

PROCESSI CHIMICI ECOCOMPATIBILI PER L'ESTRAZIONE DI COMPONENTI DA RAEE

LO STUDIO DI NUOVE TECNOLOGIE PER IL RECUPERO E LO SMALTIMENTO DEI RIFIUTI DI APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE - RAEE È UN TEMA DI GRANDE ATTUALITÀ E INTERESSE. NEL PRESENTE LAVORO SONO PROPOSTE DUE DIVERSE METODOLOGIE CHIMICHE A BASE DI SOLUZIONI COMPLESSANTI E OSSIDANTI, LA PRIMA VOLTA ALLA DIMINUZIONE DEL CONTENUTO DI PIOMBO NEL VETRO CONO DA TUBO CATODICO, LA SECONDA AL RECUPERO DI ORO DA SCHEDE ELETTRONICHE DISMESSE



La crescente domanda di mercato per le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) porta inevitabilmente alla produzione di rifiuti, una volta che questi prodotti verranno scartati. Anche se si sono compiuti notevoli sforzi per prevenire scarti di produzione e per sostenere i processi di recupero e riciclo, vi è ancora un'enorme mancanza di efficaci tecnologie di recupero disponibili su scala industriale. Se non correttamente gestiti, dunque, i Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE), rifiuti speciali il cui conferimento è regolamentato dalla legge, possono creare un significativo impatto ambientale, ma, al contempo, possono diventare preziose risorse di plastica, vetro e metalli da recuperare e re-immettere nel processo produttivo. Si tratta di quantitativi consistenti e tendenti a crescere, in considerazione del fatto che le novità introdotte dal nuovo decreto RAEE 49/2014 mirano ad incrementare la raccolta dei RAEE per raggiungere gli obiettivi europei, ovvero



il 45% dell'immesso sul mercato a partire dal 2016, quota che diventerà il 65% dal 2019.

Tra i RAEE spicca il tubo catodico (CRT) di televisori e monitor, attualmente non più prodotto nell'UE a causa della sostituzione con schermi piatti LCD/LED. Il CRT costituisce un terzo dell'intero peso di tutti i RAEE in Italia, circa 81.000 t/anno, il cui 48% è rappresentato da vetro, anche contenente importanti quantità di PbO (12-25%), come il vetro cono attualmente di difficile gestione (discarica o esportazione).

Altro approccio riguarda il recupero e il riciclo dei materiali, in particolare di quelli più scarsi e costosi, o difficili da reperire sui mercati internazionali,

che ha un ruolo di primo piano e rappresenta una diversa strategia per l'approvvigionamento di materie prime. Da questo punto di vista le schede elettroniche possono essere considerate delle "mini miniere urbane", grazie al consistente contenuto di metalli preziosi tra cui spiccano oro, argento, stagno e piombo. Secondo gli esperti dell'e-Waste Academy, riuniti in Ghana nel 2012 per il primo incontro mondiale per la promozione della corretta gestione e dello smaltimento dei RAEE, il materiale recuperato da questi rifiuti vale più di quello estratto dalle miniere d'oro. Per la produzione mondiale di dispositivi elettronici, dai pc agli smartphone, vengono utilizzate ogni anno in media 320 tonnellate d'oro e 7.500 tonnellate di argento, ma meno del 15% viene recuperato nei Paesi sviluppati e in quelli in via di sviluppo. Questi depositi urbani di rifiuti elettronici sono dunque da 40 a 50 volte più ricchi delle stesse miniere, come hanno confermato gli esperti del GeSI (Global e-Sustainability Initiative) e dello StEP (Solving the E-waste Problem) e-Waste Academy dall'Africa.

