

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

---

Tesi di Laurea Magistrale

## **Recupero di metalli tecnologici da dispositivi dismessi**



### **Relatori**

Chiar.mo Prof. Matteo Pavese  
Ph. D. student Luca Lavagna

### **Candidato**

Matteo Maria Bracco

---

Settembre 2018

## INDICE

1 Introduzione.....	4
1.1 Cenni storici.....	5
1.2 Generalità sulla Chimica d’Estrazione .....	6
1.1.1-Pirometallurgia .....	9
1.1.2-Idrometallurgia .....	10
1.1.3-Elettrometallurgia .....	11
1.2 – “On-going technologies” per il riciclaggio dei metalli.....	14
Capitolo 2 – Recupero di ossalato di neodimio da componenti di hard disk.....	15
2.1 – Spettrometria a raggi X per l’analisi del precipitato .....	19
2.2 - Quantità di metallo nel campione: analisi ICP-MS .....	22
2.3-Analisi SEM e EDS .....	26
2.4 – Conclusioni e considerazioni sul primo esperimento .....	30
Capitolo 3 - Recupero di rame da WPCB – Approccio elettrochimico.....	31
3.1 – Preselezione materiale e Taglio.....	33
3.2 – Sminuzzamento e Comminuzione .....	37
3.3 – Ottenimento Pastiglie-anodo .....	41
3.4 – Quantità di metallo presente nella polvere campione.....	45
3.4.1 – Spettrometria di massa per determinare il contenuto di rame per i successivi test.....	45
3.5 – Elettrodeposizione .....	50
3.5.1 – Utilizzo catodo in rame e NaCl come elettrolita.....	51
3.5.2 – Utilizzo catodo in rame e sali di rame come elettrolita.....	53
3.5.3 – Utilizzo catodo in rame ed elettrolita commerciale per il rame .....	55
3.5.4 – Elettrodeposizione con catodo in acciaio e soluzione elettrolitica Pirani .....	56
3.6 – Conclusione esperimento n.2.....	74
Conclusioni.....	75
Bibliografia.....	76

Il presente elaborato ha come obiettivo lo studio e lo sviluppo di metodi di estrazione di metalli preziosi e di interesse tecnologico da dispositivi elettrici dismessi. In particolare, viene considerata la tecnica di estrazione idrometallurgica basata sulla chimica in soluzione acquosa per ricavare il metallo o i suoi composti da materiali da riciclare o da materiali residui di determinati processi, e il processo elettrometallurgico di deposizione del metallo dalla risorsa di partenza.

Si vuole sottolineare il concetto di recupero, infatti esso è facilitato dalla quantità enorme di materiale dismesso prodotto dal mercato, dai beni di consumo del settore elettronico che sono sempre più velocemente sostituiti dai consumatori. Problematiche quali la gestione e lo smaltimento dei rifiuti possono essere trasformate in opportunità.

Si vuole dare particolare rilevanza allo studio dei parametri in gioco per questi metodi di estrazione al fine di ridurre il costo energetico del processo e valutare la scelta delle sostanze utilizzate sulla base dei costi di produzione delle stesse e del rischio per l'ambiente. Per questo motivo sono stati considerati prevalentemente processi dell'idrometallurgia e dell'elettrometallurgia, processi che non prevedono gli alti costi di energia della pirometallurgia.

In una prima fase del lavoro si è eseguito un esperimento di estrazione di ossalato di neodimio da un componente presente nei comuni hard disk interni per computer seguendo un articolo scientifico. Risultano pertanto importanti i solventi per la dissoluzione del metallo e gli agenti complessanti (selettivi per quel dato sistema metallico), oltre che le sostanze prodotte (inquinanti). Nel secondo esperimento è stata valutata la possibilità di macinare e polverizzare le schede di circuito elettrico per il recupero selettivo di rame e altri metalli preziosi e d'interesse tecnologico. Sul lato pratico è stato possibile investigare solamente il recupero di rame durante le prove. L'esperimento ha avuto esiti positivi per quanto riguarda l'estrazione di rame dalla polvere di scheda (pressata insieme a grafite per l'ottenimento di pastiglie anodiche) attraverso il trattamento elettrochimico con solventi elettrolitici acidi e catodi in metallo.

# 1 Introduzione

La presenza di metalli tecnologici per la produzione di beni di consumo ha reso sempre più ricca la varietà di dispositivi da considerare al fine di recuperare alcune risorse. Risulta strategica una prima fase di selezione delle risorse da dispositivi dismessi per l'estrazione del metallo. È stata fatta una ricerca ed una selezione dei metalli da recuperare e dei rispettivi apparecchi elettrici ed elettronici, AEE (EEE in inglese). Fra le numerose possibilità sono state considerate le terre rare oltre che i più comuni metalli impiegati in elettronica (vedere allegato [..\WEEE.xlsx](#), Selezione componenti contenenti terre rare e altri metalli preziosi).

Le cosiddette terre rare, 15 elementi chimici che compongono il gruppo dei lantanoidi, insieme a metalli quali oro, platino e argento sono strategicamente rilevanti per l'industria di un paese. Computer, monitor, smartphone, batterie, motori elettrici sono solo alcuni esempi di dispositivi che insieme ad apparecchiature acustiche e ottiche sono costituiti da componenti contenenti inevitabilmente quantità definite degli elementi metallici citati. Questi elementi infatti presentano diverse proprietà elettro-magnetiche che hanno reso possibile lo sviluppo tecnologico su larga scala degli ultimi 20 anni.

I minerali bastnasite, monazite e loparite, e le argille lateritiche presentano i 15 elementi di terre rare insieme a elementi quali scandio e ittrio che si trovano negli stessi depositi minerari dei lantanoidi e possiedono proprietà chimiche simili. Come specificato sopra nonostante la loro abbondanza relativamente elevata sulla crosta terrestre il loro uso industriale è stato molto limitato finché non si sono sviluppate efficienti tecniche di separazione, come lo scambio ionico, la cristallizzazione frazionata e l'estrazione liquido-liquido tra la fine degli anni cinquanta e l'inizio degli anni sessanta del Novecento. [1]

Il rame è il secondo metallo tecnologico oggetto di questo studio, è largamente utilizzato nei prodotti elettrici ed elettronici, edilizia, macchinari industriali e molti altri beni di consumo (in inglese commodity) ed è un metallo più comunemente presente nella crosta terrestre in solfuro-ferro-rame, Cu-Fe-S e altri minerali solforici come calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) e calcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). La concentrazione di questi minerali nei giacimenti di rame è bassa, inoltre il rame contenuto mediamente in una miniera di rame è circa 0,5% per le miniere a cielo aperto e 1-2% per le miniere sotterranee. Il metallo puro è estratto da questi minerali attraverso processi di fusione e raffinazione. Fonti secondarie sono minerali di ossidi, carbonati, solfati. In questo caso il metallo è estratto con metodi chimici di lisciviazione, estrazione con solvente ed elettrodeposizione (utilizzati anche per estrazione dalla calcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). La terza maggiore fonte di rame sono i rottami di rame e delle sue leghe, circa il 10-15% della

produzione mineraria. Nella produzione del rame da rottami vengono solitamente impiegati metodi elettrochimici che generano una deposizione come processo finale, processo che parte da complesse lavorazioni estrattive che portano a fusione il metallo e lo raffinano. Il semilavorato, dopo queste fasi, è solitamente una vergella, avvolgimento di un tondino di 5-10 millimetri di diametro, ed il materiale di partenza per la produzione di fili, polvere di rame, bronzo e ottone. [2]

## 1.1 Cenni storici

L'attività di estrazione mineraria vede le sue origini già durante la preistoria: durante L'Età della Pietra si sviluppò la tecnologia umana con l'introduzione dei primi strumenti in pietra, ed è interessante notare quanto le successive fasi storiche del progresso dell'Uomo siano legate alla scoperta e alla diffusione dei metalli (inizialmente impiegati per costruire monili e oggetti artistici) e quanto questo sia dovuto all'introduzione delle prime tecniche di estrazione e di lavorazione attraverso l'utilizzo del fuoco (pirometallurgia) e di primitive lavorazioni meccaniche condotte con utensili in pietra, legno ed ossa. Le varie epoche della preistoria infatti prendono il nome dal metallo che viene scoperto e diffuso:

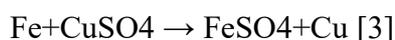
Si parla di "Età del rame" per il periodo storico che si pensa inizi dalla fine del V millennio a.C. nel Caucaso. Periodo nel quale il rame si poteva trovare in piccole quantità in natura, nei suoi minerali e una volta lavorati questi, attraverso utilizzo di martelli e fusione a 1000°C, potevano essere impiegati come monili e simili, anche se questa produzione risulta comunque minore rispetto all'industria litica. Sono pezzi piccoli di metalli come oro, argento e rame e ancora poco utilizzati.

In Europa l'“Età del Bronzo” corrisponde al periodo fra il 3500 a.C. e 1200 a.C., periodo nel quale venivano la metallurgia inizia a progredire: Rame e Stagno venivano fusi per ottenere Bronzo e comincia in alcune aree (Scandinavia) un vero e proprio commercio della lega in questione dai siti di produzione verso altre aree;

“L'età del ferro”, ultima delle tre età, corrisponde al periodo della preistoria o protostoria europea che va dalla fine del II millennio alla fine del I millennio a.C. (fra il XII secolo a.C. nel Mediterraneo e tra il IX e l'VIII secolo a.C. in Nord Europa) e l'impiego metallurgico del ferro raggiunge livelli tecnologici tali da rendere possibile la produzione di armi e utensili più moderni.

Risulta quindi la pirometallurgia la principale tecnica che porta alla nascita della metallurgia e come riportato, ha origini antichissime.

L'introduzione dell'estrazioni di componenti da soluzioni liquide (anch'esse facenti parte della metallurgia estrattiva) attraverso processi nei quali si fanno variare parametri chimico-fisici sono più recenti, riguardano ad esempio il recupero del comune sale da cucina, ovvero cloruro di sodio da soluzioni acquose salate. Studi del XIX secolo trattano del recupero di rame da acque di scarico di diverse miniere europee attraverso processi chimici ove veniva impiegata la reazione attraverso la quale un metallo meno nobile ne sposta un altro più nobile dalle soluzioni dei suoi sali, precipitandolo sotto forma il cosiddetto "cemento", ossia di metallo di riferimento in genere spugnoso e alquanto impuro. Nella pratica veniva inserito rottame di ferro alla soluzione che contiene solfato di rame, il rame precipita come metallo libero, mentre il ferro passa in soluzione sotto forma di solfato:



Altro metodo relativamente recente è l'elettrometallurgia, infatti il metodo è stato considerato solamente a partire dal XIX secolo, quando sono stati introdotti gli studi sull'elettricità.

Seguono durante il XX secolo metodi concernenti i solventi, "wet method" in inglese, associati all'estrazione di metalli da conio (oro, argento e rame), e questo porta allo sviluppo dell'idrometallurgia. Ma solamente dal secondo dopoguerra in avanti il potenziale di questi metodi per l'estrazione di altri metalli è stato pienamente esplorato. Infatti, la spinta tecnologica seguita alla scoperta e all'utilizzo dell'energia nucleare ha comportato numerosi passi avanti rispetto all'estrazione con solventi dei combustibili nucleari dai minerali e questi metodi sono tuttora utilizzati commercialmente. Ne consegue che l'idrometallurgia ha avuto importanti applicazioni a livello industriale solo recentemente e quindi anche gli aspetti scientifici più innovativi sono legati a tale sviluppo. [4]

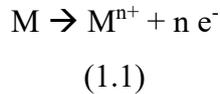
## 1.2 Generalità sulla Chimica d'Estrazione

Una soluzione è una miscela fisicamente omogenea, cioè un insieme di due o più componenti che costituiscono un'unica fase. Affinché un soluto si scioglia in un determinato solvente liquido occorre che le forze di interazione fra gli atomi o le molecole di soluto e quelle tra gli atomi o le molecole di solvente siano dello stesso tipo. Le soluzioni possono essere gassose, liquide o solide.

Tra le soluzioni liquide si chiamano soluzioni ioniche o elettrolitiche quelle che, in seguito alla presenza di ioni positivi e negativi, conducono la corrente elettrica.

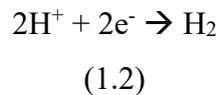
Il soluto che dà luogo alla soluzione elettrolitica si dice elettrolita e può essere forte se completamente ionizzato, o debole se la ionizzazione è parziale. Le soluzioni elettrolitiche più comuni sono le soluzioni acquose di sali, acidi e basi (contenenti ioni costituenti).

Un solido metallico viene dissolto in ambiente acido (lisciviazione) quando, attraverso un processo elettrochimico (trasferimento di elettroni da una specie chimica all'altra), si ha l'ossidazione del metallo (perdita di elettroni)

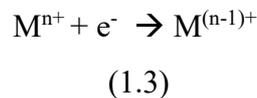


Il sito dove avviene l'ossidazione è detto anodo.

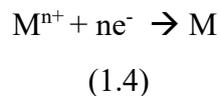
Gli elettroni sono trasferiti ad un'altra specie chimica, cioè si ha la riduzione, e in soluzioni acide (alta concentrazione di ioni idrogeno), gli  $H^{+}$  sono ridotti secondo la semireazione



e si ha sviluppo di idrogeno gassoso. Per ioni metallici multivalenti vale anche



Inoltre, un metallo attraverso la semireazione di riduzione può passare da uno stato ionico ad uno metallico



Il sito dove avviene la riduzione è detto catodo. È possibile definire una differenza di potenziale elettrico fra questo sistema e un sistema preso di riferimento, che è l'elettrodo standard ad idrogeno. Si ottiene in questo modo la forza elettromotrice per un dato sistema metallico,  $V^0(V)$ , che rappresenta la tendenza della semireazione ad avvenire spontaneamente [5].

In una reazione elettrochimica ideale, ovvero metalli puri in condizioni 1 M dei loro ioni in soluzione a 25°C, la differenza di potenziale delle due semireazioni rappresenta il potenziale totale:

$$\Delta V^0 = V^0_2 - \Delta V^0_1$$

(1.5)

Quando si è in condizioni non standard il valore del potenziale metallo – ione metallico  $V(V)$  dell'elettrodo si ricava con

$$V = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

(1.6)

$R$  è la costante dei gas,  $n$  gli elettroni coinvolti,  $F$  è la costante di Faraday del valore di 96500 C/mol.

Se gli elettrodi sono metalli puri, il potenziale del sistema dipende dalla temperatura  $T$  e dalle

concentrazioni delle specie ioniche  $M^{n+}_1$  e  $M^{n+}_2$ , dove attraverso le Equazioni 1.3 e 1.4 si ricava l'equazione di Nernst:

$$\Delta V = \Delta V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

(1.7)

e conoscendo i valori delle costanti, a 25°C (273K) si ottiene

$$\Delta V = \Delta V^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

(1.8)

Dove  $\Delta V$  (V) è sempre positivo se la reazione è spontanea.

## 1.2 La Questione Metallurgica

Partendo dalla definizione di metallurgia si può determinare il campo scientifico che compete i metodi recenti di estrazione oggetto di questo studio, infatti la metallurgia è quella parte della scienza dei materiali e dell'ingegneria che studia la fisica e il comportamento chimico degli elementi metallici, i loro composti intermetallici, le loro miscele, dette leghe metalliche. Ma la metallurgia comprende anche l'aspetto tecnologico della produzione delle risorse prime metalliche: il modo col quale la scienza è applicata in questo ambito è tanto importante quanto l'ingegneria dei componenti metallici e la loro lavorazione nell'industria manifatturiera. La produzione dei metalli coinvolge l'estrazione dei minerali e la loro lavorazione fino all'estrazione dei metalli contenuti al loro interno e la miscelazione degli stessi, con l'aggiunta di altri elementi quando necessario, per l'ottenimento delle leghe. La metallurgia estrattiva si può dividere in pirometallurgia, idrometallurgia e elettrometallurgia.

### 1.1.1-Pirometallurgia

La pirometallurgia comporta il processo di riduzione da ossidi e composti contenuti dal minerale di partenza, vengono ottenuti i rispettivi metalli attraverso processi che richiedono alte temperature e determinano la fusione del metallo. Le rispettive fasi:

- lavorazione del minerale iniziale per formare composti differenti;
- arricchimento e/o separazione del composto di interesse;
- riduzione a metallo;
- raffinazione.

Durante questi passaggi di lavorazione sono impiegati processi termici differenti:

- calcinazione;
- arrostitimento del minerale;
- fusione del metallo;
- processo di riduzione metallotermica;
- raffinazione.

La maggior parte dei processi pirometallurgici sono processi ad alta energia, ove un'alta temperatura è richiesta per fare avvenire il processo. Energia di solito fornita da combustione o da riscaldamento

elettrico. Nel caso il materiale da trattare si produce una reazione esotermica sufficiente a sostenere la temperatura senza l'aggiunta di ulteriore combustibile o di riscaldamento elettrico si dice che il processo è "autogeno" [6].

### 1.1.2-Idrometallurgia

L'idrometallurgia prevede processi di produzione di metalli, solitamente da risorse minerarie ma anche da prodotti di altri processi e nell'oggetto di studio, da rifiuti elettronici. Sono coinvolte reazioni chimiche durante la sequenza di operazioni portate in una soluzione liquida a determinate condizioni chimico-fisiche.

I processi idrometallurgici in genere prevedono tre fasi principali [4]:

- Lisciviazione, per portare in soluzione il metallo o un suo composto
- Concentrazione e purificazione della soluzione lisciviata
- Recupero del metallo o di un suo composto

Nelle soluzioni elettrolitiche la superficie dell'anodo metallico rilascia ioni nella soluzione elettrolitica durante il processo, ioni che esposti in un solvente polare attirano i poli positivi delle molecole di solvente. Gli ioni formatosi si dicono solvatati (e il processo si chiama solvatazione) e tra loro le forze attrattive sono notevolmente minori di quelle fra gli ioni liberi. L'energia di solvatazione non è l'unica variabile perché sia possibile la solubilità di un determinato componente (sale, composto o metallo) in un solvente, ma dipende anche dall'energia reticolare che tiene uniti gli ioni nel cristallo e che si oppone al processo di dissoluzione. Se questa energia è molto alta il solido cristallino è generalmente insolubile [7].

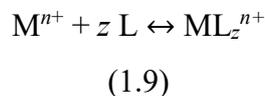
Dato che alla reazione elettrochimica è associata una corrente elettrica, può essere descritta la velocità di corrosione in funzione della densità di corrente, cioè della corrente per unità di superficie che si corrode, indicata come  $i$ . Tale velocità, espressa in  $\text{mol/m}^2 \text{ s}$ , è calcolata come

$$r = \frac{i}{n F} \quad (1.11)$$

Nella precedente descrizione si assume quindi, che solo gli ioni metallici idratati sono presenti nella soluzione. Complessi di ioni metallici e molecole contenenti il metallo sono assenti in questa prima rappresentazione delle reazioni elettrochimiche. Nella realtà la formazione di complessi del metallo

diversi da ioni metallici semplicemente idratati (dove le molecole d'acqua agiscono da leganti) è comune e influenza il potenziale al catodo. In questo caso bisogna considerare l'agente complessante o legante,  $L$ .

Per semplicità si assume che la carica di  $L$  sia neutra. La reazione è



dove  $z$  è il numero massimo di coordinazione dello ione metallico per quel dato legante  $L$ .

Per calcolare il potenziale al catodo si assume che solo gli ioni metallici non complessati  $M^{n+}$  sono ridotti a metallo e si considera quindi per il valore  $V^0$  per lo ione complessato  $ML_z^{n+}$ , riferendosi alla sua riduzione a metallo  $M$  e legante libero  $L$ . Considerandone per entrambe le specie concentrazioni 1 M e partendo dalla (1.4) si calcola il potenziale come

$$V' = V^0 + \frac{2 \cdot 303 \cdot RT}{zF} \log\left(\frac{[M^{n+}][L]^z}{[ML_z^{n+}]}\right) \quad (1.10) \quad [7]$$

### 1.1.3-Elettrometallurgia

L'elettrometallurgia è la branca dell'elettrochimica comprendente l'elettrodeposizione dei metalli, per cui durante una serie di reazione redox il metallo presente all'anodo viene depositato al catodo. La presenza dell'interfaccia è rilevante, infatti le sue proprietà sono correlate alle proprietà delle due fasi coinvolte

Si parla di elettrodo per definire un'interfaccia tra un sistema in cui la conduzione avviene attraverso il movimento ionico (conduzione ionica in soluzione elettrolitica) e un sistema in cui la conduzione avviene per movimento elettronico (conduzione elettronica nel metallo). All'equilibrio elettrochimico si ha una situazione in cui si ha una tensione tra elettrodo e soluzione senza avere un passaggio di corrente all'elettrodo. La legge di Nernst, Equazione (1.7), descrive il potenziale alla situazione di equilibrio elettrochimico.

Può essere però calcolata la velocità di corrosione del materiale all'anodo con il parametro della velocità di penetrazione di corrosione o perdita di spessore del materiale

$$VPC = \frac{KW}{\rho At}$$

(1.12)

$W$  è il materiale perso dopo il tempo di esposizione  $t$  e  $A$  è l'area di campione esposta

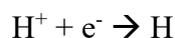
La sovratensione,  $\eta$ , ovvero l'intensità dello scostamento del potenziale dal suo valore di equilibrio o polarizzazione, si ottiene ponendo in cortocircuito i due elettrodi (in questo caso si valuta la cella anodica).

Se viene introdotto un flusso di elettroni dall'anodo al catodo, applicando una tensione, il sistema non è più all'equilibrio termodinamico inoltre i potenziali descritti dalle Equazioni 1.4 e 1.5 non forniscono informazioni sulla velocità alla quale avviene il processo, ma sappiamo che la velocità della semireazione di ossidazione deve essere uguale alla velocità della semireazione di riduzione in modo da garantire l'equilibrio elettrochimico. La sovratensione per trasferimento elettronico è descritta da  $\eta_t$  [6].

