=5 \text{ mg/L}$
- $\text{Cd}=1 \text{ mg/L}$
- $\text{Cr}_{\text{Totale}}=5 \text{ mg/L}$
- $\text{Hg}=0.2 \text{ mg/L}$

- Ag=5 mg/L
- Cu =25 mg/L
- Pb=5 mg/L
- Ni=20 mg/L
- Zn=250 mg/L

La caratterizzazione degli ITO glass dopo il processo di recupero, ha confermato la piena riciclabilità di tale vetro di scarto come materiale pozzolanico. Il vetro esausto può essere riutilizzato come materia prima per la produzione di:

- piastrelle vetroceramiche. Dopo la frantumazione, la macinazione e la setacciatura a 16 maglie, la polvere di vetro è stata riscaldata a 800-950 C per 6 h.
- Piastrelle di ceramica.
- Sostituzione parziale della polvere di cemento nella produzione di malte.
- Sostituzione del riempimento in materiali a base di cemento come aggregati fini o grossolani in malta o calcestruzzo.
- Come nuovo ingrediente alternativo per il calcestruzzo, in sostituzione di materiali cementizi o sabbia.

L'ultimo prodotto Solido in uscita è la polvere recuperata dopo l'elettrorefinazione. È stato osservato che, date le piccole quantità ottenibili in laboratorio, la composizione delle polveri potrebbe essere influenzata da errori sperimentali. Quindi l'impurità ottenuta potrebbe essere strettamente correlata alle apparecchiature utilizzate su scala di laboratorio. Pertanto, per ulteriori valutazioni, è necessario analizzare la polvere ottenibile su scala pilota.

8.6.3 Produzione di acque reflue

L'unica acqua reflua che risulta essere un output del sistema è la soluzione di lisciviazione esausta dopo la neutralizzazione con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La sua composizione prima e dopo il trattamento di neutralizzazione è riportata nella Tabella 8.83:

Parametri	Prima	Dopo
-----------	-------	------

pH	1.2	7.5
Ca, mg/L	12.5	214.8
SO ₄ , mg/L	9600.0	2000.0
In, mg/L	33.1	0.5
Sn, mg/L	9.6	0.0
COD, mg/L	36.0	29.0

Tabella 8.83 Composizione della soluzione di lisciviazione esausta (acque reflue acide) prima e dopo neutralizzazione

I risultati sperimentali mostrano che dopo la neutralizzazione delle acque reflue acide con Ca(OH)₂ fino a un pH 7,5, esse possono essere riciclate per la preparazione della soluzione di lisciviazione e per altri scopi nell'impianto.

8.7 VALUTAZIONE ECONOMICA

Le valutazioni economiche sul processo di riciclo degli ITO glass sono state effettuate sulla base dei bilanci di materia ed energia, calcolate attraverso prove sperimentali di laboratorio, e riferite a un trattamento di 1 tonnellata di ITO. È stato quindi necessario stimare la spesa in conto capitale (CapEx) e la spesa operativa (OpEx) per valutare l'investimento iniziale, i costi operativi durante gli esercizi e i ricavi generati. In attesa di risultati più affidabili sulla purezza dell'indio della polvere ottenuta, che potranno essere forniti dai test sul pilota, per ora è stato considerato un deprezzamento del 20% del valore dell'indio per le analisi economiche preliminari.

La successiva mostra il CapEx relativo alla spesa iniziale per i reattori, le filtropresse, le tubazioni e così via per una potenzialità utile a trattare 1 tonnellata di ITO glass.

Costi diretti	
Bagno di lavaggio con acqua con barre	€ 8.480
2 bagni con barre per CCLP	€ 8.480
Reattore per la neutralizzazione della soluzione di lisciviazione esaurita	€ 3.400

3 filtri di carta	€ 4.500
Cella di Elettrodeposizione	€ 110.000
Attrezzatura non elencata	€ 28.668
Tubazioni e pompe	€ 60.203
Valvole	€ 43.002
Movimento terra e altre opere	€ 17.201
Strumenti	€ 43.002
Sditware	€ 17.201
Sistema elettrico	€ 25.801
Costi ausiliari	€ 94.604
Totale costi diretti	€ 473.022
<hr/>	
Costi indiretti	
<hr/>	
Ingegneria e supervisione	€ 47.302
Montaggio	€ 141.907
Spese generali	€ 37.842
Spese di emergenza	€ 47.302
Totale costi indiretti	€ 274.353
<hr/>	
Totale costi	
<hr/>	
€ 747.375	
<hr/>	
CapEx (Totale costi con 20% margine lordo)	
<hr/>	
€ 896.850	
<hr/>	