Caso studio 1: utilizzo di agenti complessanti per estrarre Pb superficiale da vetro da tubo catodico

Nel presente studio è stata presa in considerazione una tipologia di vetro proveniente dalla filiera dei Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE), ossia il vetro cono da tubo catodico (CRT), contenente un'elevata concentrazione di piombo, oscillante tra il 12 e il 25% di PbO in base al produttore. Sebbene

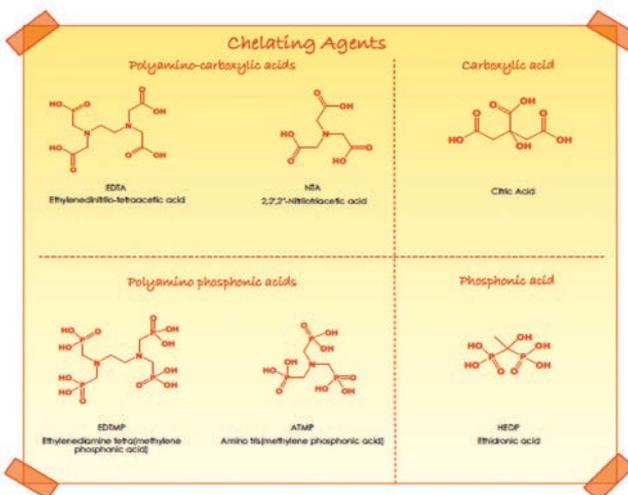


Fig. 1 Agenti complessanti carbossilati e fosfonati testati per il trattamento del vetro CRT

la matrice vetrosa, in senso lato, sia nota per le sue proprietà inertizzanti, lo smaltimento di questo vetro risulta problematico poiché il piombo contenuto negli strati più superficiali può essere soggetto a processi di lisciviazione da parte di agenti esterni in condizioni ambientali aggressive. Il processo di riciclo comunemente adottato richiede elevati consumi energetici, dal momento che il piombo, fortemente inglobato all'interno della matrice vetrosa, non può essere estratto in condizioni di temperatura e pressione standard. Al fine di mettere a punto un processo estrattivo efficace e a basso impatto ambientale per quanto concerne sia la procedura seguita (temperatura, tempi, cicli) che i reattivi/solventi impiegati, e allo stesso tempo per conservare la matrice vetrosa nella sua struttura originale, senza alterarne lo stato fisico, nel presente lavoro sono stati testati agenti complessanti in differenti condizioni di reazione. In particolare, sono stati considerati complessanti di tipo carbossilato (EDTA, NTA e citrato di sodio) e fosfonato (ATMP, EDTMP e acido etidronico), le cui strutture sono riportate in Fig. 1. È stata inoltre valutata l'influenza della temperatura (T ambiente e 80 °C) e del pH (pH 4 e pH 10). Le proprietà sequestranti degli agenti carbossilati e fosfonati nei confronti dei metalli sono comunemente impiegate in diversi prodotti e applicazioni: nei detersivi per uso domestico (per impedire la precipitazione di ioni bivalenti dalla schiuma di lavaggio ed evitando così la deposizione di scorie ed incrostazioni sia sui tessuti che sui componenti della lavatrice), nel trattamento delle acque, nella

disincrostazione di caldaie, nel settore della fotografia, nei fertilizzanti agricoli, nella produzione di carta e cellulosa, per la finitura di metalli, nella lavorazione della gomma, negli alimenti, prodotti farmaceutici e cosmetici [1]. In campo ambientale questi composti sono stati inoltre impiegati per estrarre metalli pesanti da matrici quali ceneri leggere da inceneritore [2], sistemi di raffreddamento di impianti nucleari [3], legno trattato con arseniato di rame cromato [4], ma solo l'EDTA è già stato impiegato per l'estrazione di metalli da vetri di scarto [5].