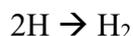
Il processo elettrochimico prevede diversi stadi che comportano trasferimento di carica all'interfaccia (trasferimento elettronico). La natura e la velocità dei vari stadi producono la corrente elettrica che attraversa l'elettrodo in funzione del sovrapotenziale. Il trasferimento degli elettroni descrive il passaggio elettronico all'interfaccia.

Il processo avviene come sottolineato, attraverso reazioni redox che avvengono all'interfaccia attraverso vari stadi. In soluzione acida un metallo ad esempio prevede:

- Adsorbimento ioni  $H^+$  dalla soluzione alla superficie metallica
- trasferimento degli elettroni dal metallo per formare un atomo di idrogeno



- formazione di idrogeno molecolare da due atomi di idrogeno



- coalescenza delle molecole di idrogeno per formare bolle.

lo stadio più lento controlla la velocità di reazione stessa. Per la polarizzabilità di attivazione si ha:

$$\eta_r = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

(1.13)

dove  $\eta_r$ , è la sovratensione dovuta alla reazione a seguito di reazioni che avvengono all'interfaccia,  $i$  è la densità di corrente,  $\beta$  e  $i_0$  sono costanti ricavate sperimentalmente per un dato sistema.

Il trasporto materia, spostamento dei reagenti verso l'interfaccia, dovuto al gradiente di concentrazione (diffusione o convezione), può limitare la velocità di reazione ed in questo caso la polarizzazione è detta di concentrazione la sovratensione  $\eta_d$  è determinata attraverso

$$\eta_d = \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

(1.14)

perciò, la sovratensione è indipendente dalla densità di corrente elettrica fino a che si raggiunge il valore  $i_L$ , a questo punto  $\eta_r$  diminuisce di intensità.

Un'altra sovratensione è quella per trasporto di carica  $\eta_q$ , dove attraverso gradienti di campo elettrico (migrazione) avviene un movimento delle cariche.

## 1.2 – “On-going technologies” per il riciclaggio dei metalli

La sfida attuale dell'idro e elettrometallurgia è quella di ottenere buone rese di metallo estratto, bassi consumi di energia e valutazioni sulle tipologie e sulle quantità di sostanze impiegate, ovvero i solventi per ridurre il metallo e gli agenti complessanti (selettivi per quel dato sistema metallico), oltre che le sostanze prodotte (inquinanti), che devono essere investigate [8].

Le criticità sono spesso legate al basso tasso di riciclo, alla presenza di prodotti secondari inquinanti, al sovrautilizzo di solventi chimici e alla produzione di gas, oltre che al consumo energetico.

## Capitolo 2 – Recupero di ossalato di neodimio da componenti di hard disk

La prima prova sperimentale è stata la riproduzione di un esperimento idrometallurgico di recupero di neodimio da magneti presenti nei componenti degli hard disk [9], esperimento utile a imparare le procedure pratiche di un metodo di estrazione con solvente (“*wet method*”) tipico dell'idrometallurgia. [10]

### Fasi dell'esperimento e analisi:

1. Recupero manuale dei magneti da un hard disk (HD) dismesso
2. Inserimento in autoclave
3. Aggiunta soluzione leaching
4. Chiusura capsula ed attivazione autoclave alle condizioni ottimali
5. Trattamento idrotermale
6. Spegnimento e recupero precipitato formatosi
7. Analisi termiche, SEM e spettrometria ICP-MS

### Strumentazione

- Autoclave
- Forno a secco (110°C per 6 ore)

### Strumentazione Analitica

- Bilancia analitica millesimale PS 510/C/1 Radwag (sensibilità:  $\pm 0,001$ )
- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- Sistema Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) su SEM, analisi semi-qualitativa
- Spettrometro di Massa Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
- Strumento per analisi Differential Scanning Calorimetry (DSC) e ThermoGravimetric Analysis (TGA)

La risorsa di partenza è un magnete permanente in  $Nd_2Fe_{14}B$ , sinterizzato (contenente anche disprosio (Dy) in tracce per aumentare le proprietà magnetiche) e rivestito di nichel, è presente in due

componenti meccanici di un comune HD nelle parti del motore “voice coil motor (VCM)” e nella parte incollata del motore “spindle motor” [11] come mostrato dalla foto di Figura 1. Il magnete del primo componente citato ha un peso totale fra i 10 e i 20 g (HD da 3½”) ed è stato selezionato per riprodurre l’esperimento di Takeshi, Figura 2.



**Figura 1 - Hard disc separato manualmente: in basso a destra il voice coil motor contenente due magneti in NdFeB e lo spindle motor contenente un magnete NdFeB**



**Figura 2 – Uno dei due magneti del componente voice coil motor scollato dal sostegno metallico ed utilizzato per l’esperimento idrometallurgico**

Il quantitativo di metallico di partenza è stato determinato in modo semi-quantitativo tramite un’analisi EDS: 27% di Nd e 73% di Fe, mentre il boro è troppo leggero per essere osservabile all’EDS, ma dovrebbe corrispondere ad un ulteriore % in peso del totale stimata esser attorno all’1% secondo Takeshi. I risultati sono confermati dalla formula teorica dei magneti Nd-Fe-B, che è

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , corrispondente ad un rapporto Fe/Nd pari a 7.

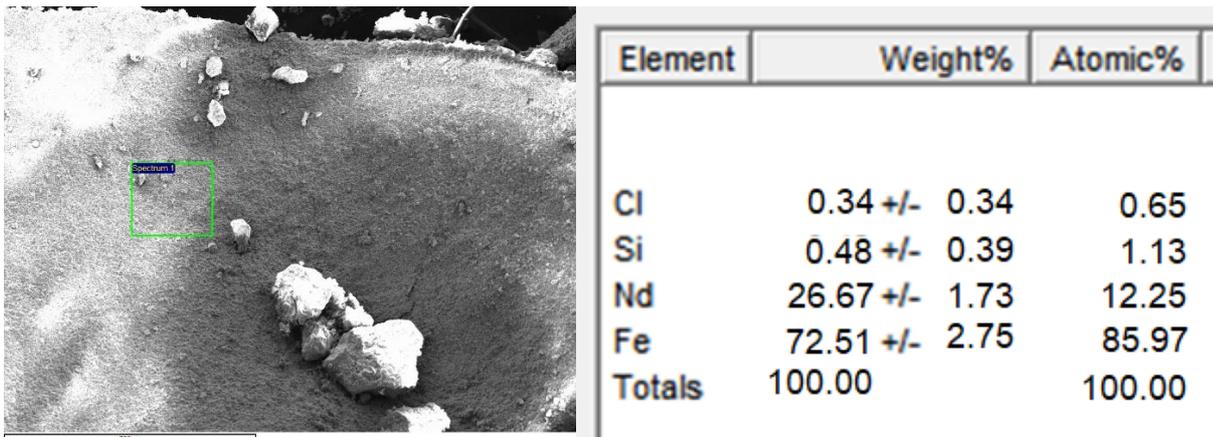


Figura 1 - Area selezionata del magnete per EDS e risultati

L'obiettivo è l'estrazione di Nd, sotto forma di ossalati di elevata purezza, per passare successivamente alla fase di produzione di nuovi componenti o materiali di diversa composizione (con accorgimenti dovuti all'aggiunta di nuovi elementi) come ad esempio nuovi magneti (con forme e dimensioni diverse ad esempio). A tale fine, risulta importante la resa d'estrazione che deve essere alta per giustificare l'impiego di questi metodi: secondo i ricercatori che hanno scritto l'articolo di riferimento la resa è del 99% per il Nd e la purezza dell'ossalato di Nd (complesso contenente il metallo d'interesse ottenuto a fine esperimento) è pari a 99,8%.

### Quantitative results

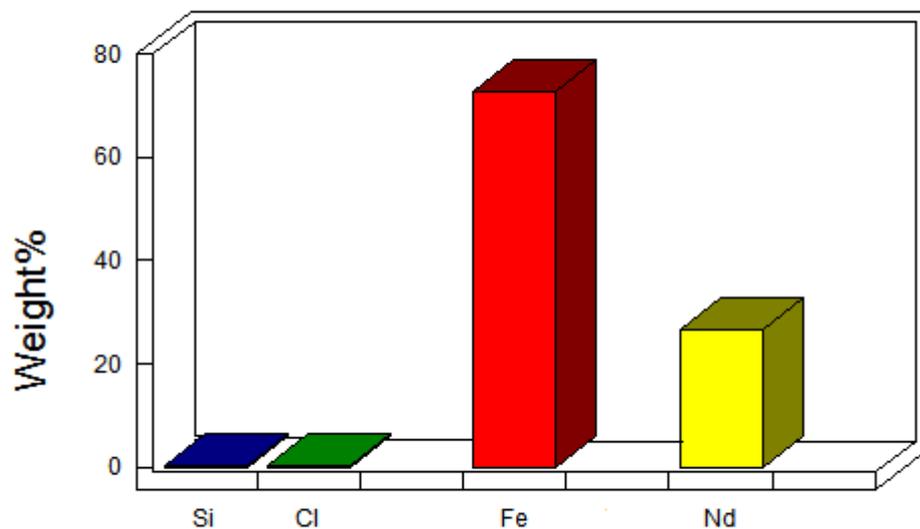


Figura 2 – Diagramma a barre composizione magnete valutata con analisi semi-quantitativa EDS

Il magnete (circa 20 g) è stato inserito in un autoclave di teflon insieme al solvente per il leaching, che è una soluzione acquosa con una concentrazione 3 M di acido cloridrico e 0,2M di acido ossalico,  $(COOH)_2$ .

È stato scelto l'acido ossalico come mezzo per la precipitazione di terre rare in quanto aumenta notevolmente la resa d'estrazione rispetto all'etanolo, al NaCl o ad altri sali richiesti per fare precipitare il metallo in maniera selettiva (secondo Takeshi). Inoltre, dal punto di vista del ciclo di vita dei reagenti utilizzati è interessante evidenziare come questa sostanza venga estratta dalla comune barbabietola da zucchero.

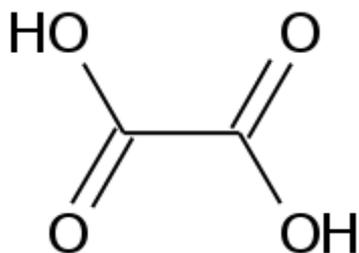


Figura 3 - Rappresentazione molecola di acido ossalico

La Figura 3 descrive in forma grafica i due gruppi carbossilici che si comportano da legante bidentato, ovvero la molecola forma due legami di coordinazione con uno ione metallico in soluzione.

L'acido ossalico è il più forte acido carbossilico non alogenato esistente. È anche un riducente, dato che può facilmente ossidarsi ad anidride carbonica.

Per il trattamento idrotermale sono state imposte le condizioni considerate ottimali secondo l'articolo di Takeshi, ovvero la temperatura di 110°C per 6 h. Condizioni che comportano secondo i ricercatori un aumento della pressione fino a 5-6 bar. Dopo il trattamento, il precipitato è stato raccolto attraverso una filtrazione con carta da filtro.



Figura 4 - Fasi di recupero del precipitato e parti residue che non hanno reagito

Alcune parti del rivestimento in nichel sono visibili in mezzo al precipitato, come si può notare in Figura 3. Questo indica che il nichel ha una bassa velocità di dissoluzione rispetto agli altri componenti del sistema e non ha reagito con i solventi.

## 2.1 – Spettrometria a raggi X per l'analisi del precipitato

L'analisi al diffrattometro ai raggi x del precipitato ha confermato la natura del sale:  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  e ossalato di ferro. Il confronto fra lo spettro ottenuto in laboratorio e quello mostrato nell'articolo comporta una buona sovrapposizione dei picchi. La presenza di ossalati di Nd è evidenziata con linee azzurre, mentre le impurezze di ossalati di ferro con linee arancioni.

Le frecce verdi evidenziano i picchi dovuti alla presenza di specie da identificare, che potrebbero aver compromesso ulteriormente il grado di purezza, come sarà descritto con i successivi calcoli.

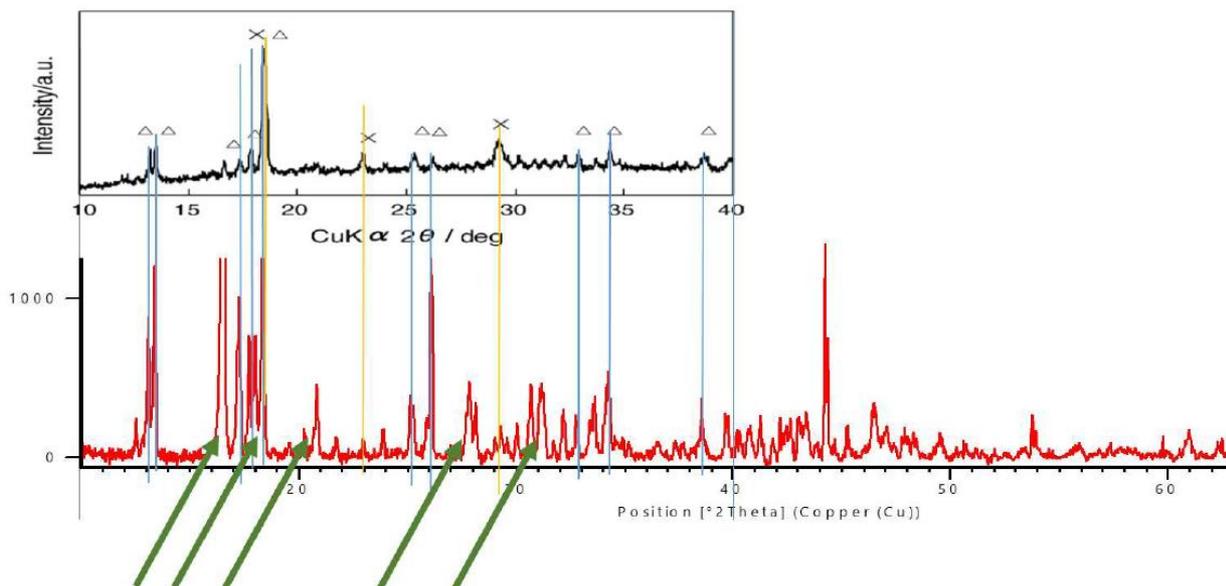


Figura 5 - Confronto fra lo spettro XRD del precipitato ottenuto (in rosso) e lo spettro di riferimento preso in letteratura

## 2.2 – Analisi termiche: TGA e DTA

La TGA di Figura 6 mostra una curva molto simile a quella presente in letteratura [12] .

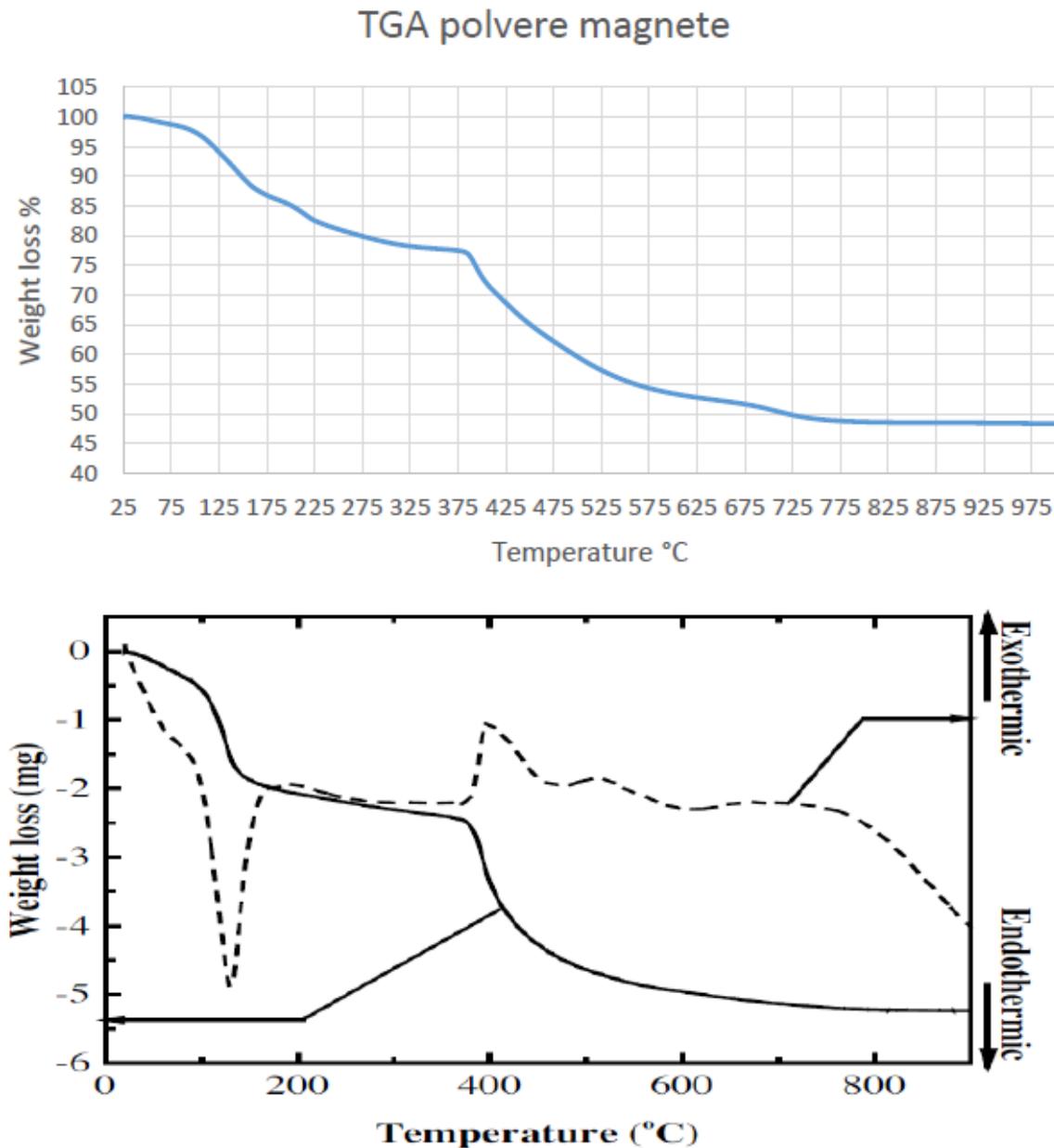
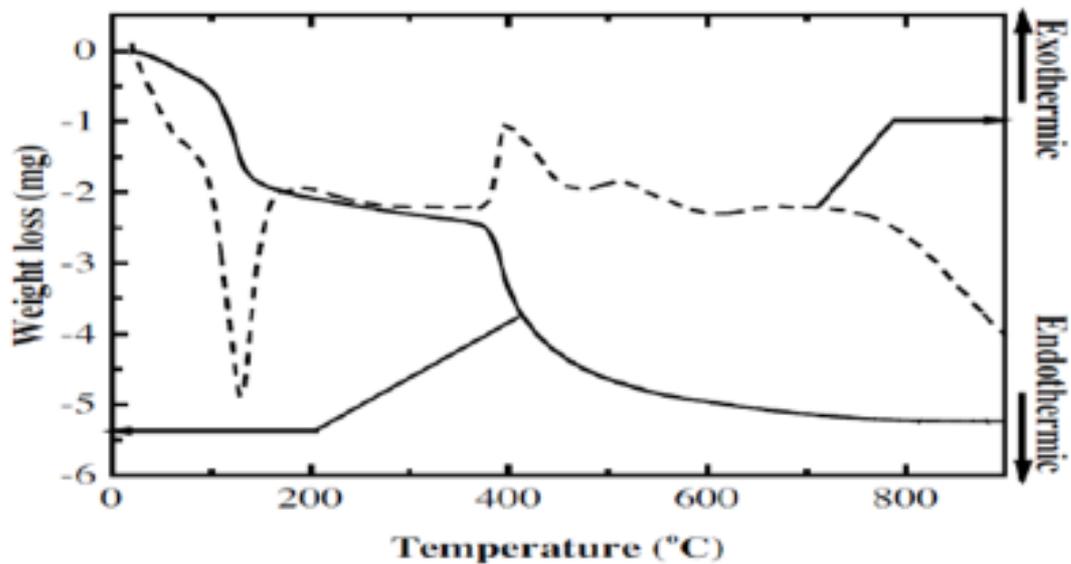


Figura 6 - Confronto TGA ottenuta con quella di riferimento trovata in letteratura

La curva DTA invece, è diversa dal riferimento di letteratura. Innanzitutto, il picco a bassa temperatura è sdoppiato, presentando due picchi tra 100 e 220 °C invece che un singolo picco a 125 °C. Questo potrebbe essere legato alla mancata essiccazione del campione a 90 °C che è stata invece effettuata nel lavoro di letteratura. Inoltre, non è presente il picco esotermico a 400 °C mentre è

presente un debole segnale endotermico nello stesso range di temperatura.



DTA curves of recovered rare-earth oxalate salt under optimal

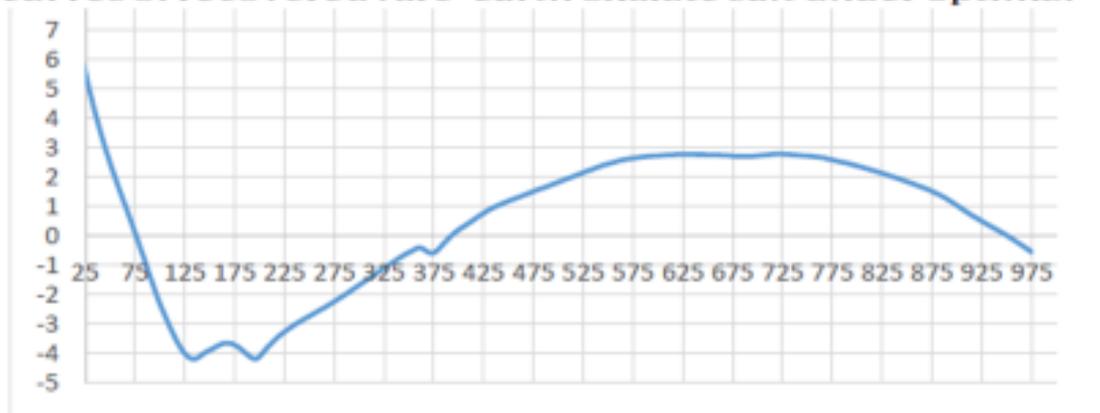


Figura 7 - DTA a confronto

La mancata essiccazione dell'ossalato rende il composto relativamente umido: il primo segnale è probabilmente legato all'acqua contenuta all'interno del composto, che evapora (umidità ancora presente nel campione dopo filtrazione nonostante il tempo lasciato per asciugarsi), mentre il secondo picco corrisponde probabilmente all'eliminazione dell'acqua di idratazione che compare nella formula stechiometrica,  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ , che è fortemente legata al sale. Il picco esotermico presente in letteratura intorno a 400 °C corrisponde all'ossidazione dell'ossalato di Nd e Fe in ossido di terra rara e ferro, con liberazione di  $CO_2$ . In questo caso il picco non è stato osservato per motivi strumentali.