Tabella 8.84 CapEx

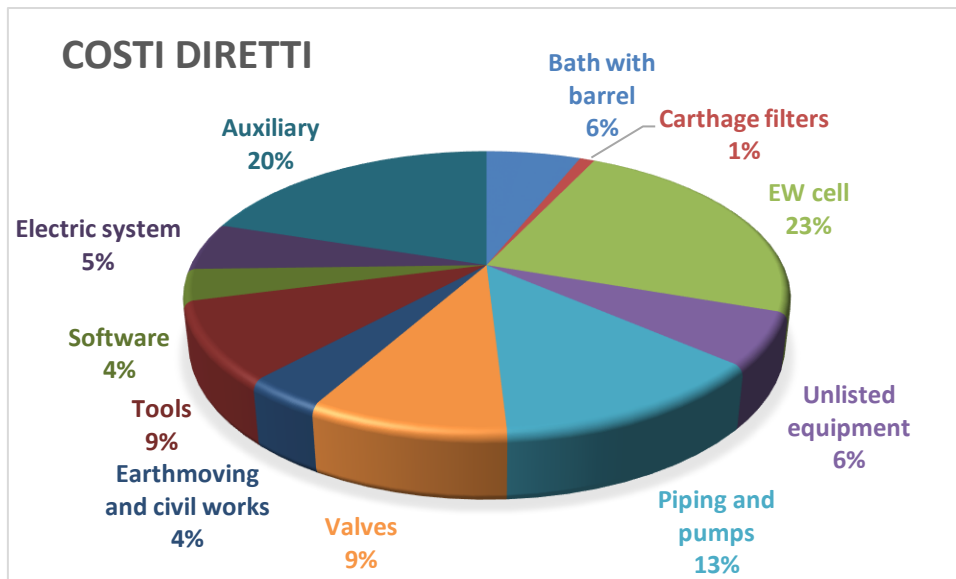


Figura 8.16 Costi indiretti

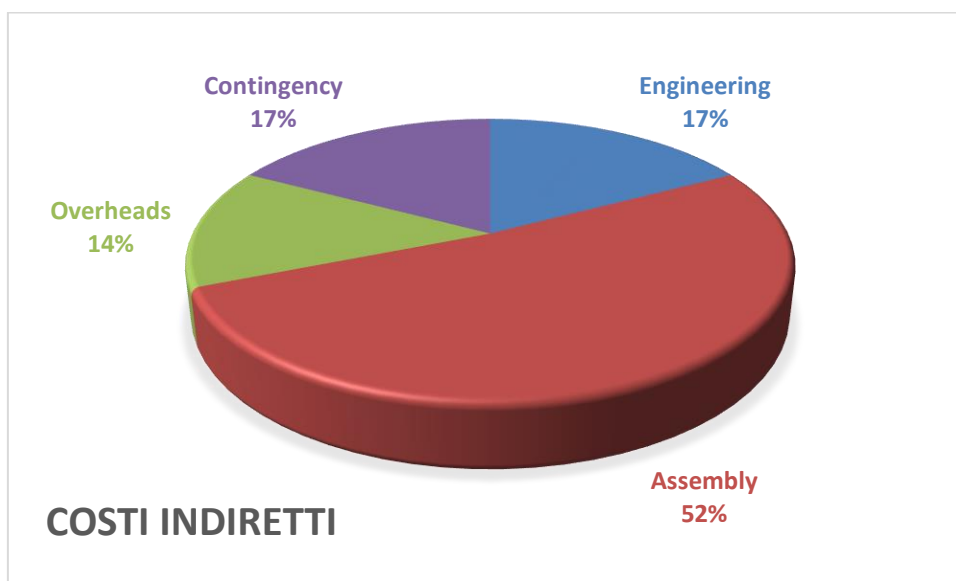


Figura 8.17 Costi diretti

Quindi, Il CAPEX stimato e' di circa 900.000 €.

Per definire l'OpEx è necessario definire i costi chimici, energetici, di trattamento delle acque reflue e dei fanghi durante il regime di lavoro per il trattamento di 1 tonnellata di ITO glass. I risultati sono quindi i seguenti:

Chimica	Importo, t	Costo per unità, €/kg	Costo, €/t di ITO glass
Lavaggio con acqua			
Lavaggio H ₂ O	1.333	0.0015	2.00
Lisciviazione acida			
H ₂ SO ₄	0.0342	0.26	8.89
H ₂ O	1.08	0.0015	1.62
Neutralizzazione della soluzione di lisciviazione esausta			
Ca(OH) ₂	0.048	0.15	7.26
H ₂ O	0.241	0.0015	0.36
Totale			20.13

Tabella 8.85 Costi chimici per 1 ton di ITO glass

Pertanto, 20,13 €/t di vetri ITO sono relativamente ai costi chimici.

Operazioni	kWh	€ kWh	Costo, €/t di ITO glass
Agitazione	20		7.20
Pompe	24		8.64
Riscaldamento fino a 60°C	130	0.36	46.80
Elettrodeposizione	17		6.12
Totale			68.76

Tabella 8.86 Costi di energia per 1 ton di ITO glass

Quindi, 92,20 €/t di ITO glass sono i relativi ai costi energetici.

