



Cinzia Cristiani<sup>a</sup>, Maurizio Bellotto<sup>a</sup>, Giovanni Dotelli<sup>a</sup>,  
Elisabetta Finocchio<sup>b</sup>, Saverio Latorrata<sup>a</sup>, Gianguido Ramis<sup>b,c</sup>,  
Paola Gallo Stampino<sup>a</sup>, Elena Maria Iannicelli Zubiani<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, Politecnico di Milano

<sup>b</sup>Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica ed Ambientale, Università di Genova

<sup>c</sup>INSTM Unit, Università di Genova

cinzia.cristiani@polimi.it

## RIVALORIZZAZIONE DI METALLI DA RAEE\*

*In questo lavoro viene proposto uno studio relativo all'uso di carboni e carboni modificati con una poliammina commerciale come adsorbente nel processo di recupero di terre rare in componenti di apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita (RAEE). L'efficienza di cattura e rilascio da parte dell'adsorbente rispetto a Y, Nd e La vengono discusse alla luce dei possibili meccanismi di interazione ed adsorbimento. È stato dimostrato che la presenza di poliammina comporta un miglioramento delle prestazioni dell'adsorbente sia in termini di efficienza di cattura sia in termini di selettività.*

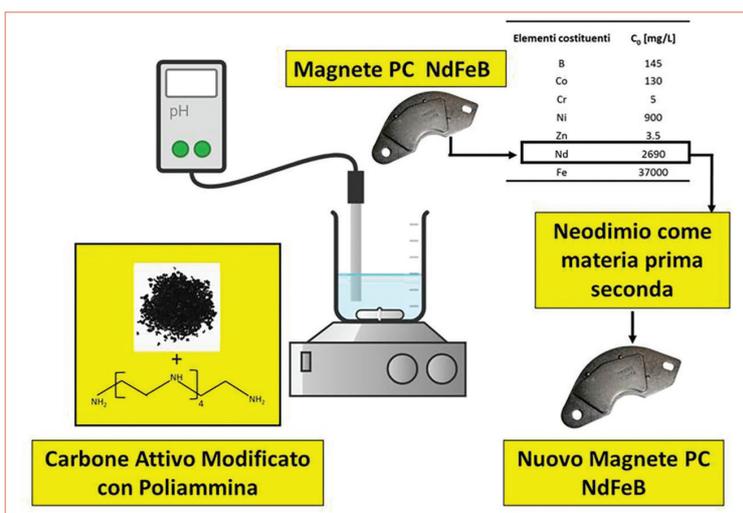
### Introduzione

La maggior parte delle persone è consapevole delle problematiche relative al cambiamento climatico, o dell'accumulo di materie plastiche negli oceani, oppure dell'inquinamento delle acque o della desertificazione.

Nonostante sia impossibile, a maggior ragione nel contesto

pandemico della prima metà del 2020, immaginare la vita quotidiana senza dispositivi elettronici, pochi hanno percezione del consumo di materie prime necessarie a produrre queste nuove tecnologie. Tuttavia, questo avrà un forte impatto sulle generazioni future: lo sfruttamento irresponsabile delle risorse naturali, compresa l'acqua, sta generando il paradosso per il quale, per sostenere la domanda di materie prime, sarebbero necessarie almeno 2 Terre entro i prossimi 40 anni.

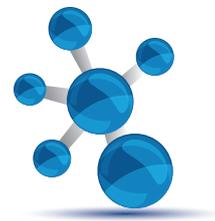
La domanda di materie prime strategiche, cioè indispensabili per la produzione tecnologica, diventerà sempre più critica, in particolare per l'Europa e il nostro Paese.



A partire dal 2008, l'Unione Europea (UE) ha stilato una lista di materie prime strategiche, in particolare quelle critiche [1]. Tra 61 potenzialmente strategiche ne sono state identificate 27 particolarmente critiche, tra cui i metalli del gruppo delle terre rare (Rare Earths, REs) e del gruppo del Pt. Le fonti naturali

di queste, infatti, sono concentrate o in Paesi in via di sviluppo o in Paesi politicamente instabili, quindi soggette ad alto rischio di approvvigionamento. D'altro canto, ogni anno, tonnellate di piccole apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita vengono smaltite in discarica, sprecando materie prime in esse contenute e potenzialmente recuperabili. Esempio è il caso dei Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE) e dei circuiti stampati (Printed Circuit Board, PCB). Attualmente ogni cittadino UE produce circa 17 kg di RAEE per anno. Secondo le stime, questo valore dovrebbe salire a 24 kg entro il 2020 [2]. Questi rifiuti vengono generalmente smaltiti in discarica [3] anche se sono ricchi di metalli pre-