## 2.2 - Quantità di metallo nel campione: analisi ICP-MS

Lo strumento ICP-MS permette analisi multi-elementare di oltre 70 elementi in una grande varietà di matrici, consentendo la determinazione di elementi di particolare interesse per determinare le impurezze presenti ad esempio in un metallo puro, anche a livelli di tracce ed ultra-tracce, a seguito di leaching e diluizione.

### SPETTROMETRI DI MASSA ICP-MS Perkin Elmer SCIEX Elan DRC-e



Figura 3 - Postazione di lavoro e componenti dello strumento

### Caratteristiche

La risoluzione è normalmente 1 unità u.m.a. (unità di massa atomica, dove 1 uma è circa  $1,66 \cdot 10^{-24}$  g). Il principio di funzionamento si basa sulla rivelazione degli ioni.

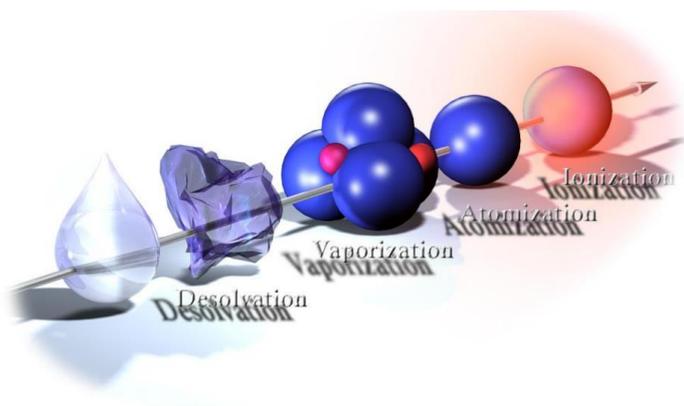


Figura 8 - I quattro processi man mano che il campione viene inserito presso la torcia al plasma

Il campione è introdotto come soluzione e man mano che il campione è introdotto nel plasma quattro processi si succedono come si evince dalla in Figura 8.

## Componenti principali

Lo spettrometro di massa con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo è munito di autocampionatore e cella di reazione per l'eliminazione degli interferenti.

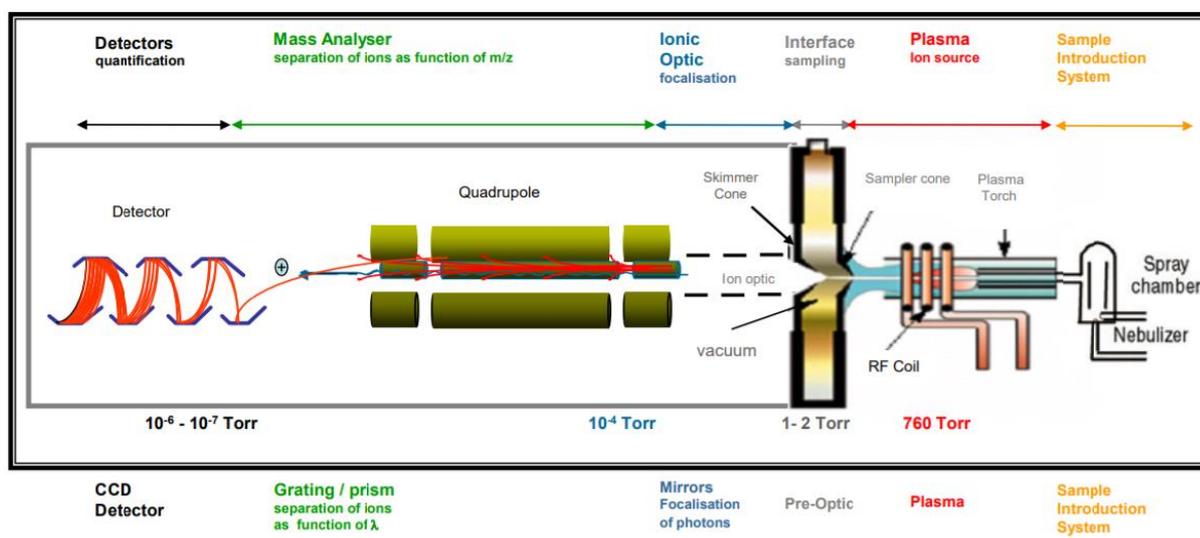


Figura 4 - Spettrometria ICP-MS (Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry)

Gli altri componenti mostrati in Figura 4 sono il

portacampione, la torcia al plasma, il sistema di vuoto, uno spettrometro a quadrupolo e il detector.

Il plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) è un plasma indotto da una radiofrequenza nel quale una spirale di induzione (RF coil) viene utilizzata per produrre un campo magnetico. La spirale è posta attorno ad una torcia di quarzo all'interno della quale si genera il plasma; al suo interno scorre acqua a scopo di raffreddamento. La spirale è placcata in oro o argento per fornire la minima resistenza elettrica alla radiofrequenza (non si formano ossidi). Un buon sistema di vuoto è necessario per evitare il peak broadening, inoltre la separazione dei picchi o risoluzione è proporzionale alla lunghezza delle barre.

La rivelazione dei cationi è determinata da un elettro-moltiplicatore a dinodi discreti che, attraverso impatto ionico, comporta la generazione a catena di elettroni in numero sempre crescente, e possono essere quindi rivelati come un impulso elettrico. Impulso che misura il numero di ioni in arrivo al detector, proporzionale alla concentrazione di quell'isotopo nella soluzione. Un campione molto concentrato comporta un problema legato alla difficoltà del rivelatore nella misura degli impulsi, non è sufficientemente veloce per misurare tutti gli ioni che impattano. Il detector può quindi operare in modalità "pulse counting" (conteggio discreto di ioni) per le basse concentrazioni e analogica (corrente ionica) per concentrazioni alte. In una singola acquisizione sono perciò misurati elementi maggiori, minori e in tracce.

## Applicazioni

- Grado di purezza di un metallo
- Chimica ambientale
- Livello di contaminanti e metalli pesanti in soluzione
- Chimica degli alimenti

Per valutare la quantità di neodimio e il grado di purezza dell'ossalato è stato eseguito un leaching su 0,5 grammi di precipitato con acqua regia (in rapporto 3:1 acido cloridrico e acido nitrico) altamente concentrata 13M. La soluzione è stata poi diluita portandola ad 1 litro all'interno di un matraccio. Secondo il calcolo eseguito tramite il software Excel, il quantitativo di metallo che ci si aspetta di trovare in soluzione equivale a 0,340 g (340533 ppb) come evidenziato in giallo in Tabella 1.

	REAGENTE1	REAGENTE2	REAGENTE3		PRODOTTO1	PRODOTTO2	PRODOTTO3	volume	[unità di misura]
SPECIE	<b>Nd<sub>2</sub>(COOH)<sub>3</sub></b>	+	+	---	<b>3COOH-</b>	+	<b>2Nd+</b>		
massa	0,500				0,159	0,341			[g]
moli	1,181E-03				3,542E-03	2,362E-03			[mol]
								1,000	[L]
ppb						<b>340533</b>			[µg/L]
masse molecolari /atomiche	MM1: 423,45	MM2:	MM3:		P1: 45,02	P2: 144,20	P3:		[g/mol]
									[g/mol]
									[g/mol]
									[g/mol]
									[g/mol]
elementi	MA	- massa atomica							
<b>Nd</b>	144,20								[g/mol]
<b>C</b>	12,01								[g/mol]
<b>O</b>	16,00								[g/mol]
<b>H</b>	1,01								[g/mol]

Tabella 1 – Reazione di dissociazione dell'ossalato di neodimio in ambiente acido

Successivamente è stato inserito un elemento marker, NaCl di quantità note, per determinare attraverso spettrometria ICP-MS (e necessarie successive diluizioni) l'errore analitico. L'analisi ha comportato due diluizioni della soluzione madre: 1:50 e 1:100 (Figura 5)



Figura 5 - Preparazione campione per analisi ICP-AES

La Tabella 6 presenta i risultati dell'analisi. Il quantitativo di sodio presente in soluzione è evidenziato in giallo e confrontato con la massa del marker di riferimento (sodio da NaCl disciolto) del valore di 0,59 g (per 1,5g di sale introdotto) calcolato attraverso un foglio di calcolo Excel per lo studio delle reazioni chimiche:

	REAGENTE1	REAGENTE2	REAGENTE3		PRODOTTO1	PRODOTTO2	PRODOTTO3	volume	[unità di misura]
SPECIE	NaCl	+		---	Cl-	+	Na+		
massa	1,500				0,910	0,590			[g]
moli	2,567E-02				2,567E-02	2,567E-02		1,000	[mol]
ppb						590092			[µg/L]
masse molecolari /atomiche	MM1: 58,44	MM2:	MM3:		P1: 35,45	P2: 22,99	P3:		[g/mol]
elementi	MA - massa atomica								[g/mol]
Cl	35,45								[g/mol]
Na	22,99								[g/mol]

Tabella 1 - Calcoli per la reazione di dissoluzione di NaCl in 1 litro di acqua

Il neodimio in soluzione risulta essere circa **0,066 g**, valore determinato a partire dalle due analisi spettroscopiche, dati No.13, per la soluzione diluita 1:50 e No. 12 di Figura 9, e calcolato attraverso i fattori di correzione utilizzando il software Excel (Tabella 5). Il fattore di correzione in seguito all'uso del sodio come standard interno è 1,287 nel caso della soluzione diluita 50 volte e 1,337 nel caso della soluzione diluita 100 volte ed è stato impiegato per determinare la quantità in peso di Nd presente in 0,5 g campione.

	Na	Nd
ppb 100x	759259	85243,24015
ppb 50x	788713	88535,62957
teoria	590092	
fattore 100x	1,287	1,287
fattore 50x	1,337	1,337
grammi	0,590	
grammi 100x		0,066
grammi 50x		<b>0,066</b>

Tabella 2 - Fattori di correzione per analisi spettrometriche e determinazione quantità in peso di Nd

L'ipotesi è che sia precipitato prevalentemente ossalato di ferro, considerazione che è stata verificata con le analisi SEM mostrate di seguito.

No	Time	Sample Type	Label	23Na (KED) [ppb]	63Cu (KED) [ppb]	107Ag (KED) [ppb]	146Nd (KED) [ppb]	197Au (KED) [ppb]
12	7/14/2018 12:57:06 AM	UNKNOWN	Ossalato 1:100	7592,58878	64,62631703	-5,041107899	852,4324015	2,280715273
No	Time	Sample Type	Label	23Na (KED) [ppb]	63Cu (KED) [ppb]	107Ag (KED) [ppb]	146Nd (KED) [ppb]	197Au (KED) [ppb]
13	7/14/2018 12:58:48 AM	UNKNOWN	Ossalato 1:50	15774,26555	67,41429712	-5,558245522	1770,712591	4,276680218

**Tabella 2 - Risultati spettrometria ICP-MS per il precipitato delle esperimento 1**

Considerando il valore appena rivelato, il contenuto di ossalato di neodimio presente nei 0,500 g di prodotto è stato calcolato considerando la natura chimica e la dissociazione nel solvente per l'analisi ICP-AES. Il valore evidenziato in rosso in Tabella 3 corrisponde a 0,126 g di ossalato di Neodimio, quindi un prodotto di bassa purezza, solamente del **25,3%** in peso (g di ossalato di Nd /g totali)\*100.

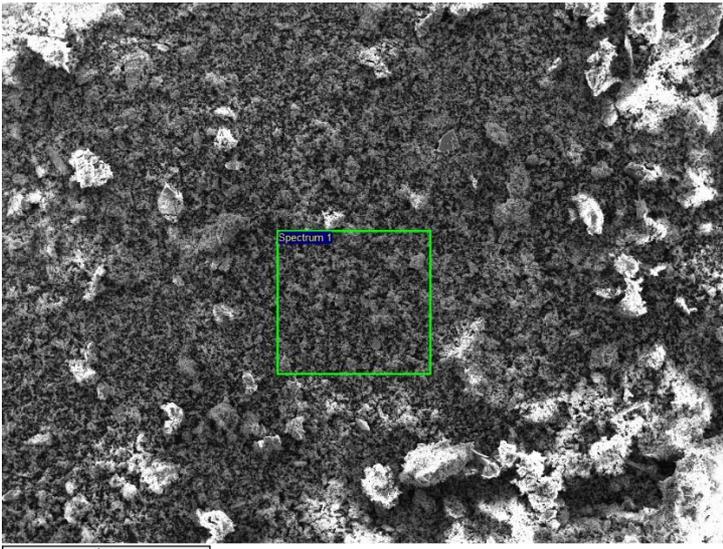
	REAGENTE1	REAGENTE2	REAGENTE3	PRODOTTO1	PRODOTTO2	PRODOTTO3	volume	[unità di m
SPECIE	<b>Nd2(C2O4)3</b>	+	+	--->	<b>3COOH-</b>	+	<b>2Nd+</b>	
massa	0,126			0,060	<b>0,066</b>			[g]
moli	2,288E-04			6,865E-04	4,577E-04		1,000	[mol]
ppb					<b>66000</b>			[µg/L]
masse molecolari /atomiche	MM1: 552,46	MM2:	MM3:	P1: 88,02	P2: 144,20	P3:		[g/mol]
elementi	MA	- massa atomica				13,2%		[g/mol]
<b>Nd</b>	144,20							[g/mol]
<b>C</b>	12,01							[g/mol]
<b>O</b>	16,00							[g/mol]
<b>H</b>	1,01							[g/mol]

**Tabella 3**

### 2.3-Analisi SEM e EDS

Le analisi sono state eseguite su tre aree del precipitato corrispondenti a ossalato, rivestimento di Nichel staccatosi dal magnete a seguito del trattamento idrotermale e magnete residuo (quest'ultima analisi ha permesso di fornire la composizione di partenza: Figura 2.

La prima area selezionata è stata sondata dai raggi X della tecnica EDS. I risultati confermano la mancata precipitazione di ossalato di Neodimio con purezza apprezzabile:  $\frac{3}{4}$  degli ossalati sono ossalati di Ferro, mentre circa un quarto, ossalati di Neodimio.



Element	Weight%	Atomic%
K	-0.01 +/- 0.32	-0.01
Ni	0.29 +/- 1.36	0.15
Cl	8.28 +/- 0.72	7.29
Nd	16.17 +/- 1.72	3.50
O	33.75 +/- 1.93	65.85
Fe	41.53 +/- 1.84	23.21
Totals	100.00	100.00

Figura 9 - Area selezionata OSSALATI e risultati EDS

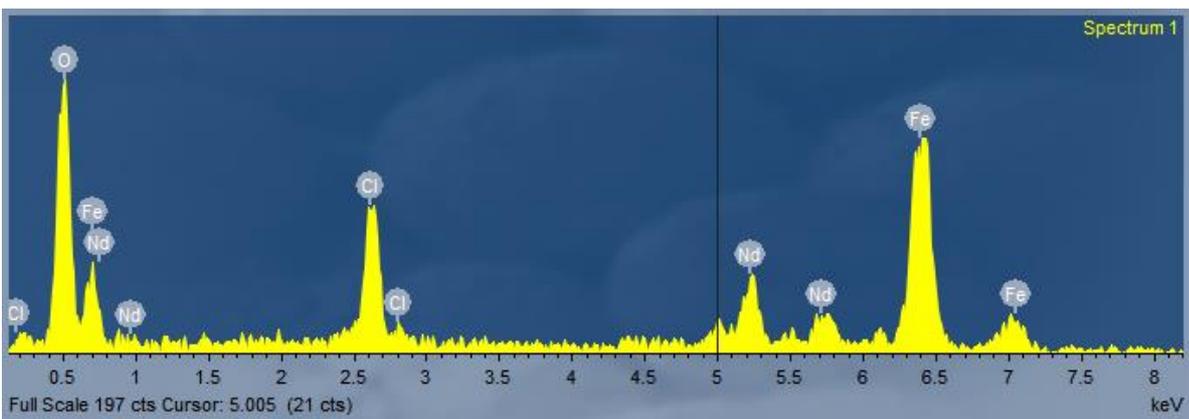


Figura 10 - Spettro XRD zona OSSALATI

## Quantitative results

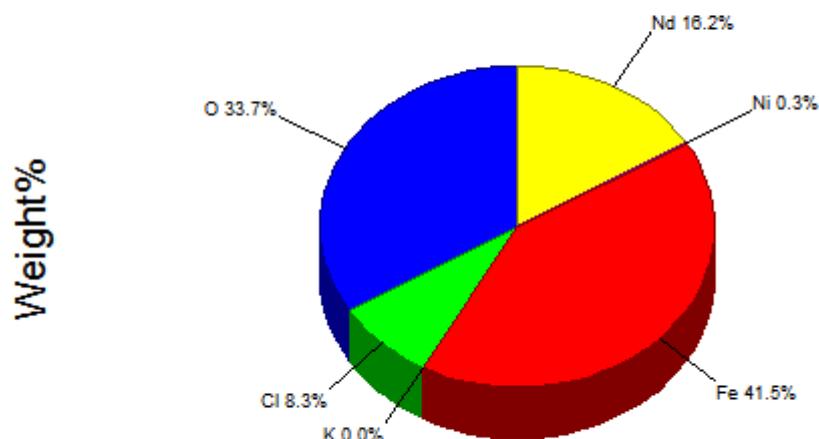


Figura 11 - Composizione OSSALATI precipitatisi

I risultati precedenti sono stati confrontati con calcoli relative alla concentrazione di ferro e del complesso  $Fe(COO)_2$  che si viene a formare secondo [9] con la co-sedimentazione del  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ .

Partendo dalla massa calcolata per l'ossalato di neodimio, 0,126 g, si ipotizza che la restante massa del precipitato dissolto nella soluzione, 0,374 g, sia il complesso del ferro descritto precedentemente. Questo può essere verificato confrontando la Tabella 4 dove, con un foglio di calcolo Excel, attraverso le rispettive moli iniziali ipotizzate per quella data quantità in massa di  $Fe(COO)_2$ , si calcola il quantitativo in massa di Fe in soluzione, che risulta essere 0,145 g, cioè il 29,0% in peso. A seguito di analisi EDS si può confermare questa ipotesi.

	REAGENTE1	REAGENTE2	REAGENTE3		PRODOTTO1	PRODOTTO2	PRODOTTO3	volume	[unità di m
SPECIE	<b>Fe(COO)2</b>	+	+	---->	<b>2(COO) 2-</b>	+	<b>Fe2+</b>		
massa	0,374				0,229	0,145			[g]
moli	2,596E-03				5,193E-03	2,596E-03		1,000	[mol]
ppb						145000			[µg/L]
masse molecolari /atomiche	MM1: 143,87	MM2:	MM3:		P1: 44,01	P2: 55,85	P3:		[g/mol]
elementi	MA	- massa atomica				29,0%			[g/mol]
<b>Fe</b>	55,85								[g/mol]
<b>C</b>	12,01								[g/mol]
<b>O</b>	16,00								[g/mol]
<b>H</b>	1,01								[g/mol]

Tabella 4 – Calcoli sull'ipotesi della presenza di ossalato di ferro insieme ad ossalato di neodimio

Il tenore di ferro è molto più alto (circa 40%) ma occorre considerare sia come l'EDS sia una tecnica semiquantitativa, inoltre rimane da identificare l'impurezza indicata dalle frecce verdi nello spettro XRD di Figura 6.

È stato osservato inoltre, come mostrato nei risultati della seconda area selezionata del portacampione SEM, come sia presente un rivestimento in nichel del magnete, Figura 12 e Figura 13.