Dai risultati dei primi test si è potuto osservare che le migliori condizioni estrattive si presentano a 80 °C e

a pH 10, poiché in ambiente alcalino i gruppi funzionali acidi vengono deprotonati, con conseguente incremento della loro capacità complessante nei confronti degli ioni metallici, e i complessanti di tipo carbossilato (NTA ed EDTA soprattutto) si sono rivelati più efficaci rispetto a quelli di tipo fosfonico. In seguito a questi primi risultati si è deciso di condurre ulteriori analisi confrontando il comportamento del miglior agente complessante carbossilato (NTA) e fosfonico (ATMP) nelle migliori condizioni operative (80 °C, pH 10). I trattamenti, di durata 1 h, sono stati effettuati su campioni di vetro di granulometria 1-4 mm e 0,5-1 mm, impiegando soluzioni di complessante 0,1 M e un rapporto in peso solido/liquido di 1:10. Per valutare l'efficacia dei trattamenti sono state condotte analisi SEM-EDS e test di rilascio (leaching) a pH controllato.

Leaching test

Per effettuare i test di leaching i campioni di vetro trattato e non trattato sono stati posti in appositi contenitori in polipropilene, con un rapporto in peso solido/liquido di 1:10. Il sistema è stato posto in agitazione per 48 h a temperatura ambiente. Fissato un valore di pH a cui eseguire la prova, lo strumento è stato impostato per mantenere il pH della soluzione entro valori compresi tra +/-0,2. Tale controllo è stato realizzato grazie all'aggiunta di appropriati volumi di acido o base (HNO₃ 0,1 M e NaOH 0,1 M), variabili da 0,05 ml a oltre 1 ml. Al fine di simulare le reali condizioni di lisciviazione a cui potrebbe essere esposto il vetro, è stato indagato un intervallo di pH compreso

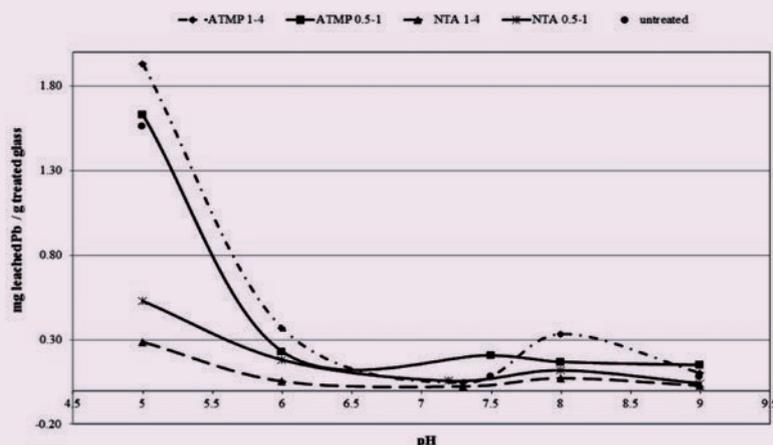


Fig. 2
Risultati dei test di leaching

tra 5 e 9. La concentrazione di piombo negli eluati è stata determinata tramite analisi FA-AAS. I risultati sono riportati in Fig. 2. Come da letteratura [6], il maggior rilascio di piombo è stato osservato a pH acido, nel caso specifico a pH 5. È interessante notare come proprio a pH 5 il trattamento con NTA abbia prodotto una diminuzione del piombo lisciviato del 66-88% in base alla granulometria: 0,29 mg/g rilasciati dal vetro 1-4 mm trattato con NTA e 0,53 mg/g rilasciati dal vetro 0,5-1 mm trattato con NTA contro 1,56 mg/g rilasciati dal vetro non trattato. Risultati altrettanto significativi non sono stati invece ottenuti per i campioni trattati con ATMP, che hanno mostrato valori di rilascio del Pb confrontabili con quelli del vetro non trattato. Questi dati suggeriscono dunque che, rispetto all'ATMP, l'NTA presenta una maggiore capacità di complessazione nei confronti del piombo nella matrice considerata. La granulometria sembra invece non aver avuto una forte influenza sul rilascio, poiché nel caso del trattamento con l'NTA il vetro con granulometria minore ha rilasciato di più, il contrario accade per il vetro trattato con l'ATMP. In effetti, se da un lato per la granulometria più fine si ha una maggiore superficie disponibile per la complessazione, dall'altro si ha parimenti una maggiore superficie disponibile per la lisciviazione; questi due aspetti devono dunque essersi parzialmente compensati.