\*In ricordo di un amico, il Prof. Antonino Giarrusso



ziosi e strategici. In molti casi sono caratterizzati da un contenuto di metallo di maggior valore rispetto a quello dei minerali naturali [4]. La gestione dei RAEE è stata documentata come il flusso di rifiuti in più rapido aumento nel mondo, con un tasso di crescita del 3-5% l'anno [5]. I rifiuti elettronici sono, infatti, generati da due a tre volte più velocemente di altri, sia per il rapido aumento dei dispositivi elettronici di consumo, sia per la loro diffusione [3].

L'approccio noto come "miniera urbana", che si basa sullo sviluppo di "buone pratiche" per la raccolta, il trasporto, il riciclaggio e il recupero di materiali preziosi contenuti in questi prodotti a fine vita, porterebbe ad innegabili benefici socio-economici e ambientali, in linea con i pilastri della sostenibilità e di uno sviluppo sostenibile [6, 7].

Per questi motivi, lo studio di un efficiente metodo di recupero di REs e dei metalli preziosi da RAEE è di chiaro interesse.

Tra le tecnologie disponibili, in grado di rimuovere ioni metallici da soluzioni acquose con alta efficienza, bassi costi e con un "approccio sostenibile", l'adsorbimento (solido/liquido) è considerato uno dei più promettenti. L'efficienza del processo dipende da quella dei materiali adsorbenti utilizzati, pertanto lo studio e lo sviluppo di solidi con migliorate capacità di cattura e di rilascio di metalli in soluzione è di fondamentale importanza per l'implementazione del processo su scala industriale.

Gli Autori da tempo sono attivi nello sviluppo, caratterizzazione e analisi di solidi adsorbenti per questo tipo di applicazione [8-14].

In lavori precedenti è stato proposto l'uso di argille espandibili e carboni naturali o modificati. Come agenti modificanti, sono state proposte poliammine lineari, in considerazione della loro capacità di coordinare e catturare ioni metallici, quindi in grado di creare un effetto sinergico con il solido adsorbente. Le poliammine possono essere facilmente stabilizzate intrappolandole all'interno dell'interstrato dell'argilla o nei pori del materiale carbonioso, senza perdere le loro proprietà di coordinazione. Per i materiali ibridi ottenuti è stata dimostrata una buona capacità sia di adsorbimento che di rilascio verso ioni La (rappresentativi delle REs) e Cu (uno dei metalli maggiormente presenti nei RAEE). Inoltre, l'uso combinato di analisi spettroscopica, termogravimetria e diffrazione di raggi X, ha permesso di studiare nel dettaglio l'interazione tra matrice inorganica e le poliammine, così come i possibili meccanismi di adsorbimento degli ioni metallici. In questo lavoro viene proposto uno studio comparativo sulla capacità di cattura e rilascio di Y, La e Nd da parte di carboni e carboni modificati con una poliammina lineare commerciale caratterizzata da 6 ammino-gruppi, con l'obiettivo di verificare la possibilità di applicare il processo a tutto il gruppo delle REs.

troscopica, termogravimetria e diffrazione di raggi X, ha permesso di studiare nel dettaglio l'interazione tra matrice inorganica e le poliammine, così come i possibili meccanismi di adsorbimento degli ioni metallici. In questo lavoro viene proposto uno studio comparativo sulla capacità di cattura e rilascio di Y, La e Nd da parte di carboni e carboni modificati con una poliammina lineare commerciale caratterizzata da 6 ammino-gruppi, con l'obiettivo di verificare la possibilità di applicare il processo a tutto il gruppo delle REs.

### Materiali e metodi

Come materiale adsorbente è stato utilizzato un carbone attivo in polvere (Torchiani Srl, 99,8%,  $dp < 120 \mu\text{m}$ ,  $SA = 575 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La polvere di carbone è stata modificata mediante intercalazione con pentaetileneesammina (Sigma-Aldrich,  $M = 232 \text{ g/mol}$ ,  $\text{pH} = 11$  e densità a  $25^\circ\text{C} = 0,96 \text{ g/mL}$ ).