Trattamento acque reflue e fanghi		
m ³	€/m ³	Costo, €/t di ITO glass
1.30	16	20.80

Tabella 8.87 Costi trattamento acque reflue e fanghi per 1 ton di ITO glass

Considerando anche i costi operativi (su una base di 500 t/anno di ITO), le spese generali (che possono essere calcolate come il 10% dei fattori di costo stimati in precedenza) e l'ammortamento dell'investimento, che è stato considerato tra un periodo di 10 anni e il 7% degli interessi all'anno, possiamo ottenere l'OpEx per tonnellata di ITO glass trattati:

Costo fattori	Costo, €/t di ITO glass
Chimici	20.13
Energia	68.76
Operatori	104.00
Smaltimento acque reflue e rifiuti	20.80
Solidi	
Spese generali	21.37
Ammortamento degli investimenti	191.93
OpEx	426.98

Tabella 8.88 OpEx per 1 ton di ITO glass

In conclusione, possiamo quindi affermare che, utilizzando 500 t/anno di vetri ITO come base di calcolo, i costi operativi sono di € 427,00 per ogni tonnellata di ITO glass trattati, durante il periodo di ammortamento dell'investimento, mentre una volta terminato questo periodo, l'opex sarà pari a € 235,00 per ogni tonnellata trattata.

I ricavi sono generati solo dal recupero dell'indio e dalla sua vendita sul mercato. Dai bilanci di massa abbiamo visto che, per quel che concerne il campione 2, 1,12 kg di polvere di stagno sono recuperabili all'uscita del processo.

L'altra fonte di guadagno potrebbe provenire dall'approvvigionamento del materiale, infatti chi si occupa della raccolta degli ITO glass, invece di pagare per lo smaltimento potrebbe pagare un importo inferiore e trattare il materiale, considerando che quest'ultimo è di circa 300 €/ t di ITO.

Quindi, nella Tabella 8.89 i ricavi sono riportati considerando anche, come già detto, una svalutazione del 20% del valore dell'indio:

Ricavi		
€/kg di In	€/kg di In con ammortamento	€/t di ITO glass
523.50	418.80	469.06
-	-	€/t di raccolta per ITO glass
-	-	300.00
Totale		769.06

Tabella 8.89 Ricavi per 1 ton di ITO glass

I ricavi sono quindi pari a 769,06 euro per tonnellata di ITO trattato.

8.8 CONCLUSIONI

Il presente studio ha avuto l'obiettivo di sviluppare e di ottimizzare diversi processi idrometallurgici per il recupero di metalli preziosi, critici e di base da schede elettroniche (PCB), circuiti stampati flessibili (IMSE) e ITO glass da display di cristalli liquidi, secondo l'approccio minimum liquid discharge (MLD).

Il trattamento dei PCB include un'operazione preliminare di disassemblaggio necessaria per rimuovere dalla scheda alcuni specifici componenti che inibiscono il recupero dei metalli, e altri componenti che possono essere invece trattati senza alcuna riduzione dimensionale. Successivamente, la scheda con alcuni componenti residui viene macinata per ottenere una polvere di dimensioni inferiori a 2 mm. Nello specifico sono stati individuati due processi idrometallurgici: il primo per il trattamento di una polvere di PCB adottando il brevetto Gold-REC 1, e il secondo per il trattamento di componenti specifici ricchi di oro secondo il brevetto Gold-REC 2. L'ottimizzazione delle condizioni sperimentali è stata studiata tramite tecniche di sperimentazione fattoriale. Entrambi i processi hanno permesso di ottenere soddisfacenti recuperi di metalli preziosi e metalli di base. Per quanto riguarda gli IMSE e gli ITO, sono stati sviluppati due diversi processi per recuperare rispettivamente l'argento e l'indio attraverso diverse fasi di lisciviazione, con

l'obiettivo di minimizzare il consumo di reagenti e ridurre la produzione di acque reflue. Il recupero dei metalli dalle soluzioni di lisciviazione è stato effettuato per elettrodeposizione. Di seguito sono riportati nel dettaglio i risultati ottenuti tramite le attività sperimentali per ogni tipologia di materiali trattati.

Processo di trattamento degli ITO glass da LCD

Le prove di caratterizzazione chimica su due campioni differenti hanno permesso di determinare la seguente concentrazione di indio:

- campione 1: 70 g/t
- campione 2: 0,12% in peso

La differenza nel contenuto di indio dipende dai diversi spessori dello strato di ITO: campione 1 - 30 ± 5 nm, campione 2 - 350 ± 30 nm. L'altro elemento maggiormente presente in entrambi i campioni è il silicio: >30% in peso. Gli altri elementi identificati a concentrazioni inferiori sono stati il manganese, il calcio e lo zolfo.

Il processo idrometallurgico sviluppato prevede un lavaggio preliminare con acqua e una lisciviazione acida, con successivo recupero dell'indio per elettrodeposizione.