Fig. 3
Precipitazione del solfuro di piombo

La sostenibilità del processo

Il trattamento così sviluppato presenta diversi vantaggi. Innanzitutto, l'agente complessante migliore individuato è l'NTA, composto facilmente biodegradabile e removibile dalle acque reflue derivanti dal processo, mentre il solvente impiegato è acqua, a minimo impatto ambientale. Il trattamento non necessita inoltre di temperature elevate ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$) o di tempi prolungati di reazione ($t=1\text{ h}$). In direzione di una maggiore sostenibilità ambientale del processo, a chiusura del ciclo è stato inoltre messo a punto un processo di rigenerazione delle soluzioni esauste, con recupero del piombo estratto sotto forma di piombo solfuro precipitato (Fig. 3).

Caso studio 2: recupero di metalli preziosi da schede elettroniche provenienti da PC dimessi

Il recupero di metalli preziosi (PM) dai RAEE è un tema di grande attualità, in quanto qualsiasi apparecchiatura elettrica ed elettronica

fa uso di diversi PM per svolgere funzioni di primaria importanza. Lo smaltimento o il riciclaggio di tali apparecchiature dismesse deve quindi essere mirato al recupero dei PM, sia per questioni ambientali, sia per rendere vantaggioso economicamente il processo. L'uso di metalli preziosi ha un'importanza primaria in certe applicazioni grazie alle loro proprietà, che conferiscono ad ognuno di essi un ruolo specifico e spesso insostituibile. In particolare l'oro trova applicazione come rivestimento di connettori grazie alla sua inerzia chimica e duttilità, che assicurano un ottimo contatto tra le superfici; viene anche usato come componente di leghe per brasatura o per rivestimenti protettivi, dove assicura la protezione dalla corrosione.

L'oro è anche uno degli elementi più rari presenti sulla Terra. La sua concentrazione è pari a circa 4 mg/t (ppb) sulla crosta terrestre e 0,01 mg/m³ nell'acqua marina. La principale fonte dell'oro è rappresentata dalle rocce ignee e dai depositi alluvionali. Considerando che un giacimento generalmente necessita di qualche processo di arricchimento per poter diventare commercialmente sfruttabile, l'estrazione dell'oro dai suoi minerali diventa economicamente conveniente quando la concentrazione del metallo è superiore a 0,5 ppm (0,5 grammi per tonnellata di roccia). La quantità media di oro estratta dalle miniere presenti in tutto il mondo è compresa nell'intervallo 0,5 g - 15 g per tonnellata di roccia [7]. Tutto questo rende evidente che i dispositivi elettronici dismessi (e con minor rilevanza quelli elettrici) rappresentano una fonte primaria di metalli preziosi, al pari dei rifiuti da gioielleria e dei giacimenti naturali, poiché in una comune scheda elettronica si possono trovare concentrazioni dell'ordine di centinaia di parti per milione.

Il recupero dei metalli preziosi dai RAEE, ed in particolare dell'oro, generalmente prevede





il trattamento termico dei rifiuti, processo durante il quale la componente combustibile (principalmente plastica) viene eliminata [7-9]. I metalli successivamente vengono recuperati e separati grazie a processi metallurgici, chimici ed elettrochimici. Questo tipo di approccio ha il vantaggio di poter trattare indistintamente varie tipologie di rifiuti, ma richiede un grande dispendio energetico. Inoltre bisogna considerare le complicazioni associate all'alta percentuale di materiali ceramici o non combustibili contenuti nei rifiuti elettronici, che quindi, a differenza di quelli da gioielleria, producono fumi e scorie e introducono nuovi problemi di smaltimento. Questo tipo di processo in Italia ha dimostrato di essere economicamente vantaggioso soltanto su larga scala.