Per le soluzioni dei metalli sono stati utilizzati i nitrati esaidrati di Y, Nd e La (Sigma-Aldrich).

Gli esperimenti di cattura e rilascio sono stati condotti seguendo la procedura riportata in [10], e schematizzata in Fig. 1.

Nelle prove di cattura una quantità ponderata di carbone attivo o carbone modificato è messa in contatto con la soluzione di Y, La o Nd (solido/liquido =  $0,04 \text{ g/L}$ ) a diverse concentrazioni iniziali (10-200 mM), a temperatura ambiente, sotto agitazione vigorosa.

Per le prove di rilascio, invece, il solido, dopo cattura, è stato trattato con una soluzione di  $\text{HNO}_3$  1 M (solido/liquido =  $0,026 \text{ g/mL}$ ), sotto agitazione e a temperatura ambiente per 90 minuti.

In entrambi i casi la sospensione è stata separata mediante centrifugazione e il liquido è stato analizzato mediante ICP-OES. I valori di cattura sono stati calcolati per differenza tra la soluzione iniziale e l'ione residuo in soluzione dopo il contatto, mentre i valori di rilascio sono derivati da analisi diretta sulla soluzione nitrica.

### Risultati

#### Cattura

In Fig. 2 sono riportati i risultati di cattura relativi a Y, La e Nd mediante carboni attivi (a) e carboni attivi modificati (b).

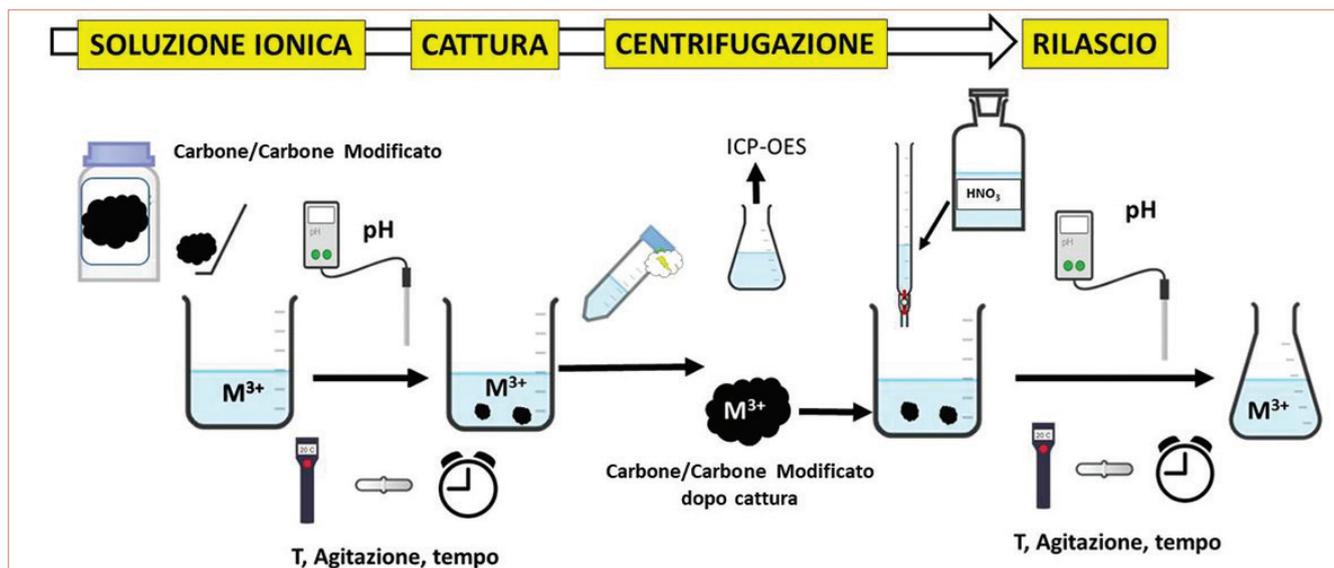


Fig. 1 - Procedura di cattura e rilascio

Quando si utilizzano carboni attivi il comportamento dei tre ioni risulta quasi del tutto sovrapponibile, in particolar modo per i valori di metallo in soluzione più bassi. Risulta evidente che, ad eccezione dei valori a più elevata concentrazione iniziale di metallo in soluzione, la quantità di metallo catturata cresce al crescere del metallo iniziale con un andamento asintotico. La quantità di metallo catturata è sempre modesta rispetto ai valori iniziali in soluzione. Tuttavia, per bassi valori di concentrazione iniziale si raggiungono efficienze tra il 60-70% che decrescono progressivamente fino al 20%. Lo ione