- a. Lavaggio preliminare con acqua con lo scopo di rimuovere i residui dei cristalli liquidi:
 - Per il campione 1 la lisciviazione neutra è un processo di pretrattamento essenziale. L'acqua di lavaggio esausta può essere riciclata al massimo 3 volte dopo essere stata trattata con il processo di Fenton dopo un'ulteriore neutralizzazione e filtrazione.
 - Per il campione 2 l'acqua di lavaggio ottenuta dalle prove sperimentali può essere utilizzata almeno 10 volte.
- b. Per l'ottimizzazione del processo nelle operazioni di lisciviazione acida, sono stati studiati diversi scenari:
 - i. È stata ottenuta una lisciviazione diretta in un'unica fase con acido solforico 1M, che ha portato al 99,3% di dissoluzione dell'indio con una concentrazione massima nella soluzione di lisciviazione di 5,1 mg/L per il campione 1 e 92,1 mg/L per il campione 2.
 - ii. Lisciviazione in controcorrente in due fasi (acido solforico 0,5 M) con riciclo dell'acido. In questo caso, è stato raggiunto circa l'83% di dissoluzione dell'indio con una concentrazione massima nella soluzione di lisciviazione di 22 mg/L per il campione 1 e 450 mg/L per il campione 2.
 - iii. Processo di lisciviazione in tre fasi in controcorrente con acido solforico 0,1M. In questo caso, è stato raggiunto circa il 99,8% di dissoluzione dell'indio con una concentrazione

massima di indio nella soluzione di lisciviazione rispettivamente di 7,4 mg/L e 211 mg/L per il campione 1 e il campione 2.

- c. Considerando il basso contenuto di indio e la necessità di un ulteriore trattamento fisico-chimico delle acque di lavaggio dopo la lisciviazione neutra, il trattamento del campione 1 per il recupero dell'indio non è fattibile.
- d. Lo schema di lisciviazione ottimale per il trattamento del campione 2 è stato scelto considerando il minor consumo energetico e la possibilità di un'ulteriore estrazione di indio dalla soluzione di lisciviazione. Da questo punto di vista, il processo più sostenibile è quello che prevede la lisciviazione in controcorrente a tre fasi con acido solforico 0,1 M, che porta a una soluzione meno acida (pH=1,2) e a un consumo di acido solforico che risulta essere quasi due volte inferiore a fronte di una maggiore resa di estrazione dell'indio (99,8%).
- e. L'elettrodeposizione (EW) può essere considerata ottimale per il recupero dell'indio dalla soluzione di lisciviazione dopo 3 cicli di controcorrente con acido solforico 0,1 M.
- f. Il consumo energetico per l'elettrodeposizione dell'indio è risultato essere di 15 kWh/kg con un recupero dell'indio dopo 2,5 ore dell'80,5%.
- g. Le acque reflue acide (soluzione di lisciviazione esausta) sono composte principalmente da SO₄ (circa 3,22 g/L); gli altri elementi rilevati sono indio (33,1 mg/L), stagno (9,6 mg/L) e calcio (12,5 mg/L). L'80% in volume della soluzione esausta dopo l'elettrodeposizione può essere riusato nel controcorrente. La depurazione del restante 20% può essere effettuata mediante neutralizzazione con idrossido di calcio.
- h. Gli studi di sostenibilità economica, ipotizzando un trattamento di 1 tonnellata di ITO glass, hanno permesso di stimare l'OPEX che è risultato essere di 127,4 €/ton. In particolare, 17,1 €/ton per i prodotti chimici, 92,1 €/ton per il consumo energetico e 18,2 €/ton per il trattamento delle acque reflue, il ricavo dalla vendita di ITO è di 249,8 €/ton. Pertanto, il profitto del processo è di 122,4 €/ton.

Processo di trattamento dei circuiti stampati flessibili – in mold structural electronics (IMSE)

La caratterizzazione chimica della frazione metallica per diverse tipologie di IMSE ha permesso di determinare che l'argento è presente nella sua forma metallica nelle seguenti concentrazioni:

- thermoformed: Ag 0,93% in peso
- full silver plate: Ag 7,42% in peso
- elongated silver: 3,02% in peso
- mix di tutti i campioni ricevuti: 1,91% in peso

Per quanto riguarda gli altri elementi, i più presenti sono stati il silicio per tutti i campioni e il ferro, soprattutto nel campione thermoformed, in una concentrazione dello 0,86% in peso. Per quanto riguarda gli elementi individuati a concentrazioni inferiori, sono stati misurati manganese, titanio, calcio, rame e piombo per i full silver plate.

Il processo idrometallurgico prevede due fasi di lisciviazione con l'utilizzo di tiourea, solfato ferrico e una bassa concentrazione di acido solforico. Il recupero dell'argento dalla soluzione di lisciviazione avviene per elettrodeposizione su un catodo di rame. Per l'ottimizzazione del processo nelle operazioni di lisciviazione, sono stati studiati diversi scenari:

- a. Primo scenario: due fasi di lisciviazione eseguendo la seconda fase con una soluzione con reagenti freschi sullo stesso solido. In questo caso, è stato raggiunto circa il 91% della dissoluzione dell'argento.
- b. Secondo scenario: il riutilizzo della prima soluzione di lisciviazione è stato studiato per effettuare la seconda fase di lisciviazione sullo stesso solido, con un reintegro di reagenti sulla base del loro consumo nello step precedente. I risultati hanno mostrato una resa di dissoluzione dell'argento compresa tra l'85% e l'88%.
- c. Terzo scenario: partendo dallo scenario precedente, è stato studiato il riutilizzo della soluzione per nuovi cicli di trattamento dopo l'elettrodeposizione dell'argento. In questo caso, è stata sfruttata anche la rigenerazione parziale della tiourea che avviene durante l'elettrodeposizione. Il processo è stato studiato per tre cicli. È stato ottenuto un valore medio di resa di estrazione dell'argento dell'85%.