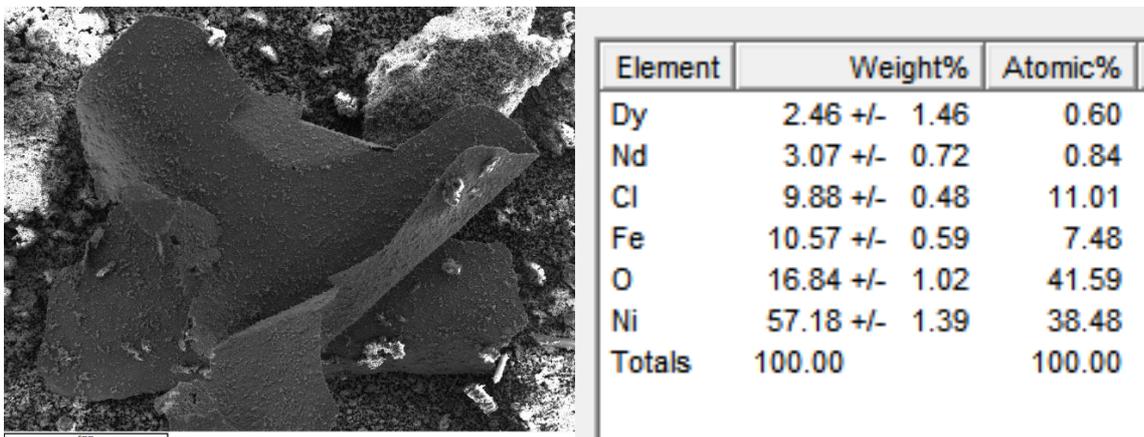


Figura 12 - Analisi SEM+EDS rivestimento in nichel del magnete

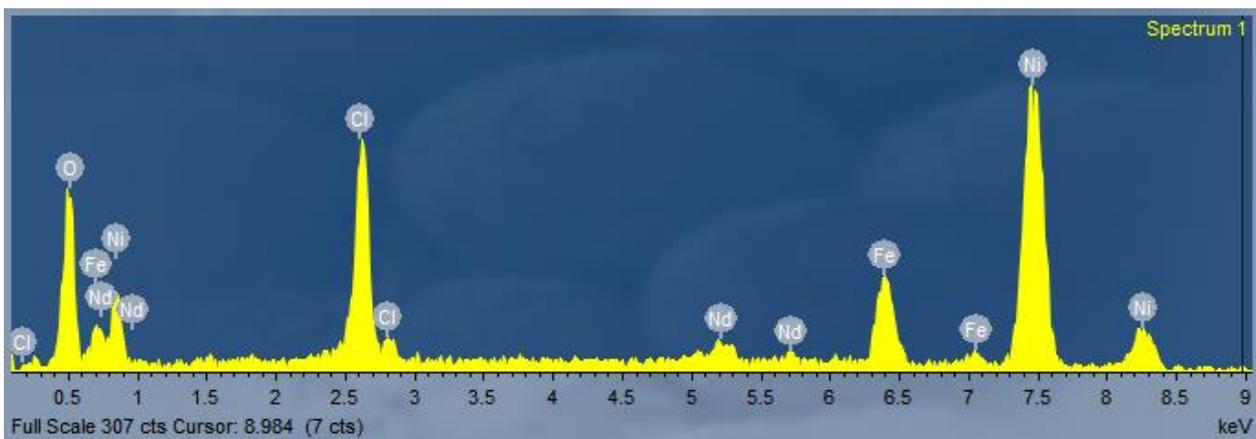


Figura 13 - Spettro EDS rivestimento di nichel del magnete

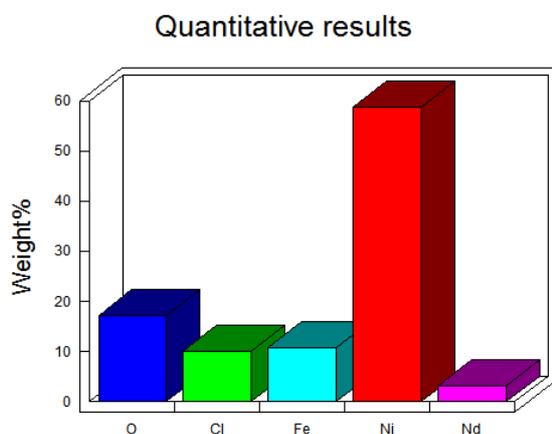


Figura 14 - Diagramma a barre concentrazioni nella seconda area selezionata

Il nichel risulta infatti presente in quantità basse ma rilevanti al fine della separazione del neodimio sotto forma di ossalato di elevate purezza.

#### **2.4 – Conclusioni e considerazioni sul primo esperimento**

Il magnete trattato con il processo idrotermale non è stato disciolto del tutto lasciando alcune parti residue. Il problema è dovuto probabilmente alla mancata rimozione dello strato superficiale di Nichel del magnete che come ha evidenziato l'analisi EDS risulta inerte nel sistema studiato. Questo ha protetto per buona parte del trattamento il magnete dalla dissoluzione durante la fase di leaching.

Il precipitato formatosi sarebbe dovuto essere precipitato di neodimio di elevata purezza, ma è stata calcolata una purezza molto bassa, del 25,3%. Secondo l'articolo in letteratura preso come riferimento [9] la presenza di impurezze di ferro e i suoi composti sono legate al pH della soluzione e quindi alla concentrazione dell'acido cloridrico. È possibile che l'acido sia stato diluito eccessivamente compromettendo la selettività del metodo di estrazione di neodimio tramite acido ossalico, ma anche il fatto di avere un reagente limitante (magnete non del tutto disciolto) potrebbe aver avuto conseguenze sulla stechiometria delle specie prodotte, ovvero sulla notevole presenza di impurezze.

## Capitolo 3 - Recupero di rame da WPCB – Approccio elettrochimico

Per il recupero di metalli da schede di circuiti elettrici è stata selezionata una scheda madre di un computer non più funzionante, che si configura come WPCB (waste printed circuit board).

Il lavoro vuole far luce sulle tipologie e sulle quantità di metallo recuperabile presente nel dispositivo e sperimentare un nuovo metodo di recupero, a bassissimo consumo energetico, atto ad estrarre i metalli d'interesse, in particolare il più abbondante, ovvero il rame, con una purezza apprezzabile.

### Fasi della lavorazione del materiale e analisi:

1. Recupero componenti passivi
2. Recupero scarti di plastica e acciaio
3. Taglio della scheda e sminuzzamento
4. Macinazione
5. Ottenimento pastiglie con polvere campione + grafite
6. Pesata anodo e catodo
7. Elettrodeposizione
8. Pesata anodo e catodo
9. Recupero deposito metallico
10. Analisi al SEM e spettrometria ICP-MS

### Strumentazione

- TRONCATRICE TR 100S Remet
- Mulino Vibrante FRITSCH Vibratory Micro Mill PULVERISETTE 0
- Pressa Idraulica Manuale SPECAC (per ottenimento pastiglia)
- GENERATORE DI TENSIONE Giussani s.r.l.

### Strumentazione Analitica

- Bilancia analitica millesimale PS 510/C/1 RADWAG (sensibilità:  $\pm 0,001$ )
- Microscopio a scansione elettronica
- Sistema EDS su SEM, analisi semi-qualitativa
- Spettrometro di Massa ICP-MS
- Calibro digitale

- PHMETRO DA BANCO XS MODELLO PH8

È stata selezionata la parte contenente la CPU, la zona RAM e vari dispositivi di gestione delle periferiche fra i componenti rilevanti come mostrato in Figura 15.

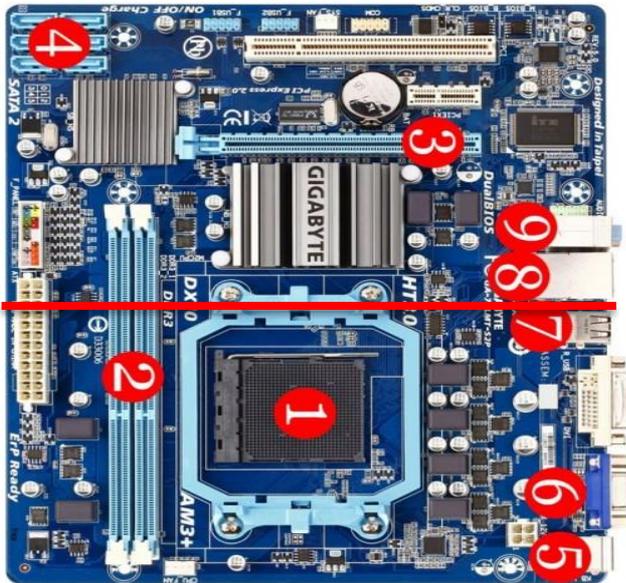


Figura 15 – I componenti numerati sotto la linea rossa (linea lungo la quale verrà sezionata la WPCB per ottenere il campione) sono 1) CPU (processor) socket; 2) RAM (memory) slots e tutti i *Back panel connectors*: 5) Keyboard and mouse PS/2 connectors; 6) Graphics (monitor) connectors; 7) USB ports; 8) Network port.

### 3.1 – Preselezione materiale e Taglio

Il taglio è stato effettuato con la Troncatrice TR 100S Remet in figura, circa a metà della lunghezza, per un totale in massa (comprese le parti poi separate) di 155 grammi.

#### TRONCATRICE TR 100S Remet



Nella prima fase è stato eseguito un recupero manuale dei componenti passivi per un totale di 29,35 grammi (18,9% in peso), di cui:

- 11 capacitori
- 15 Transistori MOSFET
- 5 induttanze *TAF200 - TRIO R30*

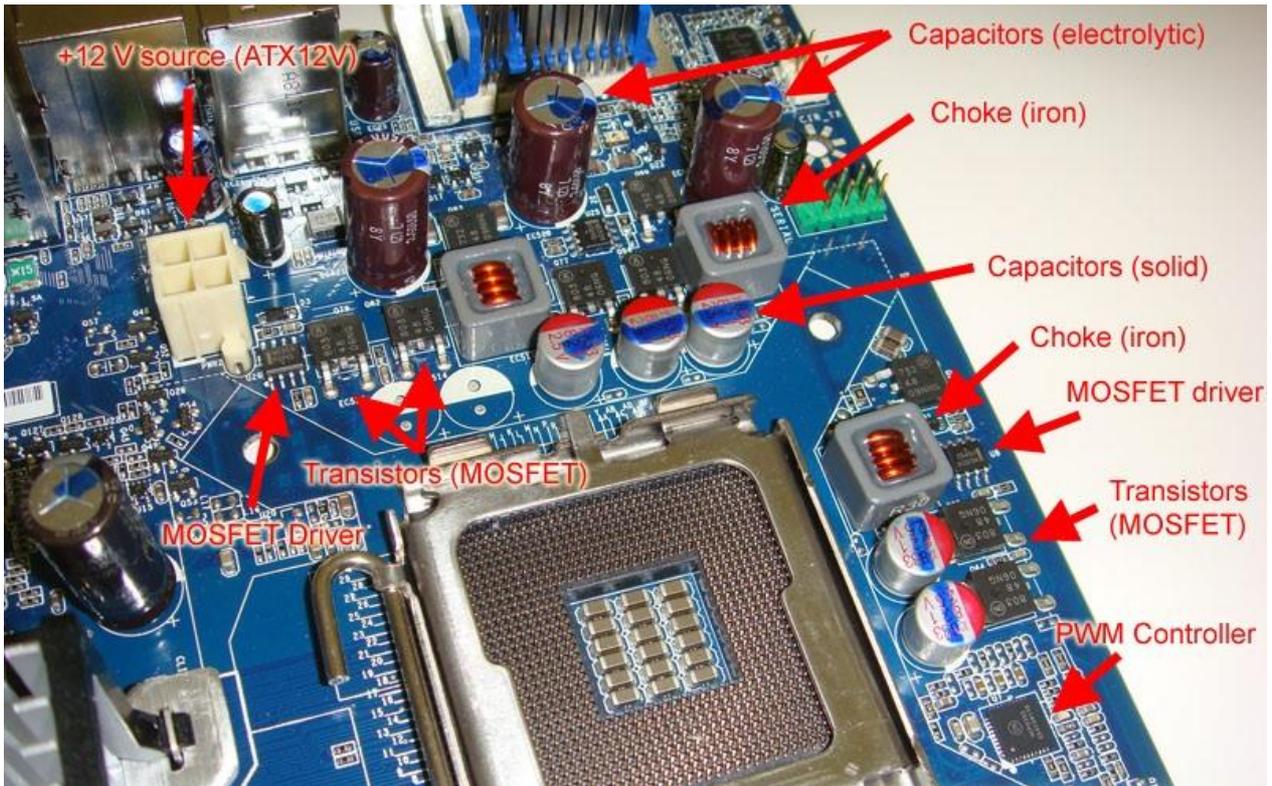


Figura 16 - Componenti passivi e materiale da scartare

La descrizione di alcuni componenti ed in particolare delle induttanze sopraccitate è stata fatta per evidenziare il fatto che una possibile preselezione dei componenti potrebbe portare al recupero diretto di cavi in rame. Le induttanze evidenziate in Figura 17 rappresentano una fonte diretta di rame: per motivi pratici tre delle cinque induttanze sono state messe da parte, insieme agli altri componenti passivi, e solo queste contengono 4 g di rame circa (le altre due sono state incluse nel materiale da macerare) sul totale dei 155 g del campione non lavorato, 2,6% del peso totale. Quindi mediamente ogni induttanza presenta un quantitativo in peso di 1,35 g.

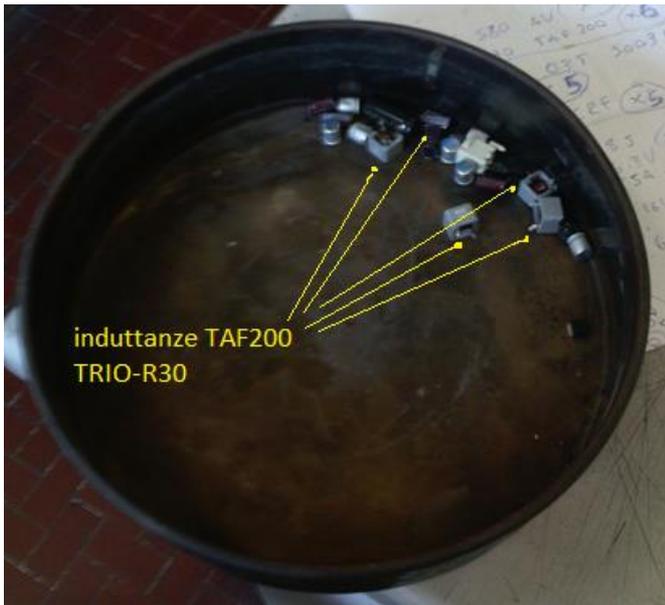


Figura 17 - Componenti estratti dal campione di scheda di circuito elettrico. Le induttanze sono state evidenziate come fonte diretta di rame: tre delle cinque induttanze sono state messe da parte insieme agli altri componenti passivi e solo queste contengono 4 g di rame circa sul totale di 155 g del campione non lavorato

Stesso discorso per le parti di protezione in PS e PE per il sostegno della RAM, 15,8 g, e le e le parti meccaniche in metallo e di smaltimento del calore come il componente sopra la CPU (vedere Figura 16) del peso di 18,7 g. Gli scarti rappresentano 34,5 grammi dei 155,2 grammi totali, ovvero il 22,2% del peso totale.

wt%	[g]	materiali
12,0	18,7	Scarti in acciaio
10,2	15,8	Scarti - mat. Plastici
2,6	4,05	Rame induttanze altri elementi
18,9	29,35	passivi
56,3	87,3	campione rimanente
100	155,2	TOT

In un impianto industriale si potrebbe evitare questa prima fase di rimozione, sia essa manuale o automatica, per semplificare il processo. In questo caso eventuali componenti che non contengono componenti metalli utili (o che potrebbero potenzialmente inquinare la materia prima) verrebbero comunque macinati insieme a rivestimenti e scarti metallici. Poiché il processo ipotizzato è un

processo selettivo, la presenza di impurezze potrebbe essere accettabile, nell'ottica di abbattere i costi di queste fasi aggiuntive di selezione (il materiale di scarto rimarrebbe insieme alla resina e ai materiali ceramici a fine lavorazione, come si vedrà in seguito). Tuttavia, per questa prima fase di macinazione (per la quale è stato utilizzato un mulino di piccole dimensioni) i materiali ancorati alla scheda madre sono stati prevalentemente separati, come descritto.

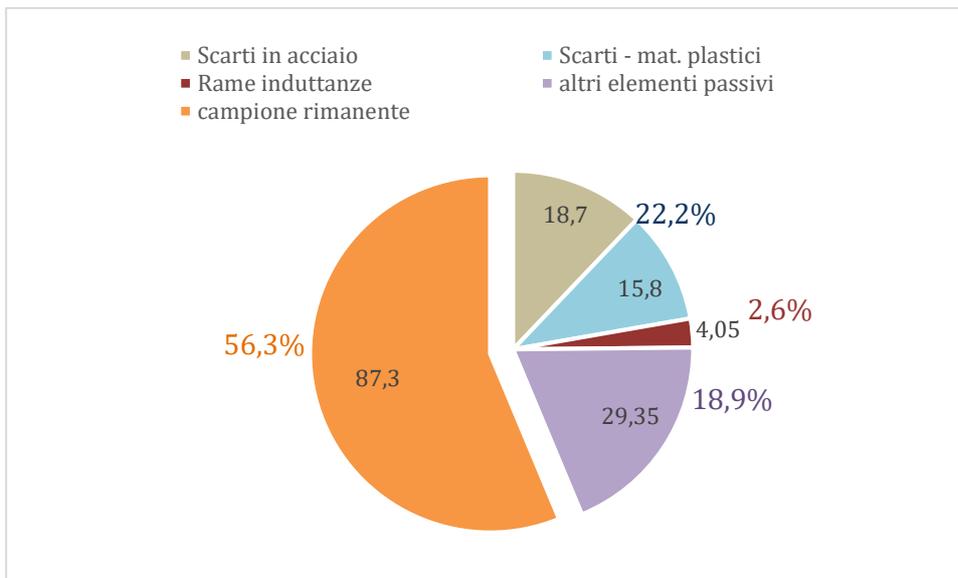


Grafico 1 – Diagramma a torta: Massa e relativa wt% dei materiali selezionati

Il materiale restante, la scheda elettronica (printed circuit board) del peso di 87,3 grammi, ovvero 56,3% del peso totale della scheda madre, rappresenta il campione da ridurre in polvere per l'esperimento di recupero del rame.

## 3.2 – Sminuzzamento e Comminuzione

Il taglio è stato eseguito con una macchina troncatrice modello TR 100S Remet ed il successivo sminuzzamento attraverso una pinza.

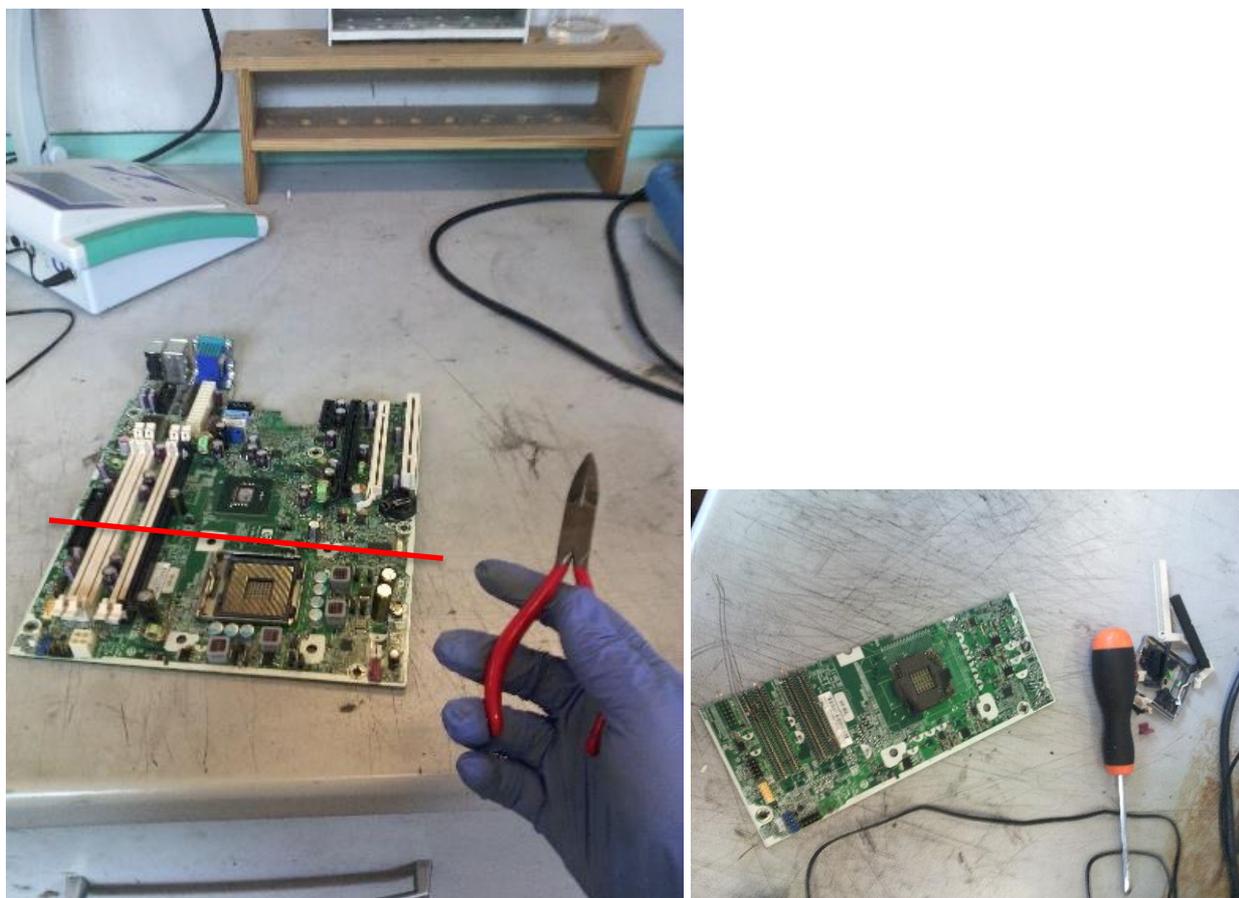


Figura 18 - Una volta eseguito il taglio e le operazioni del paragrafo precedente si è ottenuto il campione nell'immagine a destra

La fase di sminuzzamento è stata fatta manualmente (essendo una prova sperimentale), utilizzando una pinza e staccando pezzi delle dimensioni di pochi centimetri per lato. Questo per facilitare la riduzione in polvere ad opera del mulino.

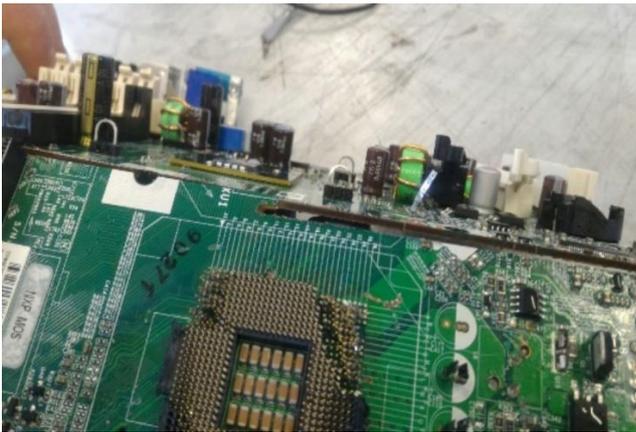


Figura 19 - Operazioni di taglio e sminuzzamento della scheda di circuito elettrico

Mulino a vibrazione (ball mill / verticale) Fritsch vibratory micro mill Pulverisette 0



Tabella 3 - Mulino a vibrazione

**Caratteristiche**

**Tecnologia:** sfera

**Orientazione:** verticale

**Materiali trattati:** polveri

## **Comminuzione e setacciatura per unità di grandezza**

- Oscillazioni della tazza di macinazione: da 3.000 a 3.600 oscillazioni / min con ampiezza di 1 - 3 mm. Ampiezza di oscillazione regolabile per un facile adattamento dell'energia di vibrazione al campione di macinazione
- Setacciatura a secco e umido: il mulino può essere convertito in un agitatore a setaccio vibrante per l'analisi quantitativa delle dimensioni dei solidi (campo di misura 32 µm - 63 µm) e sospensioni (campo di misura 20 µm - 10 mm) semplicemente inserendo i corrispondenti setacci.