Y sembra discostarsi sempre negativamente, anche se in modo modesto, dai valori di cattura degli altri 2 ioni e tale effetto è maggiormente evidente per valori di concentrazioni iniziali più alti. Il comportamento asintotico può essere ben spiegato con un meccanismo che implichi cattura su siti specifici che progressivamente vengono saturati, in linea con quanto già osservato per il solo ione La [15], mentre per lo ione Y sembra essere ipotizzabile una minore affinità tra i siti adsorbenti e lo ione stesso. Inoltre, il repentino aumento di metallo catturato, (ultimo punto in Fig. 2a), potrebbe essere spiega-

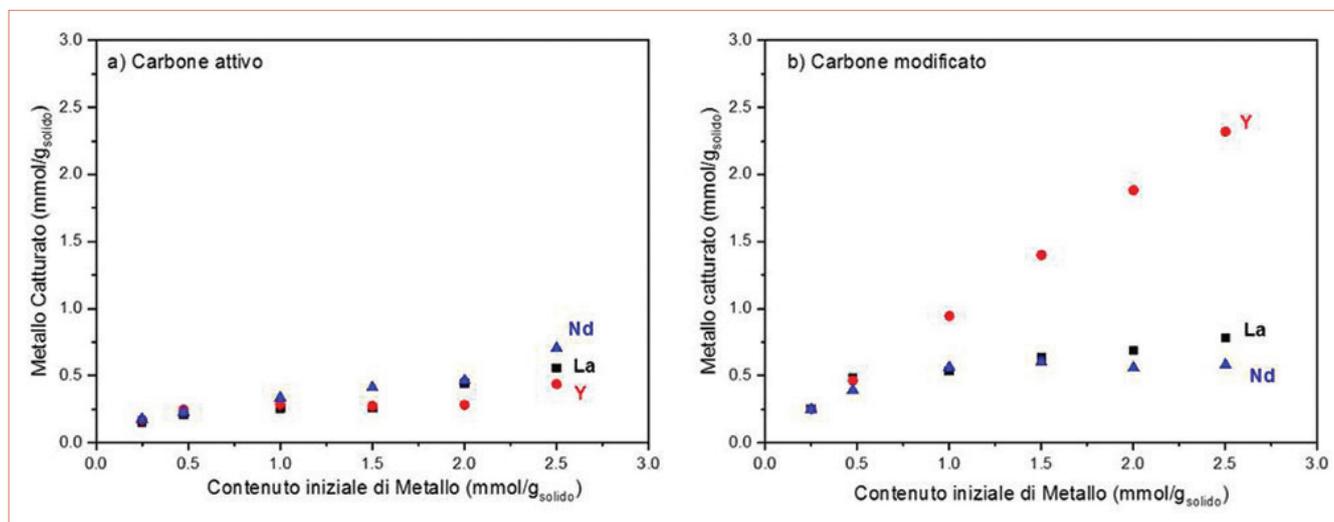
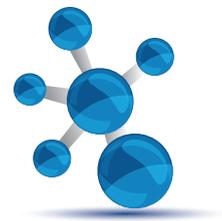


Fig. 2 - Cattura specifica in funzione del contenuto specifico di metallo iniziale: a) carbone attivo, b) carbone modificato