Possibili alternative potrebbero essere trovate nell'industria mineraria. Attualmente

è messo a punto un diverso approccio per il recupero dell'oro dai RAEE, basato sulla sua elevata stabilità allo stato elementare e sulla sua straordinaria resistenza all'ossidazione. Il metodo prevede il trattamento di schede elettroniche provenienti da PC dismessi con soluzioni acquose contenenti agenti ossidanti e complessanti in grado di portare in soluzione i metalli poco nobili (quali rame, ferro e stagno) e lasciare inalterati i metalli nobili (oro). Le diverse soluzioni studiate sono state valutate dal punto di vista della velocità (cinetica) del trattamento e, soprattutto, della possibilità di ripristinare il loro agente ossidante mediante l'impiego di ossigeno atmosferico (agente ossidante a basso costo e facilmente disponibile) [11].

Il metodo di recupero messo a punto si basa su un agente chimico in grado di attaccare e portare in soluzione tutti i metalli presenti

in una concentrazione 1 M di FeCl_3 e 1 M HCl si osserva la rapida dissoluzione di metalli quali Fe, Sn, Pb, Al, Cu mentre i metalli più nobili non reagiscono.

L'immagine di Fig. 4b mostra un piedino di connessione di una CPU (Fig. 4a) sottoposto ad attacco con cloruro ferrico. Il supporto di acciaio interno viene completamente disciolto, lasciando inattaccato lo strato di rivestimento di oro. Questi micro-tubi hanno pareti di soli pochi micron di spessore, quindi sono estremamente fragili, ma non presentano alcun segno di corrosione.

Una valida alternativa a più basso impatto ambientale si è rivelata essere la sostituzione del FeCl_3 con CuCl_2 . Per entrambe le soluzioni di attacco è stata valutata l'applicabilità per il recupero dei metalli preziosi. Per valutare la capacità di attacco sono stati misurati i tempi di dissoluzione di pezzi di dimensioni standard di rame in soluzioni d'attacco con concentrazione di ossidante e pH variabile. Si è scelto di usare pezzi di rame puro perché questo è il metallo più nobile fra quelli che si desidera portare in soluzione con questa procedura di attacco, quindi il metallo più difficile da dissolvere. I risultati ottenuti hanno mostrato che l'attacco con cloruro ferrico ha una velocità di reazione simile a quella del cloruro rameico per basse concentrazioni, mentre incrementando la concentrazione molare dei due agenti il cloruro ferrico raggiunge velocità di reazione quasi triple rispetto a quelle ottenibili con il cloruro rameico.

Uno svantaggio di questa tecnica di separazione dei metalli deriva dalla grande quantità di metalli non preziosi che è necessario ossidare; questo significa che minore è il contenuto di metalli preziosi, maggiore risulta lo "spreco" di agente ossidante. È stata quindi investigata la possibilità di rigenerare l'agente ossidante (cloruro ferrico o cloruro rameico) riportando lo stato di ossidazione del metallo ai valori originali (III per il ferro e II per il rame); il metodo economicamente più conveniente per ottenere la riossidazione dell'agente chimico impiegato, è l'uso di ossigeno (o più semplicemente aria).

La riossidazione dello ione Fe^{2+} a Fe^{3+} è termodinamicamente favorita, ma impedita cineticamente a pH neutri o acidi; non si osserva alcuna reazione gorgogliando aria o ossigeno in soluzioni di ione ferroso a tali pH, anche per diversi giorni (Fig. 5). Per

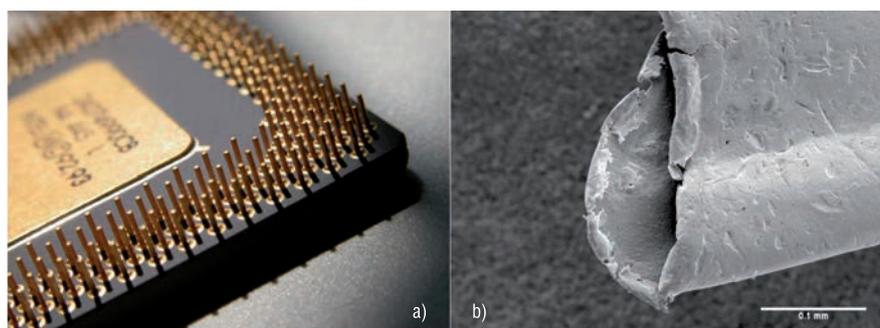
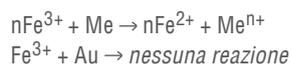