Gli studi di sostenibilità economica, ipotizzando il trattamento di 1 tonnellata di IMSE, mostrano che l'OPEX è di 770,4 €/ton. In particolare, 282,1 €/ton per i reagenti chimici, 51,5 €/ton per il consumo energetico e 436,8 €/ton per il trattamento delle acque reflue, considerando per ora lo smaltimento presso una ditta specializzata esterna. Ipotizzando anche un deprezzamento dell'argento del 20%, dal momento che sono state rilevate impurità, il ricavo è di 4392 €/ton. Pertanto, il profitto del processo è di 3621,6 €/ton.

Processo di trattamento delle schede elettroniche – printed circuit board (PCB)

Queste attività sperimentali sono state condotte su schede elettroniche del settore automotive provenienti dai cruscotti forniti dai partner industriali del progetto Treasure – Horizon 2020 (POLLINI e SEAT). I componenti delle schede elettroniche con un contenuto di metalli preziosi superiore sono stati rimossi per essere trattati con il processo idrometallurgico secondo il brevetto

GOLD-REC 2 (GDR2). Inoltre, anche alcuni componenti che inibiscono la dissoluzione dei metalli preziosi sono stati rimossi dalla scheda. Le schede prive di questi componenti sono state successivamente macinate fino ad ottenere una dimensione delle particelle di 2 mm e trattate con un differente processo idrometallurgico secondo il brevetto GOLD-REC 1 (GDR1).

Di seguito sono riportati alcuni dei principali risultati riguardanti il processo di riciclo GDR1 per le polveri da PCB:

- c. Le polveri di schede elettroniche, ottenute dopo la rimozione di alcuni componenti e la successiva macinazione, costituiscono circa il 70% in peso del PCB.
- d. La caratterizzazione delle polveri per quanto riguarda i metalli che contribuiscono ai valori economici intrinseci si basa sui diversi modelli SEAT:
 - LEON II: Au 81,5 g/t, Ag 297,9 g/t, Pd 23,3 g/t, Cu 20,9 %, Sn 1,01 %
 - LEON III: Au 14,2 g/t, Ag 535,0 g/t, Pd 33,6 g/t, Cu 25,6 %, Sn 0,65 %
 - IBIZA IV: Au 94,2 g/t, Ag 273,3 g/t, Pd 27,5 g/t, Cu 19,1 %, Sn 1,01 %
- e. Rispetto al brevetto GDR1, il processo è stato ottimizzato attraverso la sperimentazione fattoriale per massimizzare i rendimenti dei metalli e ridurre il consumo di acqua ossigenata, che è la voce di costo principale per le sostanze chimiche. I risultati ottenuti hanno dimostrato che la lisciviazione dei metalli di base deve essere effettuata in tre fasi, una in più rispetto al brevetto, ma con un minore consumo di acqua ossigenata. Di seguito sono riportate le concentrazioni dei reagenti per ogni fase di lisciviazione dei metalli base e le rese di estrazione dei metalli di interesse:
 - Primo, secondo e terzo step: H_2O_2 (30% p/w) 10% v/v, H_2SO_4 1,8 mol/L.
 - Rese: Au 70%, Ag 89%, Cu 95%, Sn 96%.
- f. Sono stati effettuati altri studi di ottimizzazione del processo per ridurre la produzione di acque reflue secondo un approccio MLD:
 - Le tre fasi della lisciviazione dei metalli di base sono state ottimizzate tramite un regime controcorrente che ha permesso di ridurre ulteriormente il consumo dei reagenti e la produzione di acque reflue. Infatti, sulla base di questo scenario, l'acido solforico e l'acqua ossigenata sono aggiunti solo nella terza fase della lisciviazione dei metalli di base, mentre negli altri due viene aggiunto solo il 50 % di acqua ossigenata.