### **Descrizione**

Il mulino a vibrazione è utilizzato per la per finissima comminuzione di materiali duri, fragili, umidi o campioni sensibili alla temperatura – asciutti o in sospensione come ad esempio l'omogeneizzazione di paste ed emulsioni. I fenomeni di agglomerazione sono ridotti e viene anche usato per RoHS (sostanze pericolose, in inglese *Restriction of Hazardous Substances*).

### **Principio di funzionamento: impatto ed attrito**

La macinazione fine di lotti di piccole quantità avviene attraverso impatto ed attrito causato dal mortaio che vibra per via delle forze elettromagnetiche impartite alla sua base. Il materiale da macinare trasferisce esso stesso la vibrazione alla pesante sfera in metallo duro. All'inizio della macinazione, la comminuzione delle particelle grossolane è raggiunta dall'effetto d'impatto della sfera. Dopo, le particelle fini sono comminuite per attrito e il movimento rotatorio della sfera comporta un'attenuazione delle vibrazioni. L'energia degli urti è regolabile e questo permette di adattarsi al campione che si vuole comminuire.

### **Componenti principali**

#### **Mortaio**

(camera di sostegno durante la macinazione) con guscio protettivo in alluminio resistente agli shock termici.

## Sfera

in acciaio trattato con durezza elevata, in alternativa carburo di tungsteno.

## Applicazioni

- ROHS
- Industria farmaceutica e medicina
- Analisi chimiche
- Ricerca per l'ambiente
- Biotecnologie
- Analisi forensi
- Tecnologia dei materiali



Figura 20 - Funzionamento mulino

Il mulino a vibrazione (ball mill / verticale), modello Fritsch vibratory micro mill pulverisette 0, permette di ridurre in polvere attraverso le vibrazioni indotte da una pesante sfera di acciaio. Gli ancoraggi servono a mantenere vincolato il modulo durante la forte oscillazione indotta dalla base alla sfera stessa.

La scheda sminuzzata viene via via polverizzata e la polvere fine [si vedano i marker delle immagini al microscopio per l'ordine di grandezza] corrisponde ad una eterogeneità di materiali:

contiene il polimero di cui è fatta la scheda, metalli e ceramiche (principalmente fibre di vetro) come verrà descritto durante lo studio con il microscopio SEM.



**Figura 21 – Ottenimento di polvere dal campione massivo a seguito della comminazione ad opera del mulino a vibrazione**

In questo modo è stato ottenuto un quantitativo di 18,8 g di polvere campione dagli 87,3 g di campione massivo sminuzzato (il materiale non polverizzato è stato comunque conservato).

### **3.3 – Ottenimento Pastiglie-anodo**

Le pastiglie, utilizzate successivamente come anodo durante l'esperimento di elettrodeposizione, sono state ottenute utilizzando la polvere campione ottenuta per macinazione della scheda madre. Tuttavia, tale polvere contiene un'elevata frazione di materiale plastico e quindi isolante elettricamente, per cui è stata resa conduttiva miscelandola con polvere di grafite. Per ottenere dischi da usare come elettrodi è stata utilizzata una pressa idraulica.

## **PRESSA IDRAULICA MANUALE SPECAC**



Figura 6 - Pressa idraulica e componenti

La pressa idraulica è una macchina utensile atta alla compressione di un materiale. Le presse si differenziano in base al funzionamento, per la loro meccanica e per materiale che devono lavorare. Per questo caso è stata equipaggiata con un pistone e cilindro come appoggio esterno per l'ottenimento delle pastiglie.

La pressa idraulica manuale Specac viene spesso utilizzata per la preparazione di pastiglie di KBr per la spettroscopia infrarossa (FTIR) e, per la preparazione di campioni per fluorescenza a raggi X (XRF), oltre ad altre applicazioni.

### **Descrizione**

Le presse idrauliche comprendono cilindri ad olio e sono utilizzate per varie applicazioni. La legge di Pascal è sfruttata dalle presse in quanto un fluido sottoposto ad una pressione localizzata, essa si propaga in tutte le direzioni con intensità uguale. Durante il movimento cosiddetto "di avvicinamento" l'olio è richiamato all'interno della camera principale per semplice caduta attraversando le valvole di riempimento. Quando il piano della pressa va a minori velocità per l'aumento dello sforzo, le valvole di riempimento si chiudono sotto il loro stesso perché sono poste sempre verticalmente, e il flusso dell'olio che arriva dalla pompa porta il liquido a questo punto dal pistone secondario a quello principale. Questo determina la potenza di targa della pressa che è data molto moltiplicando la superficie utile del pistone principale per la pressione massima che può essere presente al circuito idraulico della pressa.

## **Operazioni**

Le operazioni consistono nell'inserire il pistone nel cilindro contenente le polveri, posizionare l'estremità del cilindro a contatto con la parte superiore della pressa, agganciare il modulo nella pressa in modo che sia stabile e infine tirare e spingere la maniglia della pompa per aumentare gradualmente la pressione.

Quando lo stampo posto all'interno della pressa inizia a opporre resistenza alla pressione della pompa, sul manometro si osserva la crescita del carico.

Continuando ad aumentare la pressione si è ottenuto un carico di 3 tonnellate. Bastano pochi colpi per aumentare la pressione nell'olio idraulico della pressa manuale, che ha una corsa massima del pistone di 25 mm. Un anello rosso attorno al pistone mostra quando il limite è stato raggiunto.

Per rilasciare il carico di pressione, occorre ruotare la leva di rilascio della pressione in senso antiorario di un giro.

La pressione e il carico applicato contro il lavoro vengono mantenuti per il tempo necessario. È possibile osservare una leggera diminuzione della pressione applicata, poiché il materiale all'interno dello stampo si rilassa nel tempo. È possibile riportare la pressione al carico richiesto, se lo si desidera. Ruotare la maniglia della vite di comando in senso antiorario per sollevare la superficie di pressatura, aprire la protezione di sicurezza anteriore e rimuovere il lavoro dall'interno.

## **Componenti principali**

-Pressa idraulica manuale (per pellet FTIR + XRF) fino a 25 tonnellate

- struttura in Ghisa FGL 250

-manometro

Scala in tonnellate e un valore di controllo della pressione regolabile consente il carico riproducibile per applicazioni ripetitive.

## **Applicazioni**

Produzione pastiglie per XRF, pastiglie di KBr, altre preparazione per campioni di spettroscopia.

Sono stati prodotti due lotti da 5 pastiglie cadauno, descritti dalla seguente tabella:

lotto	n.	massa polvere campione	massa grafite in polvere
I	1	1,00	1,00
	2	1,00	1,00
	3	1,45	1,55
	4	1,50	1,50
	5	1,51	1,49
II	1	1,00	0,50
	2	1,50	0,50
	3	1,00	1,00
	4	1,50	0,50
	5	1,50	0,50

Tabella 4 - Quantitativo di campione e grafite per pastiglia

Nel secondo lotto è stato ridotto il quantitativo di grafite, che essendo una polvere fine ha un volume massico maggiore della polvere di campione.



Figura 22 - Pastiglie campione

## 3.4 – Quantità di metallo presente nella polvere campione

La determinazione del tipo e della percentuale in peso dei metalli d'interesse, come per il caso del neodimio per il magnete (Capitolo 2 – Recupero di ossalato di neodimio da componenti di hard disk è un elemento importante dell'esperimento esposto di seguito. Una volta ottenuto il dato sulla percentuale di rame presente nelle pastiglie-campioni è possibile valutare la resa d'estrazione e alcune considerazioni d'ingegneria economica del metodo proposto.

### 3.4.1 – Spettrometria di massa per determinare il contenuto di rame per i successivi test

Lo strumento utilizzato per determinare il contenuto di rame è lo spettrometro di massa ICP-MS. Per valutare il quantitativo di risorsa presente nel campione e utilizzare questo valore come riferimento per le prove di elettrodeposizione abbiamo eseguito un leaching di 1,5 g di polvere del campione in acqua regia (in rapporto 3:1 acido cloridrico e acido nitrico) altamente concentrata, 13 M. Una volta filtrato il residuo polimerico e ceramico (circa 1 g), la soluzione è stata diluita portandola ad 1 litro all'interno di un matraccio.

Successivamente è stato inserito un elemento marker (ad esempio NaCl) in quantità nota per determinare attraverso spettrometria MS (necessarie successive diluizioni) il contenuto di rame e altri metalli preziosi contenuti nella soluzione stessa, Figura 23.



Figura 23 - Diluizione per analisi elementi presenti nella polvere campione

I residui per una quantità in massa di 0,988 g sono il materiale rimanente, ovvero la resina della quale

sono fatte le schede di circuito elettrico e alcune sue parti ceramiche o fibre di vetro.

La Tabella 6 presenta i risultati dell'analisi. Il quantitativo di sodio presente in soluzione è evidenziato in giallo e confrontato con la massa del marker di riferimento (sodio da NaCl disciolto) del valore di 0,59 g (per 1,5g di sale introdotto) calcolato attraverso un foglio di calcolo Excel per lo studio delle reazioni chimiche:

	REAGENTE1	REAGENTE2	REAGENTE3		PRODOTTO1	PRODOTTO2	PRODOTTO3	volume	[unità di misura]
SPECIE	<b>NaCl</b>	+	+	---->	<b>Cl-</b>	+	<b>Na+</b>		
massa	1,500				0,910	<b>0,590</b>			[g]
moli	2,567E-02				2,567E-02	2,567E-02		1,000	[mol]
ppb						<b>590092</b>			[µg/L]
masse molecolari /atomiche	MM1: 58,44	MM2:	MM3:		P1: 35,45	P2: 22,99	P3:		[g/mol]
elementi	MA - massa atomica								[g/mol]
<b>Cl</b>	35,45								[g/mol]
<b>Na</b>	22,99								[g/mol]
									[g/mol]

Tabella 5 - Calcoli sulla reazione di dissoluzione NaCl in 1 litro di acqua

No	Time	Sample Type	Label	23Na (KED) [ppb]	63Cu (KED) [ppb]	107Ag (KED) [ppb]	146Nd (KED) [ppb]	197Au (KED) [ppb]
11	7/14/2018 12:55:24 AM	UNKNOWN	Cu inc 1:100	<b>3794,108873</b>	2810,327529	4,104464009	1,137233995	9,718508
14	7/14/2018 1:00:29 AM	UNKNOWN	Cu inc tq	<b>631962,1122</b>	313723,9964	564,529875	11,45631689	168,4728

Tabella 6 - Risultati spettrometria ICP-MS per le polveri di scheda madre: il quantitativo di rame è evidenziato in rosa, mentre il quantitativo di argento è evidenziato in grigio scuro

Il rame in soluzione risulta essere **0,293g**. Il valore è stato determinato in Tabella 6 dove, attraverso l'analisi spettroscopica, soluzione No. 11 - soluzione diluita (1:100) e No. 14 -soluzione non diluita (1:1) di Tabella 6, vengono calcolati i fattori di correzione utilizzando il software Excel (Tabella 5). Il fattore di correzione in seguito all'uso del sodio come standard interno è 1,071 nel caso della

soluzione non diluita e 0,643 nel caso della soluzione diluita 100 volte ed è stato impiegato per determinare la quantità in peso di rame presente in 1,5 g campione.

	Na marker
ppb 100x	379411
ppb tq	631962
teoria	590092
grammi	0,590
fattore 100x	0,64
fattore tq	1,07

Tabella 5 - Calcolo dei fattori di correzione per valori analitici della soluzione diluita 1:100 e per quelli della soluzione tal quale

	Na	Cu	Ag
ppb 100x	379411	281000	410,4
ppb tq	631962	313723	564,5
teoria	590092		
fattore 100x	0,643	0,643	0,643
fattore tq	1,071	1,071	1,071
grammi	0,590		
grammi 100x		0,437	0,000638
grammi tq		<b>0,293</b>	<b>0,000527</b>

Tabella 6 – Utilizzo dei fattori di correzione per determinare il quantitativo in peso di rame e argento in soluzione

Il precedente ragionamento è stato fatto ancora per calcolare il quantitativo di argento presente all'interno della polvere campione disciolta, che risulta essere circa **0,0005 g**.

La quantità di oro presente non è stata considerata in quanto, i valori ottenuti dalle analisi risultano troppo bassi inoltre, considerando prima le opportune correzioni per la diluizione in modo da poter confrontare i due valori, il valore rivelato per la soluzione tal quale è circa 6 volte più piccolo del valore relativo alla soluzione diluita.

È possibile a seguito di queste analisi fare alcune considerazioni sulla percentuale di rame presente

leaching su campione	g misurati	g tot campione	g misur/g tot	g tot/materiale trattato	g materiale trattato	wt%
rame	0,293	1,5	0,195	17,1	87,3	19,5%
materiale residuo ceramico e polimerico	0,988	1,5	0,659	57,5	87,3	65,9%
metalli e altre specie in soluzione				12,7	87,3	14,6%
materiale totale					87,3	100,0%

**Tabella 7 - Valutazione sul rame in soluzione e scarti**

rispetto al totale di campione dissolto in acido, Tabella 7. Inoltre, è possibile descrivere più nel dettaglio il profilo precedentemente proposto delle percentuali dei vari materiali presenti nella scheda madre, Tabella 7 e Figura 25.

wt%	[g]	materiali
12,0	18,7	scarti metallici da identificare
10,2	15,8	scarti - mat. plastici
2,6	4,05	rame induttanze
11,0	17,0526	rame
0,02	0,033	argento
18,9	29,35	altri elementi passivi
37,1	57,5016	materiali ceramici+polimerici (non disciolti)
8,2	12,7128	metalli e altre specie solubili in acido (in soluzione)
100,0	155,2	Tot

**Tabella 7 – Percentuali dei materiali costituenti la scheda madre**

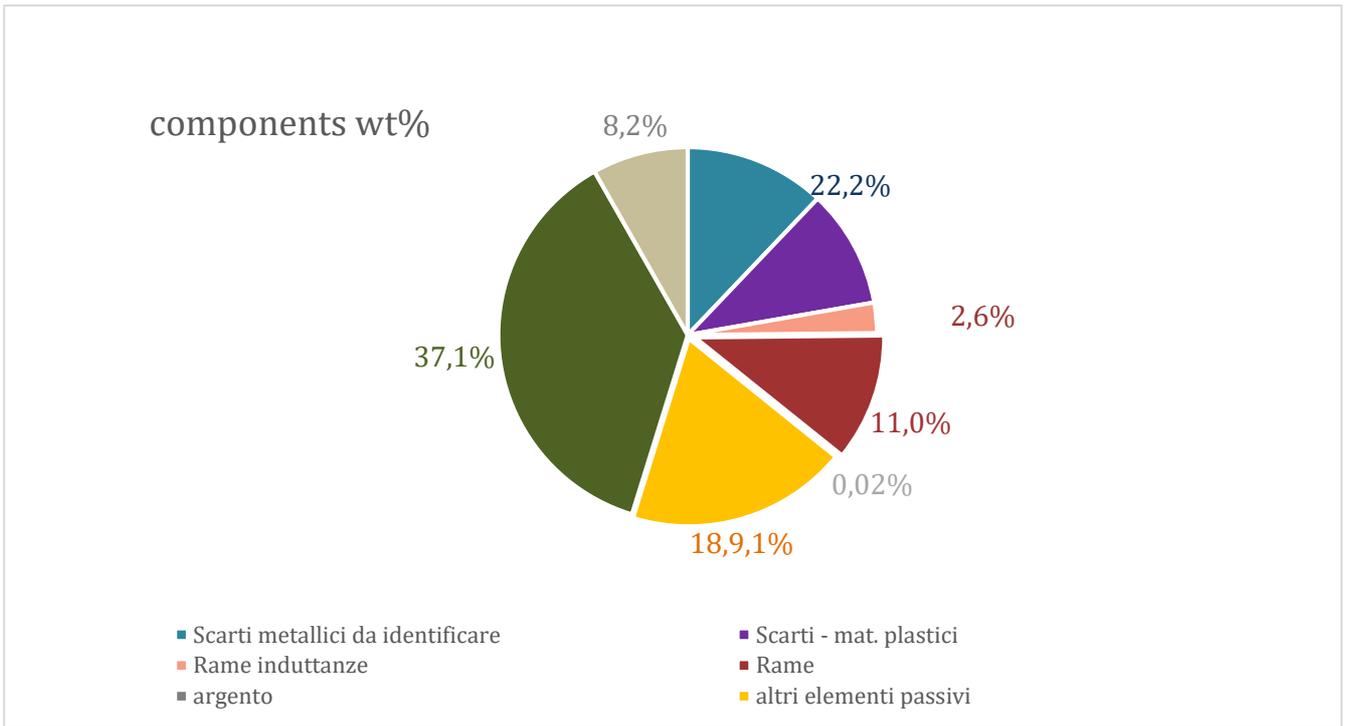


Figura 24 - Percentuali in peso dei materiali presenti nella scheda madre

### 3.5 – Elettrodeposizione

L'apparato descritto precedentemente è semplice e prevede l'uso del campione-pastiglia come anodo e il di un supporto metallico, sul quale si vuole depositare il rame, come catodo. I due elettrodi sono immersi nella soluzione elettrolitica e quindi una volta chiuso il circuito può essere attivato il generatore di tensione. La tensione è stata impostata tra 1,2 V e 2,1 V, generando una corrente tra 0,01A e 0,02 A nella soluzione, per i casi descritti nei prossimi capitoli.

L'esperimento è stato ripetuto variando diverse caratteristiche fra le quali il tipo di soluzione elettrolitica e l'utilizzo di diversi metalli catodici.



Figura 25 - Apparato per l'elettrodeposizione

L'apparato per l'elettrodeposizione consiste in un circuito composto da

- Generatore di tensione Giussani s.r.l. (sensibilità: 0,1V – 0,01A)
- Pinza polo positivo
- Pinza polo negativo
- Soluzione elettrolitica

### 3.5.1 – Utilizzo catodo in rame e NaCl come elettrolita

È stato utilizzato un blocchetto di rame puro come catodo e supporto per la deposizione.

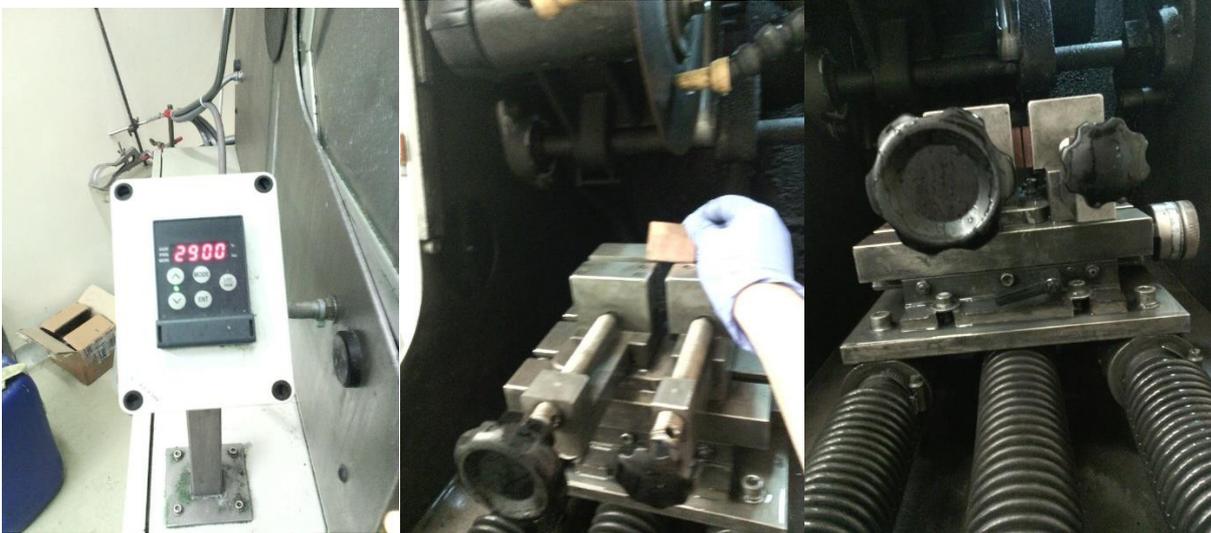


Figura 26 - Taglio blocchetti di rame per utilizzo catodico

Una volta ottenuto il blocchetto da pinzare al catodo, le superfici dello stesso sono state lucidate utilizzando carte abrasive progressivamente di grana sempre più fine: 800 (22  $\mu\text{m}$ ), 1200 (15  $\mu\text{m}$ ), 2500 (8  $\mu\text{m}$ ), ed infine 4000 (5  $\mu\text{m}$ ).

#### Lappatrice Meccatech 234



Una colla cianoacrilica è stata utilizzata per coprire le facce sulle quali si voleva evitare la deposizione.

Si è provato ad utilizzare una soluzione 1M di NaCl. L' esperimento è stato condotto a 2,1 V di tensione e 0,01 A di corrente per un tempo di 6 ore.