Fig. 4
(a) CPU dalla quale sono stati prelevati i piedini di connessione trattati con cloruro ferrico;
(b) immagine SEM del micro-tubo d'oro dopo trattamento con cloruro ferrico

l'oro è estratto dai suoi minerali tramite cianurazione, un processo che prevede la dissoluzione del metallo (sfruttando la grande affinità dell'oro per il cianuro) e successiva precipitazione grazie all'aggiunta di un agente riducente, come ad esempio trucioli metallici o ferro bivalente. Sebbene questo sia un processo efficiente e ben collaudato non è di certo a basso impatto ambientale, vista l'alta tossicità dei cianuri [10]. Per questo, in tutto il mondo si stanno sviluppando tecnologie alternative che, analogamente, prevedono la dissoluzione selettiva del metallo, grazie a complessi estremamente stabili che bilanciano l'inerzia dell'oro nei confronti della dissoluzione.

Negli ultimi anni presso il Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari" di Modena è stato

nella scheda ad esclusione di quelli più nobili. Uno degli agenti chimici sperimentati è il cloruro ferrico, che si è rivelato molto efficace nella dissoluzione dei diversi metalli presenti in particolare nei confronti del rame. La reazione può essere descritta come segue:



dove il simbolo Me rappresenta un generico metallo meno nobile dell'oro.

Anche se non mostrato nella stechiometria di reazione, la presenza di cloruri contribuisce a diminuire i potenziali di riduzione grazie alla generale stabilità dei complessi formati con i cationi metallici. Trattando campioni composti da più metalli con una soluzione di con-

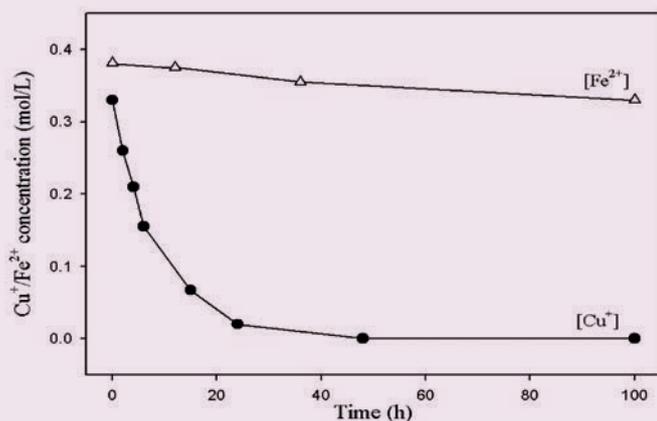


Fig. 5
Variazione delle concentrazioni di ioni Cu⁺ e Fe²⁺ a seguito della progressiva riossidazione con aria delle soluzioni di attacco esauste (● soluzione a base CuCl₂, Δ soluzione a base FeCl₃)

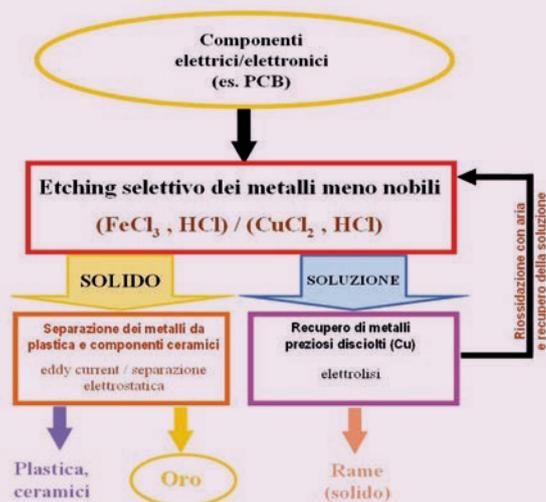


Fig. 6
Processo di recupero di oro e rame da PCB messo a punto presso il Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari" di Modena