- Sia le acque reflue generate dalla lisciviazione dei metalli base, sia le acque reflue generate dalla lisciviazione dei metalli preziosi, sono riciclate all'80% v/v per il trattamento del ciclo successivo.
- g. GDR1 ottimizzato (processo idrometallurgico) ha permesso di ottenere i seguenti prodotti:
- Il residuo solido (78% in peso rispetto al materiale iniziale) è costituito principalmente da fibra di vetro e plastica. Per quanto riguarda i metalli, l'alluminio è il più presente al 2,57% in peso e il rame all'1,07% in peso.
 - Le acque reflue della lisciviazione dei metalli base sono costituite da una soluzione di acido solforico con il rame come impurità principale; per queste acque è stato definito un trattamento per il recupero del rame e la neutralizzazione della soluzione, ottenendo fanghi di metalli sottoforma di idrossidi e acqua che, dopo la valutazione della concentrazione di solfati, potrebbe anche essere riutilizzato.
 - Le acque reflue della lisciviazione dei preziosi sono una soluzione acida debole ricca di tiourea e ferro. Il trattamento chimico di ossidazione mediante processo Fenton può essere applicato per ottenere un fango composto principalmente da solfato ferroso e acqua, di cui è necessario controllarne la qualità per comprenderne il riutilizzo.
 - Ossido di stagno al 97,4% di purezza. L'impurità principale è il rame, sono anche state rilevate tracce di zinco, alluminio, nichel e poliammina.
 - Rame al 98,7% di purezza. Le impurità sono Fe 0,55%, Ni 0,37%, Zn 0,32%, Al 0,22%.
 - Lega di oro e argento (dorè) che può essere selettivamente separata dopo la lisciviazione dell'acido nitrico. L'oro rimane come residuo solido e l'argento viene disciolto e poi recuperato come cloruri, aggiungendo cloruro di sodio o acido cloridrico.
- h. I bilanci di massa e di energia sono descritti e consentono di valutare la sostenibilità economica del processo ottimizzato. L'analisi economica preliminare è stata condotta per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB.
- I costi chimici sono 1201,7 €/ton.
 - L'OPEX, compresi anche i consumi energetici e la gestione delle acque reflue/dei solidi, è pari a 2231,1 €/ton.
 - I ricavi sono 4747,0 €/ton, questo valore è strettamente correlato alla purezza dell'output. Un valore più certo può essere ottenuto da test su scala pilota.

- Il profitto derivante dall'adozione del processo GDR1 modificato/ottimizzato per il trattamento di 1 tonnellata di polveri di PCB è di 2215,9 €/ton.
- i. L'efficienza del processo GDR1 è strettamente legata al contenuto di metalli, composti organici, carbone attivo e al tipo di macinazione. Quindi, in base a ciascun materiale specifico utilizzato come input per il processo, sono sempre necessari test per valutare le rese di estrazione del metallo.

Di seguito sono riportati alcuni dei principali risultati riguardanti il processo di riciclo GDR2 per il trattamento di alcuni componenti specifici della scheda elettronica:

- h. Ci sono diversi componenti in ogni cruscotto con vari contenuti di metalli di base e metalli preziosi. Questi componenti sono stati sottoposti a dissoluzione chimica in due fasi di lisciviazione, secondo il brevetto GDR2. I risultati hanno dimostrato che in alcuni casi il recupero dei metalli non è soddisfacente, il che richiede ulteriori studi per migliorare l'efficienza della lisciviazione.
- i. Molti componenti contenuti in varie tipologie di cruscotti sono in qualche modo simili tra loro e possono essere classificati come di seguito:
 - 7. Connettori grandi (di colore nero o blu)
 - 8. Connettori per display
 - 9. PCB di piccole dimensioni
 - 10. Fili dorati (piccoli e grandi)
 - 11. Flessibili che collegano lo schermo LCD
 - 12. CPU
- j. Si possono prendere in considerazione due scenari per il recupero selettivo dei metalli di interesse: in primo luogo con la possibilità di ricircolo della soluzione dopo la precipitazione dei metalli, per l'utilizzo in una nuova lisciviazione, e in secondo luogo, con lo smaltimento della soluzione finale in cui, tale soluzione finale viene inviata ad una fase di trattamento delle acque reflue.
- k. Sulla base delle prove sperimentali si stima che più della metà dei materiali iniziali sono rimasti alla fine della lisciviazione come residuo solido, che dovrà poi essere trattato appositamente.
- l. Dopo le fasi di lisciviazione sono state effettuate sperimentazioni per il recupero selettivo. L'oro e l'argentato sono stati recuperati aggiungendo acido ascorbico come agente

- riducente, e diminuendo la temperatura. Rame e stagno sono stati recuperati tramite cementazioni chimica utilizzando rispettivamente polvere metallica di stagno e zinco.
- m. L'analisi economica ha dimostrato che il costo dei reagenti chimici per il trattamento di 1 tonnellata di componenti trattati in un solo ciclo di processo (senza ricircolo) è di circa 2179 €, e che tali costi possono essere ridotti in modo significativo tramite il ricircolo della soluzione nei nuovi cicli di lisciviazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://screen.eu/crms-2023/> consultato il 9.12.23
- [2] ONU, The global e-waste Monitor, 2020.
- [3] Remedia, Bilancio di sostenibilità 2019, 2019, *Beneficio derivante dalla corretta gestione dei RAEE domestici da parte di Remedia*, 3 (4).
- [4] Cdc RAEE, www.cdcaee.it, consultato il 20.11.2023
- [5] Duan, H., Hu, J., Tan, Q., Liu, L., Wang, Y., Li, J., Systematic characterization of generation and management of e-waste in China, 2015, *Brominated flame retardant plastics*.
- [6] Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, 2012, *Minerals engineering*, 25(1).
- [7] Ogunniyi, I.O., Vermaak, M.K.G., Groot, D.R., Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, 2009, *Introduction*, 1.
- [8] Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Soares Tenorio, J.A., Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, 2011, *Waste management*, 31 (1), p. 2553-2558.
- [9] 3° workshop: Rifiuti e Life Cycle Thinking, Politecnico di Milano, 2021, *Principali tecnologie per il recupero dei metalli*, 4,
- [10]. Kamberović, Ž, Korac, M., Ranitovic, M., Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-part I: Material characterization and process option selection, 2018, *Metallurgical and Materials Engineering*.
- [11] Li, J., Miller, J.D., A review of gold leaching in acid thiourea solutions, 2006, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3).