Le foto successive descrivono le fasi di produzione di un precipitato color arancio in soluzione:

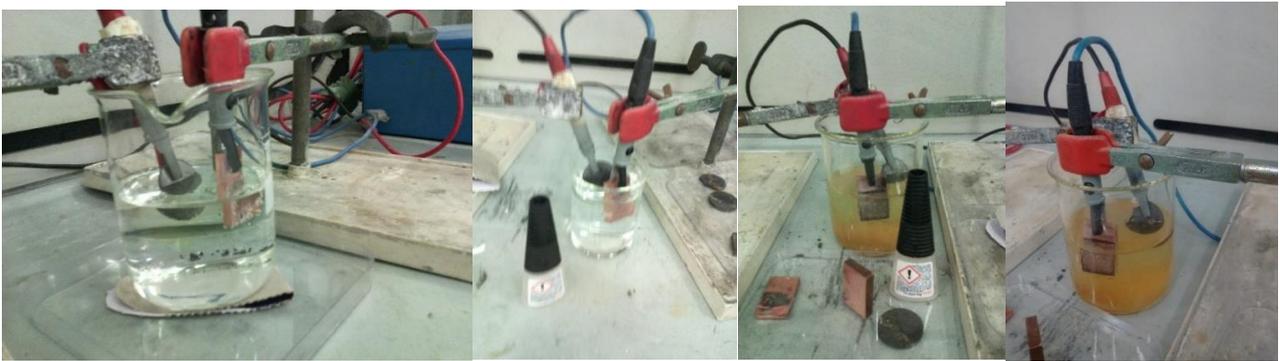


Figura 7 - Fasi dell'esperimento con NaCl come elettrolita

## Risultati

La deposizione non avviene a queste condizioni, ma il processo ha generato un'elettrolisi infatti la reazione elettrochimica ha prodotto 0,098 g di un composto arancione che si è depositato al fondo del becker contenente la soluzione. Il sale così ottenuto è stato filtrato e successivamente pesato. Una seconda prova è stata fatta a queste condizioni per un'ulteriore verifica: 0,113 g di questo sale è nuovamente prodotto (composto rossiccio).

Le analisi al SEM descrivono cloruri misti di metalli quali Al, Fe e Sn oltre che sodio.

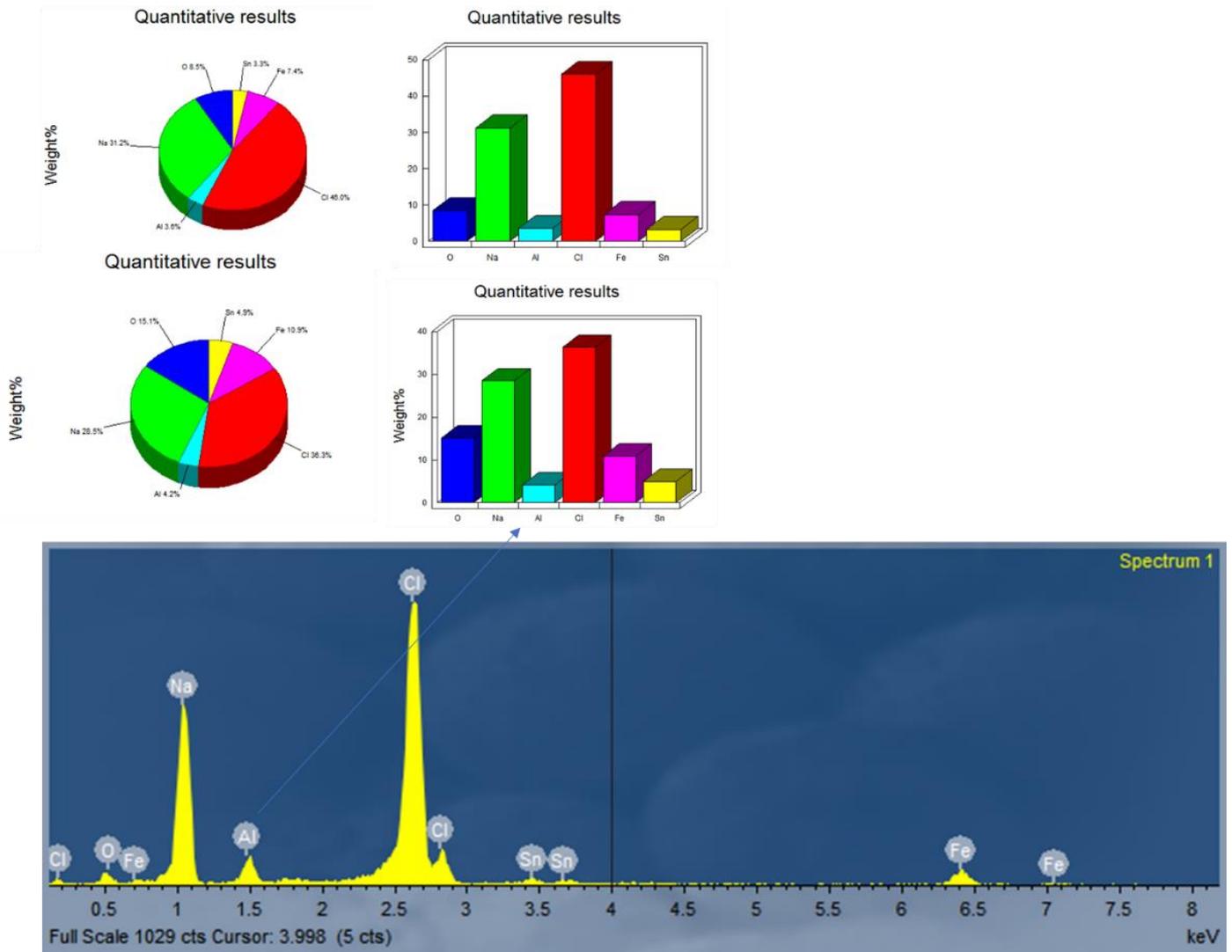


Figura 27 - Risultati elettrolisi

### 3.5.2 – Utilizzo catodo in rame e sali di rame come elettrolita

L'esperimento con NaCl non ha portato all'elettrodeposizione del rame. È stato replicato l'esperimento con utilizzando cloruro rameoso,  $\text{CuCl}_2$ , in modo da avere una concentrazione 0,5 molare di ioni di rame in una soluzione blu acceso. Il generatore di corrente è stato impostato in modo da avere 1,2 V e una corrente nel circuito di 0,1 A. Dopo 4 ore e 30 minuti è stata estratto lo strato di rame formatosi, questo materiale infatti è stato separato dal catodo e pesato: la massa risulta 0,191 g/1 g campione nella pastiglia.

## Risultati

La deposizione in questo caso avviene ed ha prodotto circa 0,191 g di rame. Analisi SEM mostrano la presenza di rame, con cloro come unica impurezza presente, come rivelato dallo strumento EDS.

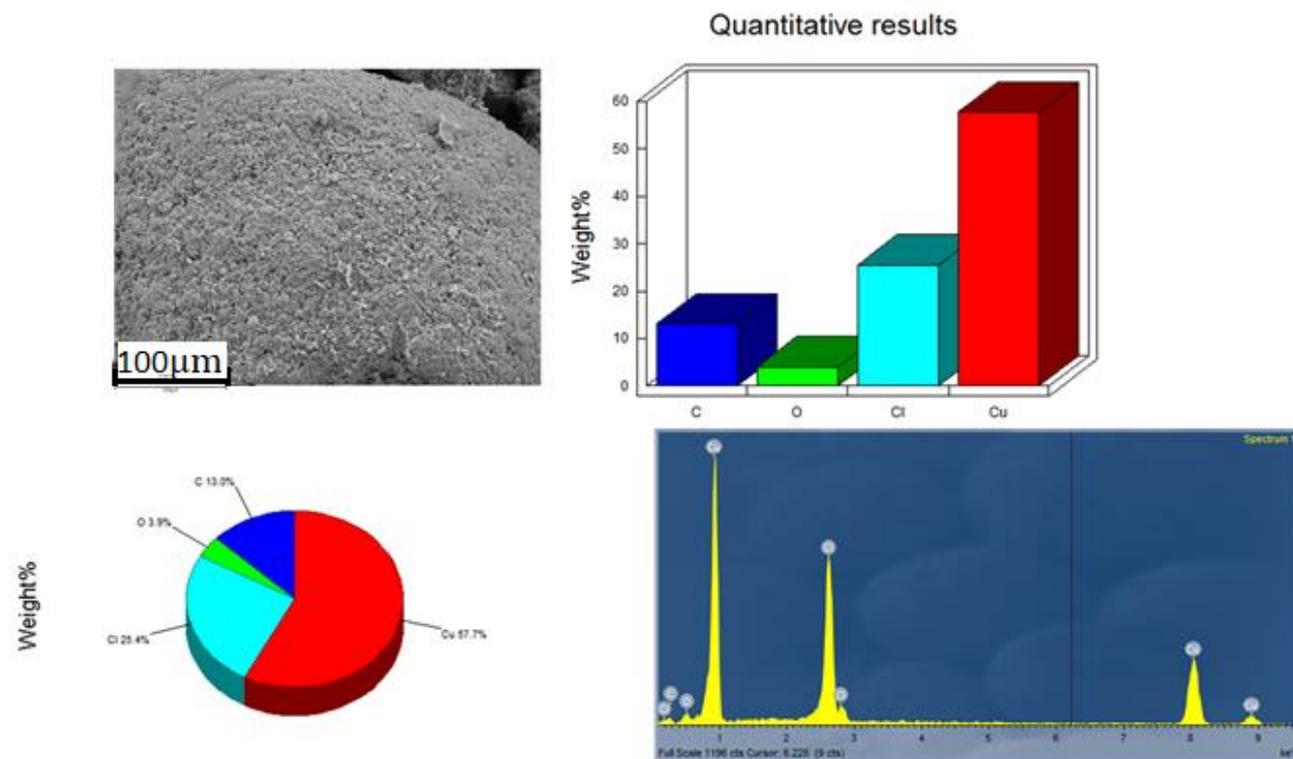


Figura 28 - Risultati SEM e EDS con elettrolita ai sali di rame

Si ipotizza che il cloro derivi dal deposito di sale contenente cloro, ipotesi legata alla mancata sciacquatura in acqua distillata, inoltre occorre verificare che la concentrazione di rame nella soluzione elettrolitica rimanga invariata. Se ha seguito di verifiche questa ipotesi fosse verificata, la resa del recupero sarebbe 0,191 g di rame raccolto/ 0,195 g di rame totale (per 1 g di polvere campione), quindi una resa del **97,9%**.

Anche una zona contenente rame puro al 100% è stata rivelata, ma corrisponde a pochi trucioli di rame erroneamente generati dall'azione di taglio imposta sul catodo stesso di rame puro, azione eseguita per grattare via il deposito metallico.

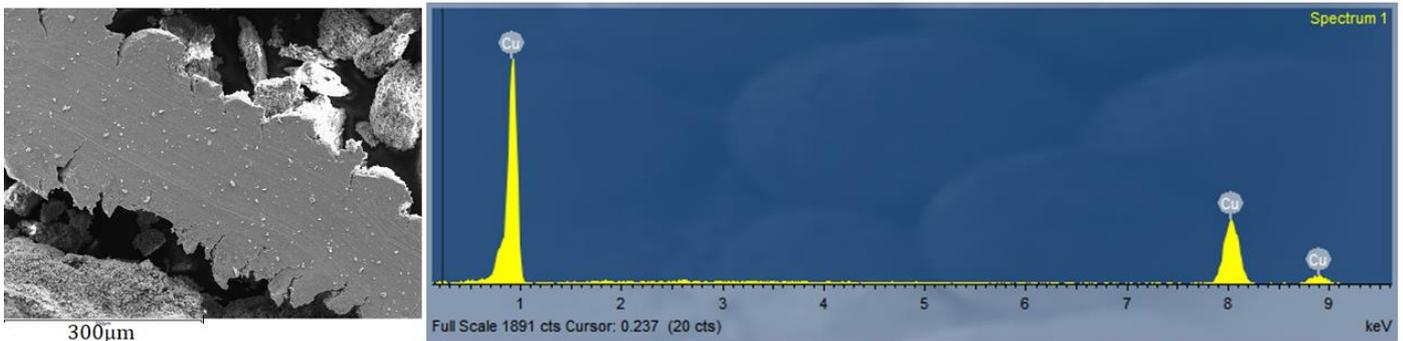


Figura 29 - Truciolo di rame insieme al deposito

### 3.5.3 – Utilizzo catodo in rame ed elettrolita commerciale per il rame

L'esperimento è stato eseguito cambiando di nuovo soluzione elettrolitica per deposizioni su rame, ovvero utilizzando una soluzione commerciale a base di acido fosforico e acido solforico, denominata Electrolyte D2.

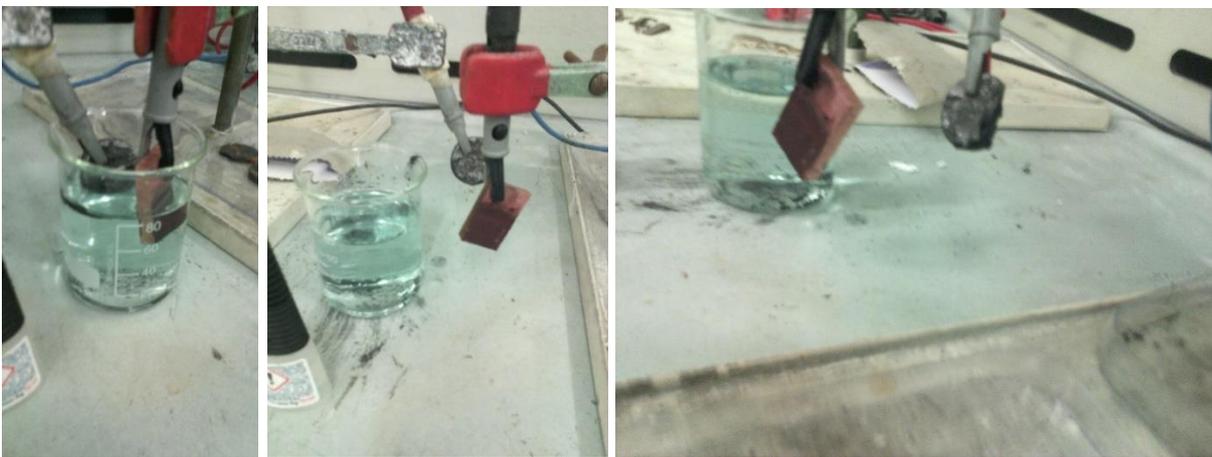


Figura 30 - Fasi dell'esperimento con elettrolita acido

## Risultati

La deposizione in questo caso avviene ed ha prodotto circa 0,1 g di rame/ 1g di polvere campione. La resa vale circa **51,3%** di rame estratto. Analisi SEM mostrano la presenza di rame, con fosforo come unica impurezza, così come rivelato dallo strumento EDS.

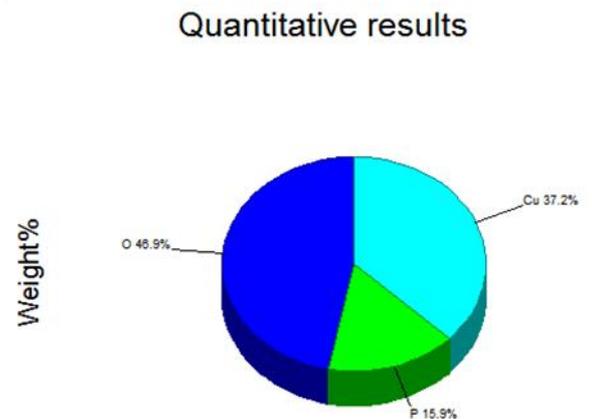
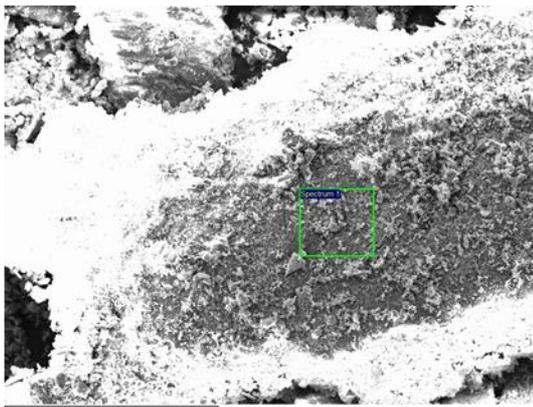
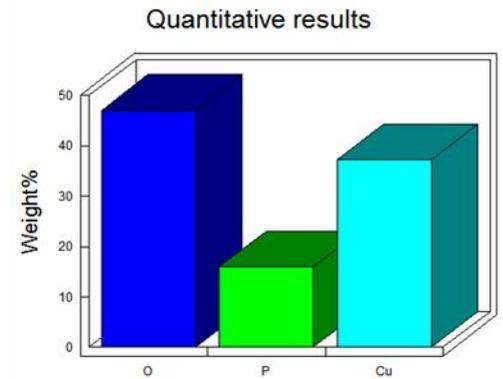
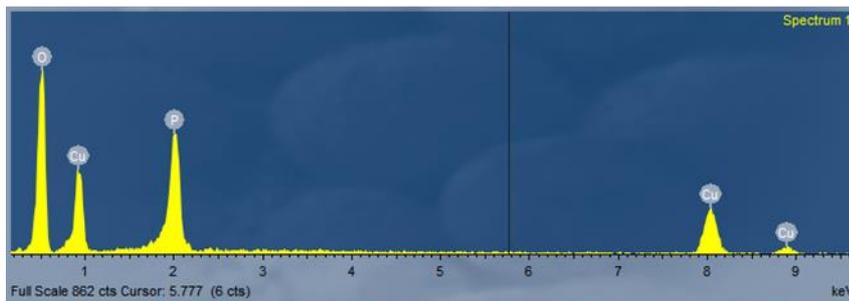


Figura 8 - Risultati EDS deposito di rame da elettrodeposizione con elettrolita acido commerciale

Il fosforo può derivare sia dal processo di deposizione stesso sia dalla mancata sciacquatura in acqua distillata.

### 3.5.4 – Elettrodeposizione con catodo in acciaio e soluzione elettrolitica Pirani

Per la soluzione elettrolitica è stata utilizzata una soluzione Pirani, ovvero acido solforico 1 M e perossido di idrogeno in rapporto 3:1. In questo caso è stato utilizzato un catodo di acciaio inossidabile, per evitare di confondere il rame depositato con il rame del supporto. Per verificare la

fattibilità del processo e preparare un dimostratore, si è deciso di utilizzare un materiale non espressamente concepito come anodo, ma un semplice cucchiaino di acciaio inossidabile.



Figura 31 - Soluzione elettrolitica

Una volta sistemato l'apparato, anodo (la pastiglia campione) e catodo (il cucchiaino in acciaio inox del peso medio di 44,7 g) sono stati immersi nella soluzione elettrolitica in modo che la superficie bagnata fosse simile per catodo e anodo. La tensione è stata impostata a **1.2 V**, generando una corrente di **0.1 A**.



Figura 9 - Particolare reazione dovuta alla produzione di prodotto gassoso agli elettrodi

Si è osservata la produzione di bolle al catodo, segno che sono avvenute la reazione di riduzione degli ioni di rame e le reazioni secondarie che producono ossigeno allo stato gassoso.

## Risultati

		tensione [V]	corrente [A]	massa prima [g]	massa dopo [g]	variazione di massa [g]
1°	pastiglia 1 (catodo)	1,2	0,1-0,2	1,986	/	0,011 6 h 53 min
	cucchiaio inox (anodo)	1,2	0,1-0,2	44,712	44,723	
	time1:			10:20	17:13	
2°	pastiglia 2	1,2	0,1	1,973	/	0,004 3 h 28 min
	cucchiaio inox (anodo)	1,2	0,1	44,825	44,829	
	time3:			11:02	16:30	
3°	pastiglia 3 (catodo)	1,8	0,1	2,981	/	#VALORE! 0,010 4 h 30 min
	cucchiaio inox (anodo)	1,8	0,1	44,825	44,835	
	time4:			12:10	16:40	
4°	pastiglia 4 (catodo)	3,0	0,2	2,980	3,093	0,113 0,006 5 h 53 min
	cucchiaio inox (anodo)	3,0	0,2	44,054	44,060	
	time2:			11:20	17:13	
5°	pastiglia 5 (catodo)	1,2	0,1	1,498	/	#VALORE! 0,014 4 h 17 min
	cucchiaio inox (anodo)	1,2	0,1	44,817	44,831	
	time4:			10:53	15:10	
6°	pastiglia 6 (catodo)	1,2	0,1-0,2	1,971	/	#VALORE! 0,094 4 h 30 min
	cucchiaio inox (anodo)	1,2	0,1-0,2	44,881	44,975	
	time4:			11:10	16:40	

Tabella 2 – Risultati dell'elettrodeposizione

La prima prova è risultata una deposizione di rame molto puro: colore e lucentezza tipiche del metallo si potevano riscontrare sulla superficie dell'acciaio inox. La quantità di deposito di rame risulta modesta: **0,011 g.**

Sono stati prelevati campioni per l'analisi al microscopio SEM sia dalla pastiglia esausta a seguito della prova ([Campione B](#)), sia del deposito metallico ([Campione D](#)).

Le prove successive hanno generato altre quantità modeste di materiale metallico meno puro della prima deposizione con colore più scuro e opaco.

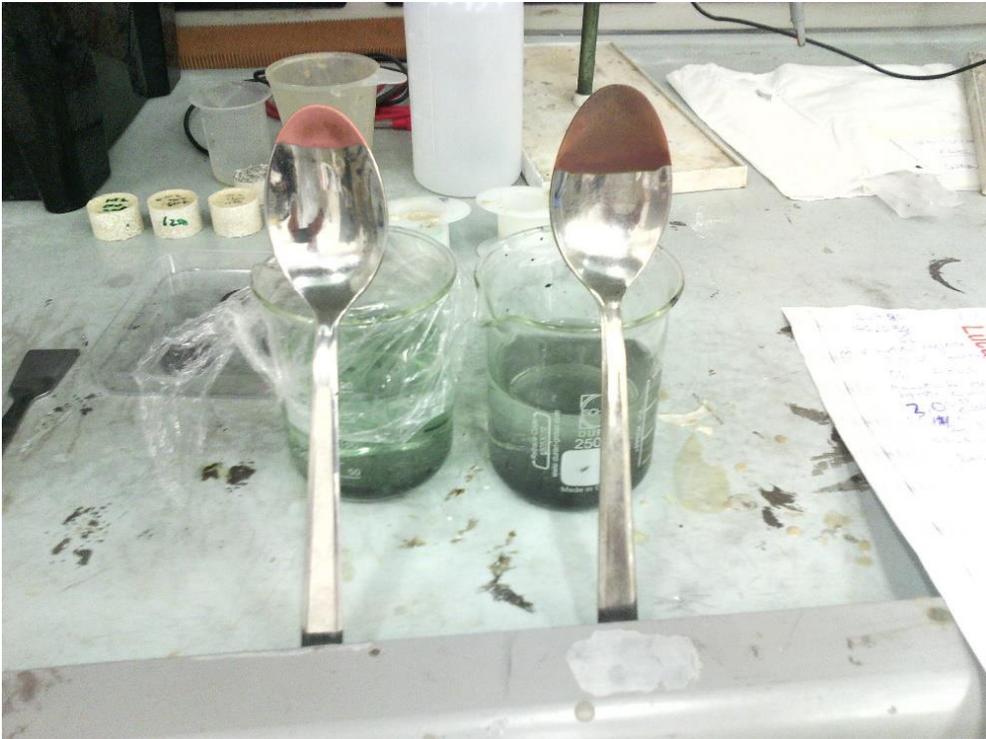


Figura 10 - Confronto deposito metallico prima prova con quello della seconda e successive

Nelle prove successive, sono state utilizzate sempre le pastiglie del lotto I ma questa volta di spessore maggiore (3,0 g ciascuna) e come tensione 1,2 V e 3,0 V (corrente 0,2A) rispettivamente.