to con il coinvolgimento di ulteriori siti di adsorbimento che verrebbero ad essere interessati solo una volta raggiunta la saturazione dei primi. Tuttavia, per poter proporre e validare un modello che spieghi i fenomeni osservati, i dati qui riportati non sono sufficienti. Infatti, sarebbe richiesta un'analisi più approfondita, con un maggior numero di esperimenti ad alta concentrazione, e la relativa analisi delle isoterme di adsorbimento (non oggetto di questo lavoro). Nei carboni modificati la presenza di poliammina (Fig. 2b) differenzia il comportamento degli ioni metallici. La e Nd presentano nuovamente una curva di cattura sovrapponibile con andamento asintotico, mentre Y cresce con andamento lineare, a raggiungere efficienze di cattura superiori al 95%. Inoltre, a parità di concentrazione iniziale, nel caso dei carboni modificati, si raggiungono valori di cattura di gran lunga superiori a quelli del carbone non modificato per tutti gli ioni. Si consideri ad esempio la concentrazione  $1,5 \text{ mmol/g}_{\text{solido}}$  corrispondente al massimo adsorbimento per La e Nd: si sono riscontrati valori di cattura di circa  $0,40$  e  $0,50 \text{ mmol/g}_{\text{solido}}$  per il carbone e il carbone modificato, rispettivamente. Tale differenza diventa decisamente più marcata nel caso dello ione Y per cui si misurano valori di cattura di  $0,30$  e  $1,40 \text{ mmol/g}_{\text{solido}}$  per i carboni non modificati e modificati, rispettivamente. Pertanto, non solo la poliammina non compete con gli ioni metallici per quanto riguarda i siti di adsorbimento, ma esercita un effetto sinergico che com-

porta un miglioramento importante delle prestazioni dell'adsorbente. Tale effetto, con buona probabilità, è associato ad un effetto di coordinazione, tipico dei gruppi amminici, per altro già osservato in letteratura per gli ioni La [16]. Inoltre, anche nel caso dei carboni attivi, così come in altri solidi adsorbenti, la poliammina interagisce con la matrice solida in forma neutra e non carica [16]. Inoltre, il diverso comportamento del solido rispetto agli ioni Y risulta di grande interesse, poiché comporterebbe un certo grado di selettività nella cattura di REs in miscela.

### Rilascio

In Fig. 3a e 3b sono riportate le curve di rilascio in funzione del metallo catturato per i carboni attivi e i carboni modificati, rispettivamente.

Risulta evidente che, sia per i carboni attivi che modificati, i rilasci avvengono con un andamento lineare per tutti gli ioni. Nuovamente, La e Nd presentano comportamenti accomunabili in entrambi i casi: le rette sono parallele, ed i valori assoluti molto prossimi. Invece, nel caso dei carboni non modificati, gli ioni Y presentano rilasci in valore assoluto più elevati a parità di tenore di metallo catturato. Il rilascio di Y da parte dei carboni attivi è molto più facile rispetto ai carboni modificati (cfr. pendenze delle rette in Fig. 3a,b) e questa differenza è più marcata per gli ioni Y. Si evidenzia, quindi, nuovamente una differenza di affinità degli ioni Y per i solidi adsorbenti: gli ioni Y sembrano molto più affini e più fortemente legati

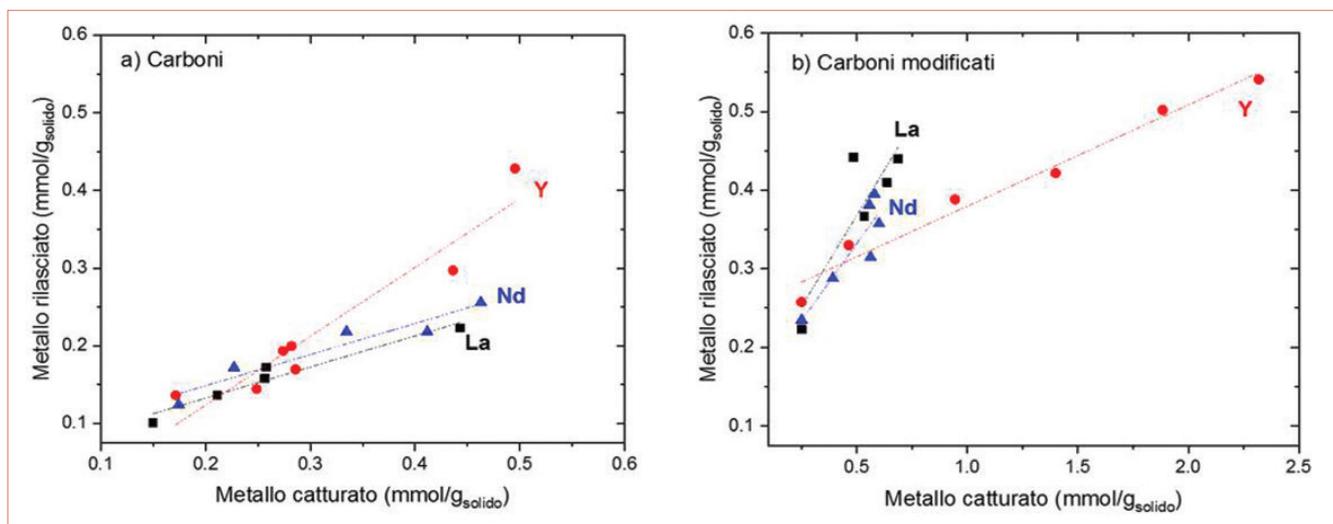


Fig. 3 - Rilascio specifico in funzione del contenuto specifico di metallo catturato: a) carbone attivo, b) carbone modificato