- [12] Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Vegliò, F., Ubaldini, S., Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 1995, 39(1-3).
- [13] Syed, S., Recovery of gold from secondary Fontes-A review, 2012, *Hydrometallurgy*, 115.
- [14] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks, and S. Masood, ‘Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: A review and Australian perspective’, *ReFontes*, vol. 3, pp. 152–179, Mar. 01, 2014. doi: 10.3390/reFontes3010152.
- [15] P. R. Taylor, ‘Review of Pyrometallurgical Treatment of Electronic Scrap Sorting and Impurity Removal to Improve the Recycling of Steel Scrap from Auto Shredders View project Lead Reverberatory Furnace Modeling View project’, 2004. Available: <https://www.researchgate.net/publication/279544450>
- [16] B. S. Kim, J. C. Lee, J. Jeong, D. H. Yang, D. Shin, and K. I. Lee, ‘A novel process for extracting precious metals from spent mobile phone PCBs and automobile catalysts’, in *Materials Transactions*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 1045–1048. doi: 10.2320/matertrans.M2013051.
- [17] S. Yokoyama and M. Iji, ‘Recycling of printed wiring boards with mounted electronic parts’, *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, pp. 109–114, 1997.
- [18] A. Akcil, C. Erust, C. S. ekhar Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, and A. Tuncuk, ‘Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants--A review’, *Waste management (New York, N.Y.)*, vol. 45. pp. 258–271, Nov. 01, 2015. doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.017.
- [19] J. Cui and L. Zhang, ‘Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review’, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, no.2–3. pp. 228–256, Oct. 30, 2008. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
- [20] S. Udayakumar, M. I. B. A. Razak, and S. Ismail, ‘Recovering valuable metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCB): A short review’, *Mater Today Proc*, vol. 66, pp. 3062–3070, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.07.364.
- [21] B. Ebin and M. I. Isik, ‘Pyrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE’, in *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies*, Elsevier, 2016, pp. 107–137. doi: 10.1016/B978-0-12-803363-0.00005-5.
- [22] G. Chauhan, P. R. Jadhao, K. K. Pant, and K. D. P. Nigam, ‘Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunitàies – A review’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 1288–1304, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jece.2018.01.032.
- [23]. [Lenntech](https://www.lenntech.it/periodica/elementi/ag.htm), <https://www.lenntech.it/periodica/elementi/ag.htm>, consultato il 03.10.2023

- [24]. Shlesinger, M.E., Sole, K.C., Davenport, W.G., Extractive metallurgy of copper, 2019, *Electrowinning*, 17 (1-2), p 349-350.
- [25] K. U. Leuven and L. Gregoir -Principal Author, 'Metals for Clean Energy: Pathways to solving Europe's raw materials challenge'.
- [26] UNEP, <https://www.unep.org/annualreport/2019/index.php>, consultato il 18.11.2023
- [27] A. Kumar, M. Holuszko, and D. C. R. Espinosa, 'E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices', *ReFontes, Conservation and Recycling*, vol. 122. Elsevier B.V., pp. 32–42, 2017. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.01.018.
- [28] G. Mishra, R. Jha, M. D. Rao, A. Meshram, and K. K. Singh, 'Recovery of silver from waste printed circuit boards (WPCBs) through hydrometallurgical route: A review', *Environmental Challenges*, vol. 4. Elsevier B.V., Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.envc.2021.100073.
- [29] C. Ning, C. S. K. Lin, D. C. W. Hui, and G. McKay, 'Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques', *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, no. 2. Springer Verlag, Apr. 01, 2017. doi: 10.1007/s41061-017-0118-7.
- [30] G. Hilson and A. J. Monhemius, 'Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?', *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, no. 12-13 SPEC. ISS. pp. 1158–1167, 2006. doi: 10.1016/j.jclepro.2004.09.005.
- [31] Aylmore Muir, 'Thiosulfate as an alternative to cyanide for gold processing; issues and impediments.', *Green Processing* 2002, pp. 125–133, 2022.
- [32] G. Hilson and A. J. Monhemius, 'Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?', *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, no. 12-13 SPEC. ISS. pp. 1158–1167, 2006. doi: 10.1016/j.jclepro.2004.09.005.
- [33] A. Amato, F. Beolchini, End of life liquid crystal displays recycling: A patent review, *J. Environ. Manage.* 225 (2018)
- [34] Ueberschaar M, Schlummer M, Jalalpoor D, Kaup N, Rotter VS. Potential and Recycling Strategies for LCD Panels from WEEE. *Recycling*. 2017; 2(1):7
- [35] Fan F., Fan Q., Wang, Y. 2015. Method for Recycling Indium from Waste Liquid Crystal Display. CN105063364 Patent.
- [36] Guan J., Wang S., Ren H., Yuan H., Guo Y. Gao G., Su R., Liang B., Zhou Y., Ji J., 2015. Method and Device for Extracting Metal Indium in LCD by Virtue of Chloridizing Volatilization with PVC as a Chloridizing Agent. CN104911360 Patent.
- [37] Homma T., Ubusawa T., Furuyama T., Morikaku A., Tanaka K., 2011. Method of Recycling Useful Metal. US2011017020 Patent.