Il deposito risultava più scuro e ruvido rispetto al metallo della prima prova. Sono stati prelevati campioni per l'analisi al microscopio elettronico del deposito metallico ([Campione C](#))

Sono stati raccolti campioni da analizzare anche dalla fase liquida dopo la prova.

Pirani 1 verdina azzurro acquarello con residui e parti pastiglia sfaldate (prelevati 6 ml)

Pirani 2 trasparente pochi residui (5 ml)

Le prove sono state condotte per un tempo di circa 5-6 ore.



Figura 11 - Pastiglie esauste a seguito dell'esperimento



Figura 32 - Deposito della prima prova a sinistra e della terza prova a destra

I campioni da analizzare al microscopio elettronico a scansione sono stati preparati in questo modo:

Campione A:

polvere di scheda di circuito elettrico, resa conduttiva tramite metallizzazione con cromo.

Campione B:

polvere dell'anodo-pastiglia esausta (già conduttiva per la presenza grafite)

Due aree del porta-provino SEM sono state utilizzate: area-1, area laterale più ampia, polvere dell'anodo della 1a prova; area-2, area meno ampia contenente polvere dell'anodo della carica n.2

Campione C:

metallo depositato al catodo nella prima prova. In particolare, il materiale ai bordi del Porta-campione è il metallo depositato al catodo che sembrava più puro e lucente, mentre una parte del rivestimento (macchia al centro del cucchiaio) rappresenta una patina centrale più opaca ed è stata attaccata alla parte più interna del porta-campione per differenziarla durante le analisi.

Campione D:

metallo depositato al catodo nella seconda prova. Due aree del porta-provino SEM sono state utilizzate: area-1, area meno ampia, metallo opaco (+altre impurezze) depositato al catodo, materiale rossastro più omogeneamente distribuito; area-2, area laterale più ampia contenente parte del rivestimento nella punta del cucchiaio-catodo: colore più giallastro rispetto al resto del deposito, separato per analizzarlo separatamente.

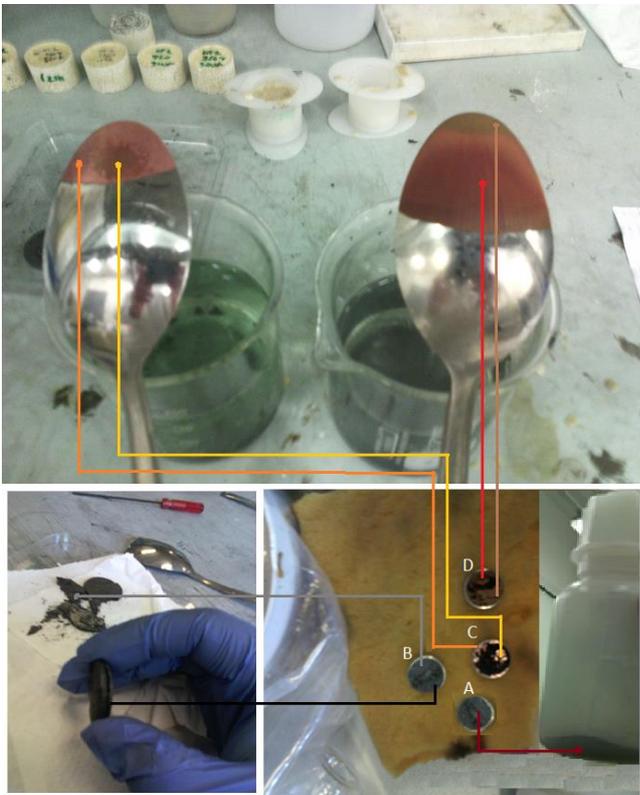
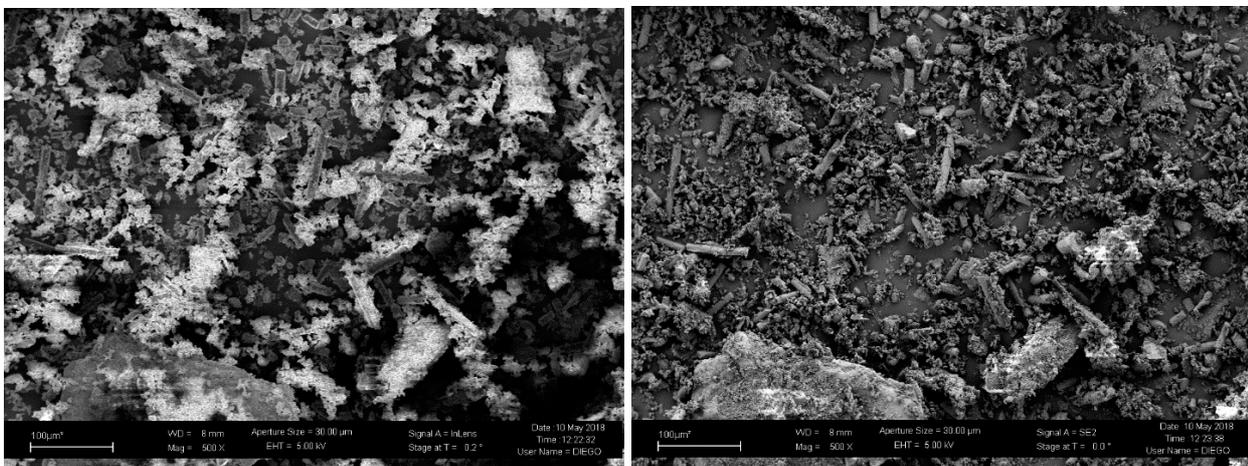


Figura 12 - Posizionamento campioni per le analisi al microscopio a scansione elettronica

Questo è molto utile soprattutto per la polvere in quanto è possibile discriminare porzioni dei vari elementi della scheda macinati e dispersi che componevano i componenti dello stesso e presentano ognuno determinate concentrazioni degli elementi chimici. Ad esempio, fibre di vetro del diametro di poche decine di micron come si può notare nelle prossime immagini SEM.

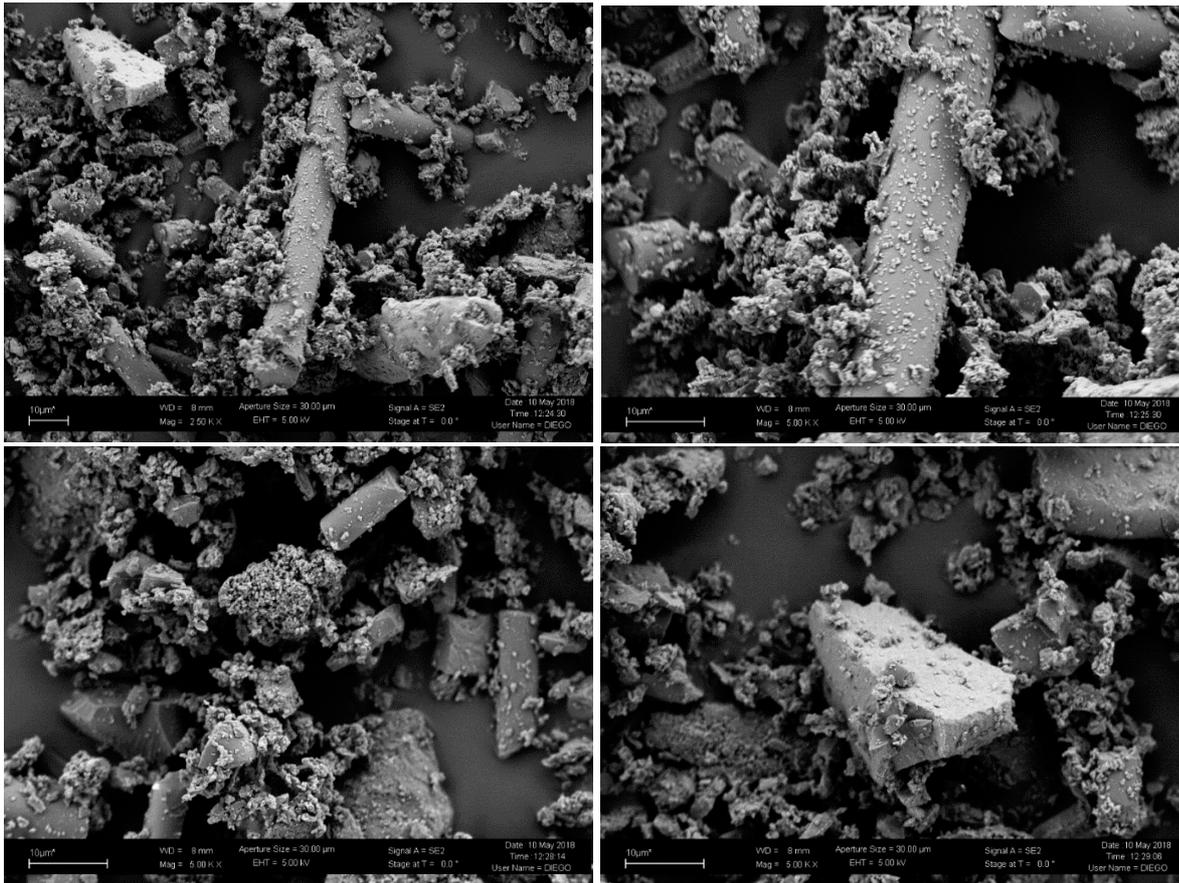
### Campione A – Polvere di scheda di circuito elettrico

Per il campione di circuito elettrico macinato è stata fatta una mappa EDS a 565x con energia degli elettroni pari a 20 kV.



**Figura 33 - Immagine SEM ad ingrandimento 500x. A sinistra a immagine in modalità elettroni backscattering, a destra in modalità elettroni secondari**

Le Immagini seguenti sono state rilevate in modalità elettroni secondari a diversi ingrandimenti: primo in alto a 2500X mostra la presenza di fibre ed una distribuzione eterogenea di materiali, la seconda in alto a sinistra presenta lo stesso oggetto a 5000X; la terza in basso a destra evidenzia a 5000X aggregati con struttura a "cavolfiore"; la quarta in basso a destra mostra a 5000X di ingrandimento un blocchetto di materiale da identificare:



**Figura 34 - Immagini modalità elettroni secondari a diversi ingrandimenti: primo in alto a 2500X mostra la presenza di fibre ed una distribuzione eterogenea di materiali, la seconda in alto a sinistra presenta lo stesso oggetto a 5000X; la terza in basso a destra evidenzia a 5000X aggregati con struttura a "cavolfiore"; la quarta in basso a destra mostra a 5000X di ingrandimento un blocchetto di materiale da identificare**

Come dimostrato dalle successive analisi le fibre rinvenute sono fibre di vetro (Si e Ca sono stati rivelati su questi particolari), mentre il blocchetto è una scaglia di alluminio.

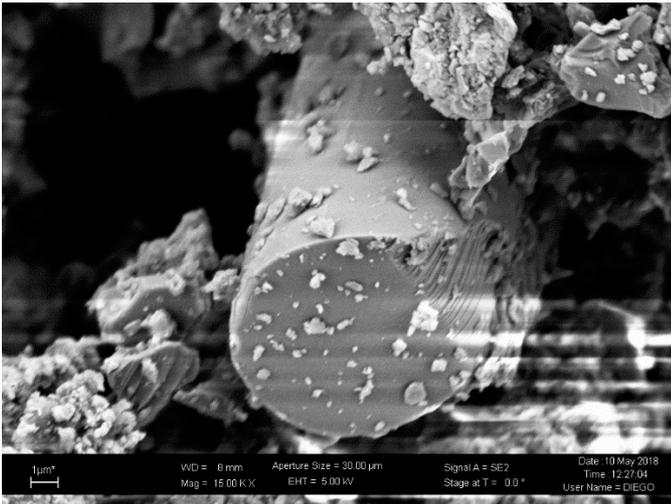


Figura 35 - Particolare della fibra di vetro rinvenuta nella polvere campione

La somma degli spettri fornisce una descrizione generale di cosa si trova in termini di elementi e abbondanza relativa macinando una scheda di circuito elettrico.

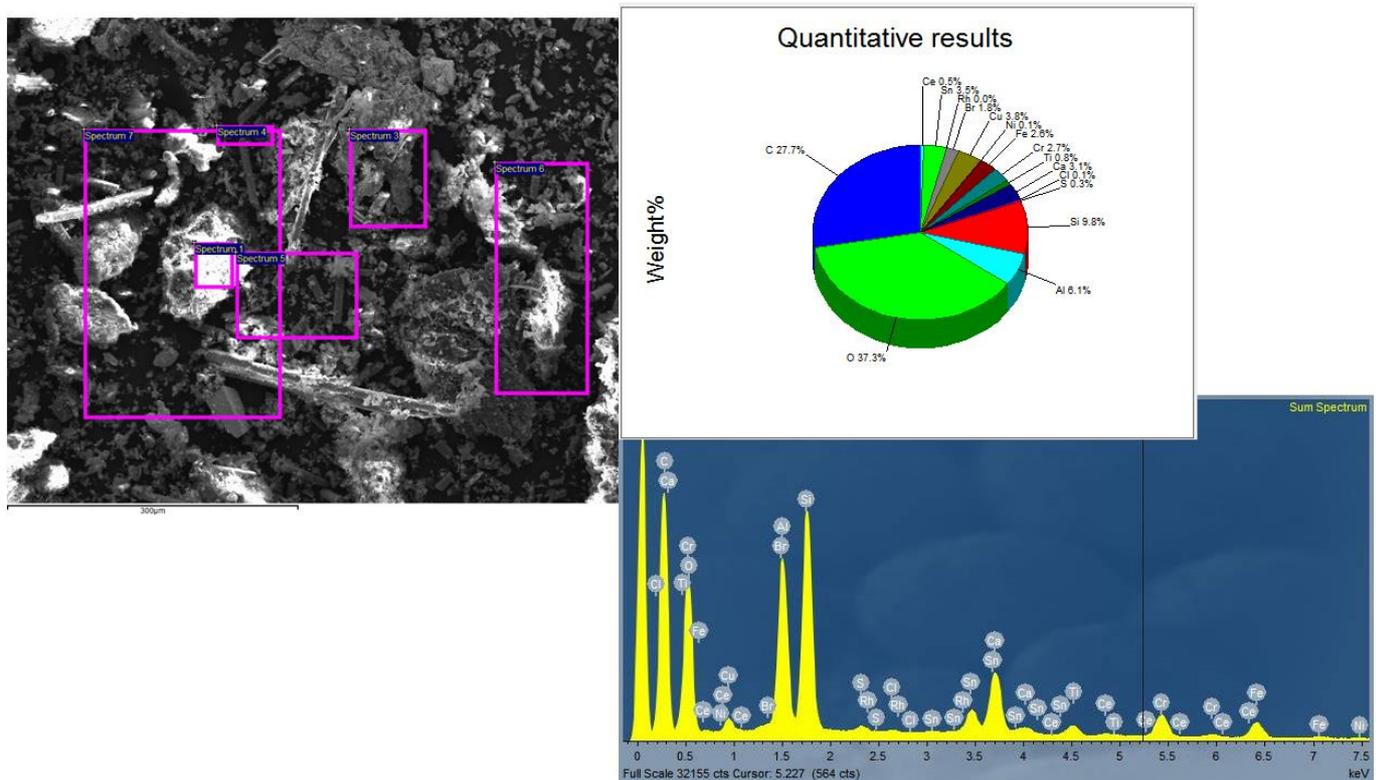


Figura 36 - Composizione complessiva

La mappa EDS mostra nelle varie aree selezionate la presenza di diversi materiali. Una stima (semi-quantitativa) della varietà di elementi è quindi descritta dal diagramma.

Si e Ca, circa il 10% corrispondono alle parti ceramiche ed alle fibre di vetro riscontrate; Al (6%), Fe (2,5%), Sn (3,5%) e Cu (circa 3%) sono i principali elementi metallici riscontrati.

Elementi come Na e C potrebbero essere artefatti, valori associati erroneamente a questi elementi (comunque la presenza cospicua del carbonio è giustificata dal supporto polimerico in PVC, PET e altre resine), mentre la presenza del Br potrebbe essere legata ad additivi antinfiamma.

## Risultati

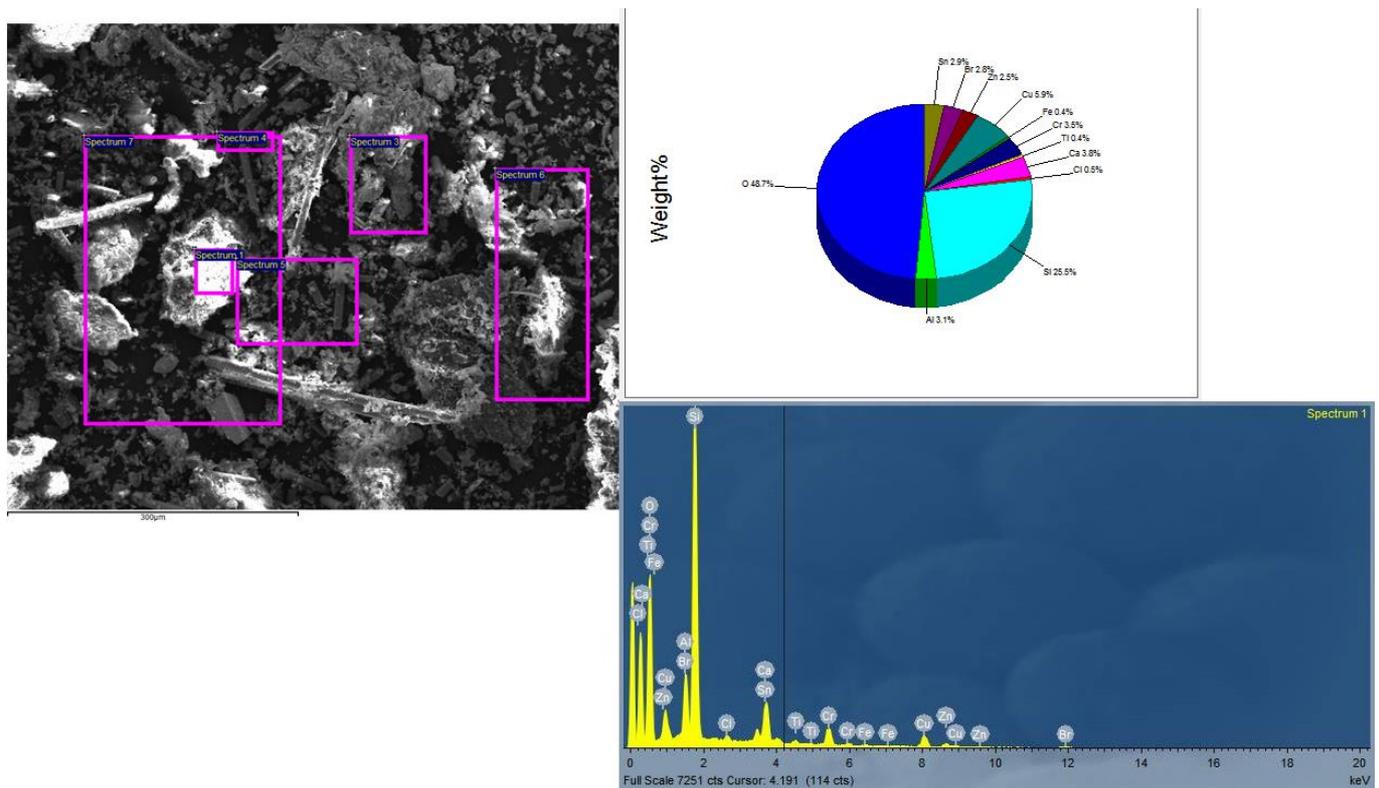


Figura 37 - Spettro Zonal

La parte selezionata per l'analisi al microscopio a scansione elettronica, Figura 37, risulta essere del materiale ceramico (Si al 25,5%)

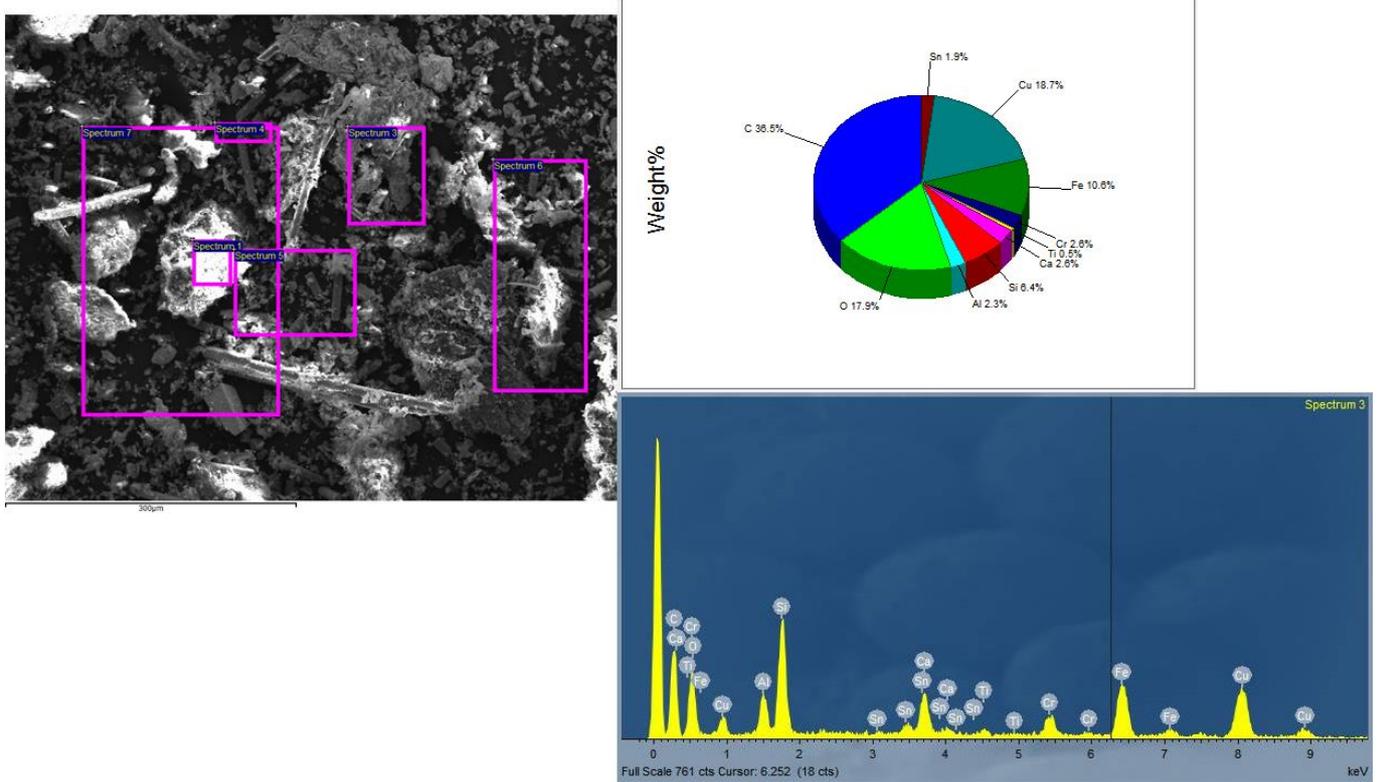


Figura 38 - Spettro Zona 3

La zona 3 contiene prevalentemente materiale polimerico e risorse metalliche: Cu al 18,7% e Fe 10% sono i principali elementi.