nel caso dei carboni modificati che non nel caso dei carboni attivi. Considerando che l'unica differenza tra i solidi è data dalla presenza della poliammina, si può concludere che nel caso degli ioni Y l'effetto di coordinazione è preferenziale. La coordinazione potrebbe inoltre essere influenzata da fattori dipendenti dalla natura stessa del metallo in esame, come ad esempio le dimensioni, in grado di condizionare in maniera diversa l'affinità del metallo per diversi adsorbenti solidi [17]. L'insieme dei risultati nuovamente suggerisce la presenza di un certo grado di selettività anche nel rilascio che potrebbe essere sfruttato positivamente in ambito industriale.

Le efficienze di rilascio, in generale, sono piuttosto buone nel caso dei carboni attivi (circa 70-80%), mentre nei carboni modificati, risultano buone per basse concentrazioni di metallo catturato (50-60%) ma decrescono per tenori più elevati (20-30%). In ogni caso, le efficienze di rilascio da carboni modificati sono più basse rispetto al materiale non modificato. Tuttavia, è da osservare che il metallo catturato in questo secondo caso, in valore assoluto, era decisamente minore, pertanto globalmente il processo di cattura-rilascio risulta più efficiente nel caso dei carboni modificati.

## Conclusioni

- 1) Entrambi i carboni ed i carboni modificati sono efficaci nella cattura e nel rilascio di ioni di terre rare;
- 2) le prestazioni del solido modificato risultano superiori rispetto a quello non modificato, sia in termini di efficienza di cattura sia in termini di selettività;
- 3) nonostante il processo di rilascio sia meno efficiente nel caso dei carboni modificati, il processo globale di cattura-rilascio risulta comunque più efficiente in termini di valore assoluto quando viene introdotto l'effetto sinergico coordinante della poliammina;
- 4) il diverso comportamento degli ioni Y può essere spiegato con una maggiore affinità degli stessi per la poliammina.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Working Group on Defining Critical Raw Materials European, Report of the Ad-Hoc, 2010.
- [2] European Commission, Making raw materials available for Europe's future wellbeing proposal for a European innovation partnership on raw materials, 2012.
- [3] S. Ilyas *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2014, **70**, 194.
- [4] M. Bigum *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **207-208**, 8.
- [5] S.N.M. Menikpura *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2014, **74**, 183.
- [6] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, in *Tecnologie di recupero e separazione di terre rare: stato dell'arte e prospettive*, Maggioli Editore, Ecomondo, Rimini, 2012.
- [7] A. Binnemans *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2013, **51**, 1.
- [8] N.S. Awwad *et al.*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, **81(2)**, 593.
- [9] Q. Chen, *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**, 125.
- [10] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**, 75.
- [11] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, *Waste Management*, 2017, **60**, 582.
- [12] E.M. Iannicelli-Zubiani *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2017, **140**, 1204.
- [13] E.M. Iannicelli Zubiani *et al.*, in *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, 3<sup>rd</sup> Ed. of the International Conference on Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, 2015, 361.
- [14] E.M. Iannicelli Zubiani *et al.*, *Chemical Engineering Transactions*, 2015, **43**, 2413.
- [15] E.M. Iannicelli Zubiani *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**, 75.
- [16] C. Cristiani *et al.*, *Polymers*, 2019, **11**, 897.
- [17] L.S. Ferreira *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173**, 326.

### Metal Revalorization from RAEE

A sorbent solid for the recovery of Rare Earths, which are constituents of electrical and electronic equipment at the end of life (EOL) (WEEE), has been developed and studied. Capabilities of capture and release of Y, Nd and La by Carbon and Modified Carbon with a commercial polyamine have been studied. The performance of the modified solid is higher both in terms of capture efficiency and selectivity.