pH basici la reazione è invece praticamente istantanea, ma complicata dalla formazione degli idrossidi di ferro in entrambi gli stati ossidativi per concentrazioni alte, come quelle che interessano il processo di attacco. Questi idrossidi sono solidi colloidali e non sono facilmente filtrabili. Il gorgogliamento di aria in sospensioni di Fe(OH)₂ porta ad ossidazione, ma in modo non completo. Si è ipotizzato che questo sia dovuto alla scarsa solubilità dell'ossigeno in acqua, e alla difficoltà di diffusione in tali sospensioni. Al contrario l'idrossido ferroso filtrato ed esposto all'aria reagisce velocemente trasformandosi nell'analogo ferrico.

Il processo di rigenerazione dell'agente ossidante è invece risultato estremamente efficace sugli ioni rameosi ottenuti dalle soluzioni esauste a base cloruro rameico, e non necessita variazioni di pH rispetto al valore naturalmente assunto dalla soluzione di attacco (Fig. 5).

Considerando la maggior versatilità delle soluzioni a base CuCl₂, soprattutto in termini di recupero, e considerando che il progressivo arricchimento in rame della soluzione di attacco rigenerata (in quanto contiene il rame disciolto dalle schede) rende possibile un recupero per via elettrolitica del rame presente, è possibile realizzare un processo di recupero metalli preziosi (oro e rame) basato sul metodo presentato; in Fig. 6 è mostrato schematicamente il processo completo di recupero.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Egli, Biochemistry and physiology of the degradation of nitrilotriacetic acid and other metal complexing agents, Colin Ratledge, Biochemistry of microbial degradation, Springer Netherlands, Department of Applied Biology, University of Hull, Hull, U.K., 1994, 179.
- [2] K-J Hong *et al.*, *J. Hazard Mater.*, 2000, **75**, 57.
- [3] A.L. Rufus *et al.*, *Prog. Nucl. En.*, 2004, **44**, 13.
- [4] C-H Ko *et al.*, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**(5), 1528.
- [5] R. Sasai *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 4159.
- [6] D. Centioli *et al.*, *Ann. Ist. Super. Sanità*, 2008, **44**(3), 252.
- [7] D. Xiang *et al.*, *Int. J Adv. Manuf. Technol.*, 2007, **34**, 1030; doi:10.1007/s00170-006-0656-6.
- [8] W. Scharnhorst *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2007, **373**, 576; doi:10.1016/j.scitotenv.2006.11.023.
- [9] H.M. Veit *et al.*, *Waste Manag.*, 2005, **25**, 67; doi:10.1016/j.wasman.2004.09.009.
- [10] F. Korte *et al.*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2000, **46**, 241; doi:10.1006/eesa.2000.1938.
- [11] L. Barbieri *et al.*, *Environ. Chem. Lett.*, 2010, **8**, 171; DOI 10.1007/s10311-009-0205-2.

Eco-Friendly Chemical Processes for the Extraction of Components Of WEEE

The study of new technologies for recovery and disposal of Waste Electrical and Electronic Equipment - WEEE is currently a subject of great interest. In this paper two different chemical methods based on complexing and oxidizing solutions are proposed, the first aimed at the decrease of lead content in funnel glass from CRT, the second at the gold recovery from waste printed circuit boards.

LUISA BARBIERI¹ - ELENA BURSI¹
LAURA FERRONI³ - ROBERTO GIOVANNARDI¹
ISABELLA LANCELLOTTI¹
CRISTINA LEONELLI¹ - CHIARA PONZONI¹
IVANO VASSURA^{2,3}

¹DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA "ENZO FERRARI", UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

²DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI" UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

³CENTRO INTERDIPARTIMENTALE DI RICERCA INDUSTRIALE CIRI ENERGIA E AMBIENTE UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

ISABELLA.LANCELLOTTI@UNIMORE.IT