- [38] Muratani T., Honma T., Maeseto T., Shimada M., 2010. Method and Apparatus for Recovering Indium from Waste Liquid Crystal Displays. US2010101367 Patent.
- [39] Son Y. K., Choi D. C., 2013. Low Current Electrolysis Method for Separation and Recovery of ITO from LCD. KR20130059525 Patent.
- [40] Toro L., Vegliò F., Beolchini F., Pagnanelli F., De Michelis I., Kopacek B., Bianco B., 2012. Recovery of Basic and Precious Metals from Liquid Crystal Displays (LCD Screens) and Plant for Recovery Thereof. RS20100480 Patent.
- [41] Yano A., Daiku H., Inoue T., 2005. Recycling System for Valuable Metal. JP2005334838 Patent.
- [42] Wood S.A., Samson I.M., 2006. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.* 28 (1),
- [43] Jiang J., Liang D., Zhong Q., 2011. Precipitation of indium using sodium tripolyphosphate, *Hydrometallurgy*, V. 106, I. 3–4, 65-169
- [44] Yoshida H., Izhar S., Nishio E., Utsumi Y., Kakimori N., Asghari F.S., 2015. Recovery of indium from TFT and CF glasses of LCD wastes using NaOH-hanced sub-critical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 104, 40-48
- [45] Argenta A.B., Reis C.M., Mello G.P., Dotto G.L., Tanabe E.H., Bertuol D.A., 2017. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 120, Part 1, 95-101
- [46] Kato T., Igarashi S., Ishiwatari Y., Furukawa M., Yamaguchi H., 2013. Separation and concentrazione of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid–liquid extraction. *Hydrometallurgy*, V.137, 148-155
- [47] Fortin-Lecomte C., Tran L.H., Rioux G., Coudert L., Blais J.F., 2022. Recovery of indium from acidic leach solutions of spent LCD panels using ion exchange, *Hydrometallurgy*, V.210, 105845
- [48] Assefi M., Maroufi S., Sahajwalla V., 2018. Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production*. 180. 814-822
- [49] M. Lee, Y. Oh, Analysis of ionic equilibria and electrowinning of indium from chloride solutions, *Scand. J. Metall.* 33 (2004) 279–285
- [50] Y.F. Wu, Y.S. Wang, Indium recovery in an electrochemical flow reactor. Simulation and experiment, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 3516–3536]
- [51] Jadhav, U.; Hocheng, H. Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces. *Sci. Rep.* 2015, 5, 14574

- [52] N.M. Ippolito, M. Passadoro, [F. Ferella](#), G. Pellei, F. Vegliò [Recovery of Metals from Printed Circuit Boards by Gold-REC 1 Hydrometallurgical Process](#), Sustainability, 2023
- [53] M. Chakraborty, J. Kettle, and R. Dahiya, ‘Electronic Waste Reduction Through Devices and Printed Circuit Boards Designed for Circularity’, IEEE Journal on Flexible Electronics, vol. 1, no. 1, pp. 4–23, Mar. 2022, doi: 10.1109/jflex.2022.3159258.
- [54] M. Bakr, F. Bossuyt, and J. Vanfleteren, ‘The integration of electronic circuits in plastics using injection technologies: A literature review’, Flexible and Printed Electronics, vol. 7, no. 2. Institute of Physics, Jun. 01, 2022. doi: 10.1088/2058-8585/ac6719.
- [55] P. Macleod, ‘A Review of Flexible Circuit Technology and its Applications PRIME Faraday Partnership’, 2002. [Online]. Available: <http://www.primetechnologywatch.org.uk>
- [56] Park, J.R., Lee, C.G. & Swain, B. Beneficiation and classification of ITO concentrate from waste LCD panel for industrial-scale indium extraction. Environ Sci Pollut Res (2023)
- [57] Ferella F., Belardi G., Marsilli A., De Michelis I., Vegliò F., 2017. Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels, Waste Management, Volume 60, 569-581
- [58] Valotto, G. Tecniche fisiche di indagine e loro potenziale applicazione in tematiche attinenti alle Scienze della Terra. Tesi di dottorato XXII Ciclo, Università Ca’ Foscari Venezia, 2009.
- [59] GlobalXEFTS [https://www.globalxetfs.com/silver-explained-2/#:~:text=Silver%20can%20be%20found%20across,25%25%20of%20the%20world's%20production,consultato il 03.12.2023](https://www.globalxetfs.com/silver-explained-2/#:~:text=Silver%20can%20be%20found%20across,25%25%20of%20the%20world's%20production,consultato%20il%2003.12.2023)
- [60] Birloaga I., Vegliò F., 2017. A closed-loop technology for metals recovery from e-waste: FENIX project.
- [61] Birloaga I., Vegliò F., 2018. Overview on hydrometallurgical procedures for silver recovery from various wastes.