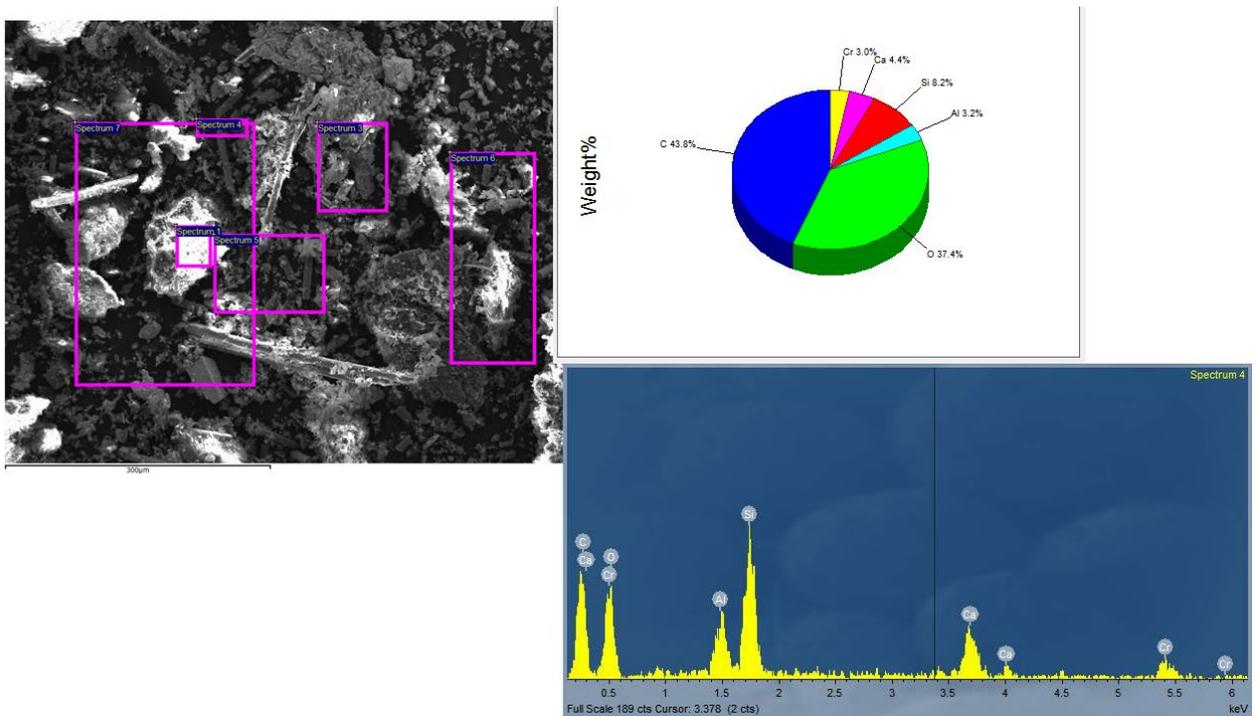


Figura 39 - Spettro EDS zona 4

La zona selezionata numero 4 è molto piccola e comprende l'estremità di una fibra di vetro identificata precedentemente (Si e Ca 8,2% e 4,4% rispettivamente) e materiale polimerico del supporto.

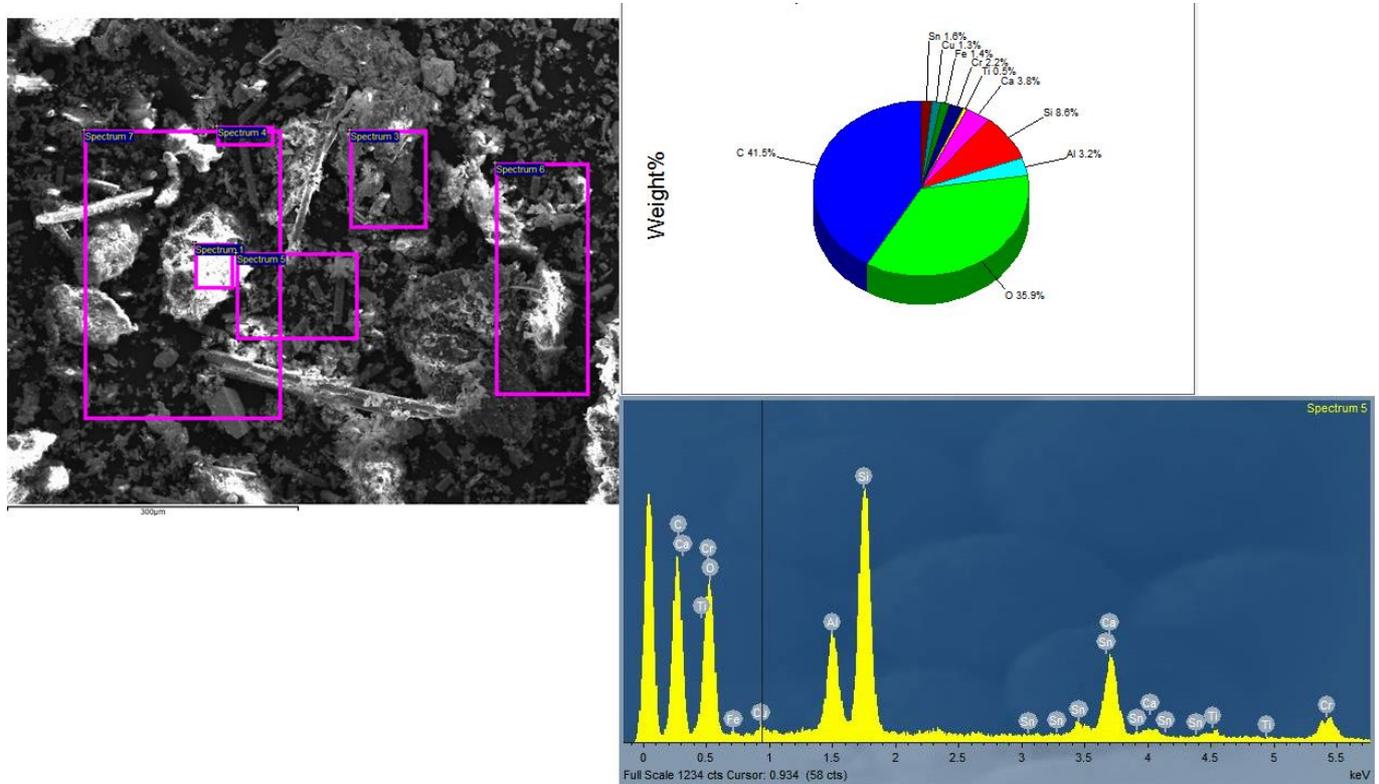


Figura 40 - Zona 5 e analisi EDS

I principali elementi riscontrati nell'area 5 sono C al 41% e Si al 9% (comprende a destra parte del blocchetto ceramico), ma anche metalli per un valore di 10% del peso totale.

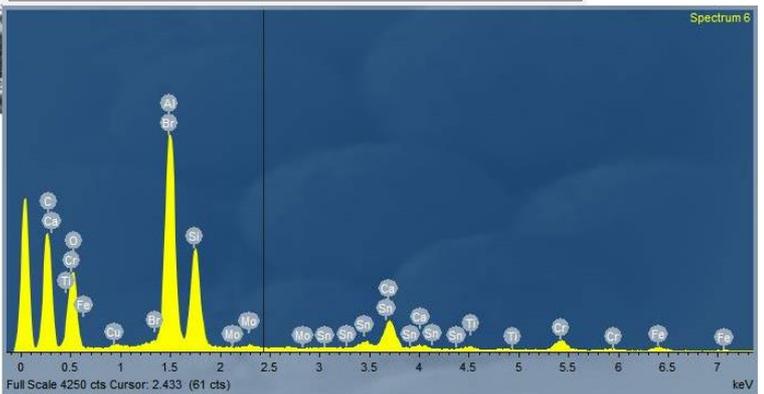
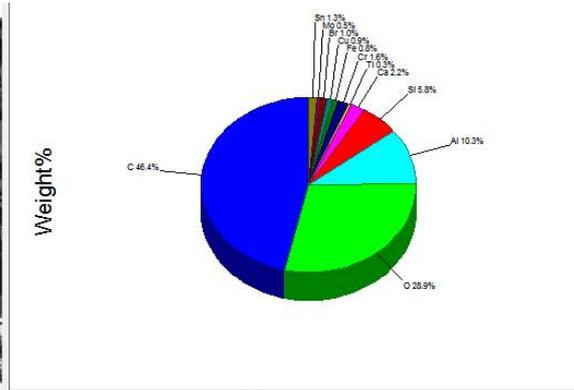
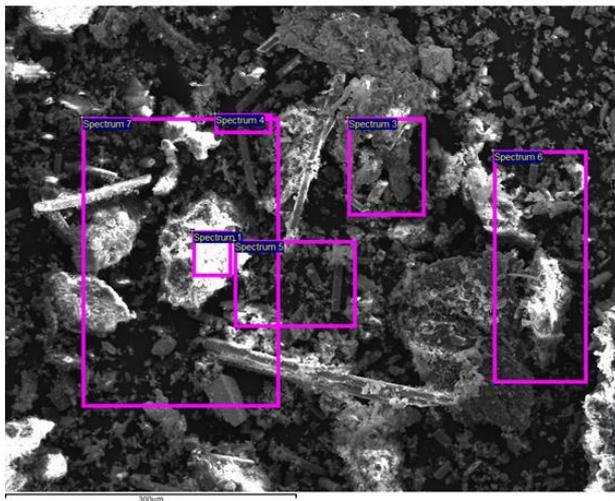


Figura 41 - Spettro 6 EDS

Alcune parti in Al sono state riscontrate nell'analisi dell'area 6.

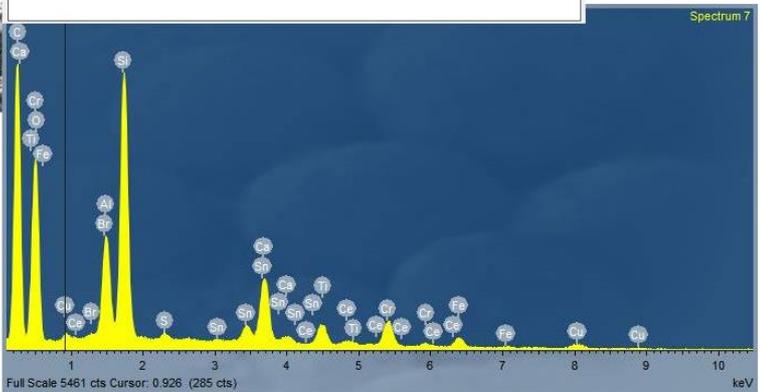
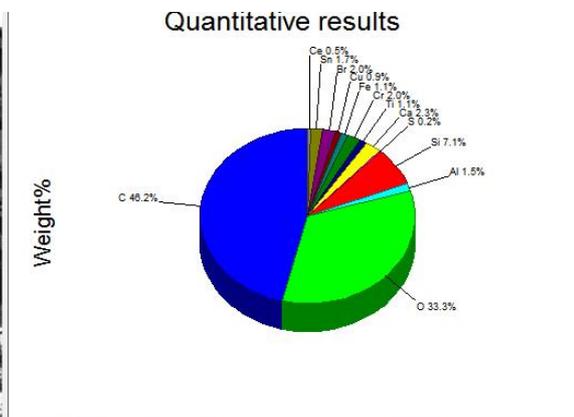
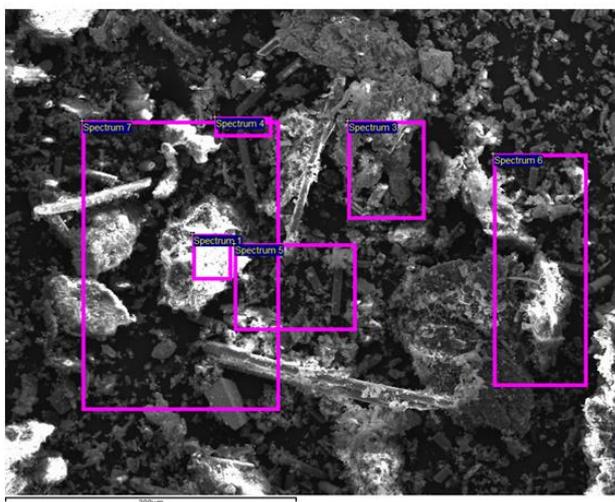
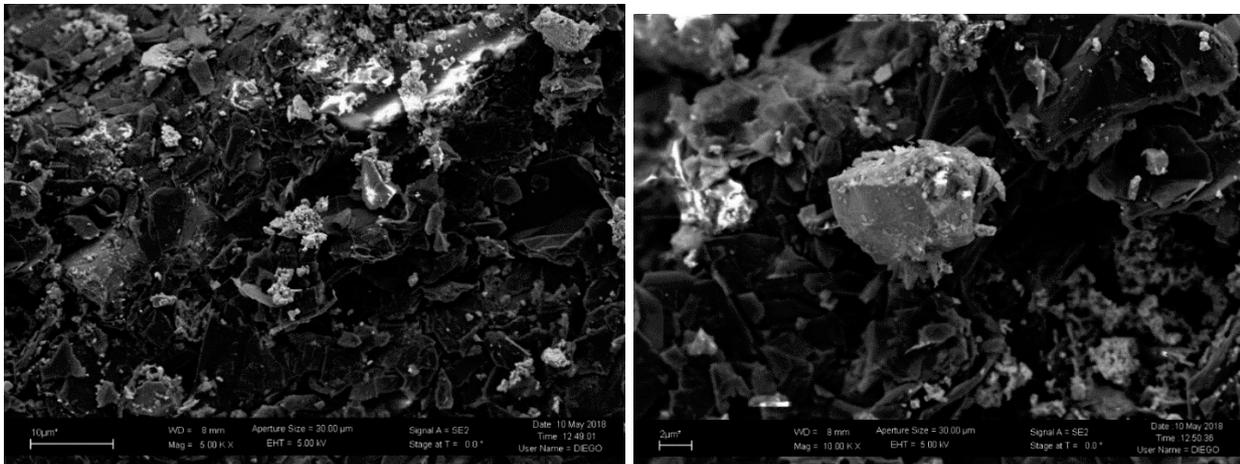


Figura 42 - Spettro area 7 EDS

L'area considerata per lo spettro 7 è relativamente ampia e il risultato dell'analisi è simile alla media degli spettri effettuata dal software e descritta all'inizio delle analisi riportate.

### Campione B – Polvere di pastiglia esausta (anodo)

Sono state eseguite analisi anche sulla pastiglia-catodo esausta, in modo da verificare se l'estrazione di rame fosse avvenuta.



**Figura 43 - Due particolari rilevati sezionando le pastiglie dopo trattamento elettrochimico a 5000x e 10000x (mod. elettroni secondari)**

Risultati.

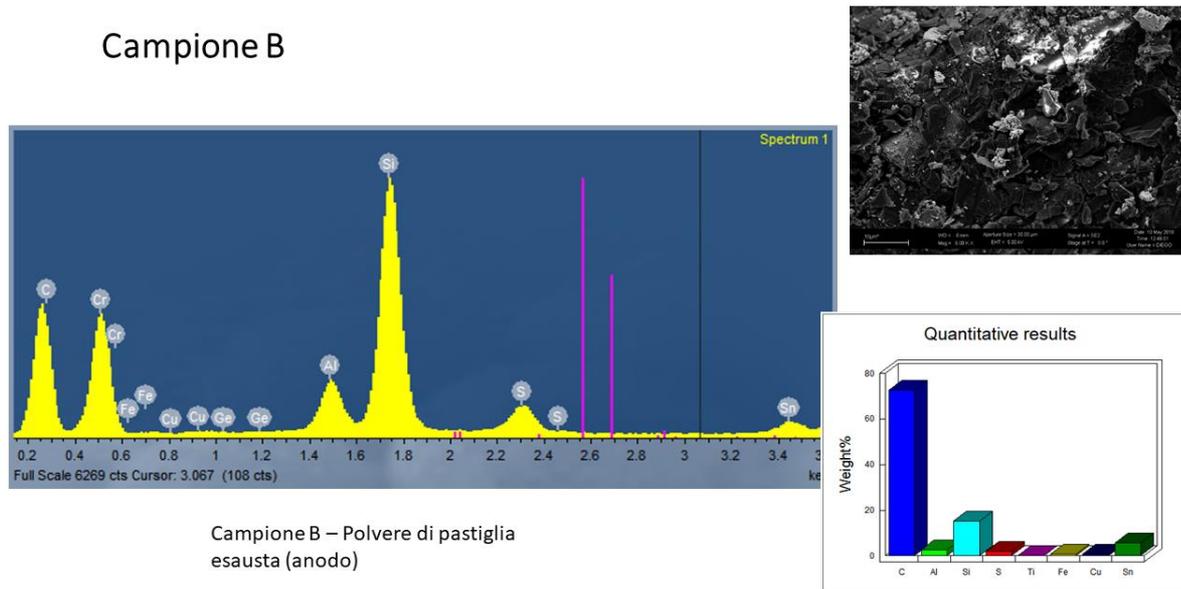


Figura 44 - Area 1 EDS pastiglia esausta

I risultati di Figura 44 dimostrano la drastica diminuzione del Cu, dato positivo se non fosse che anche Fe e Cr risultano essere stati estratti. Attraverso analisi allo spettrometro di massa sulla soluzione pirani dopo trattamento, risultano presenti in soluzione Fe e Sn, mentre il cromo non è stato rilevato.

La presenza di S potrebbe indicare la formazione di un composto costituitosi dall'acido solforico nella soluzione elettrolitica oppure semplicemente rimasto impregnato nel solido di grafite e polvere.

#### Campione C – Polvere di deposito metallico e impurezze al catodo

È stato analizzato prima il metallo formatosi sul catodo di acciaio della seconda prova di elettrodeposizione con soluzione pirani.

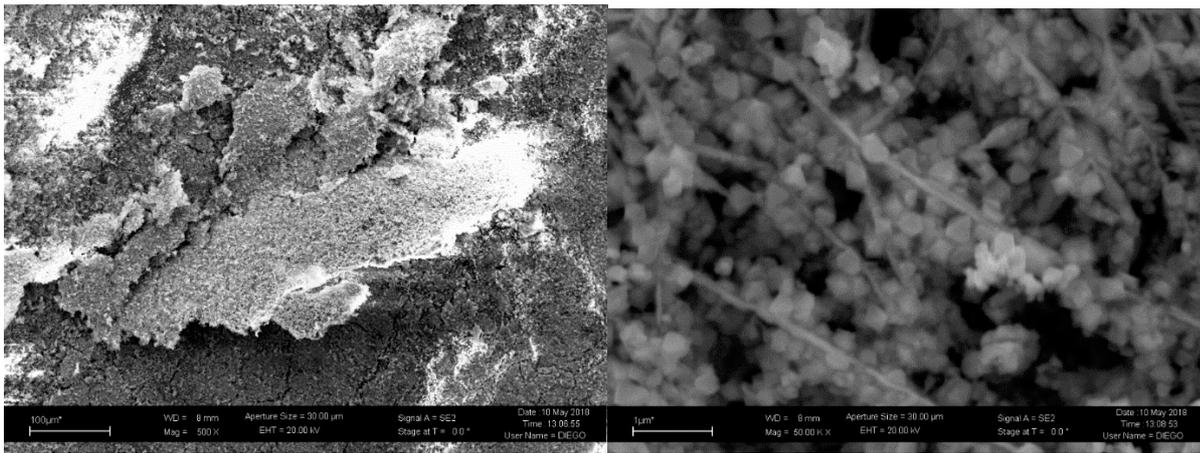


Figura 45 - Analisi su deposito metallico seconda elettrodeposizione

## Risultati

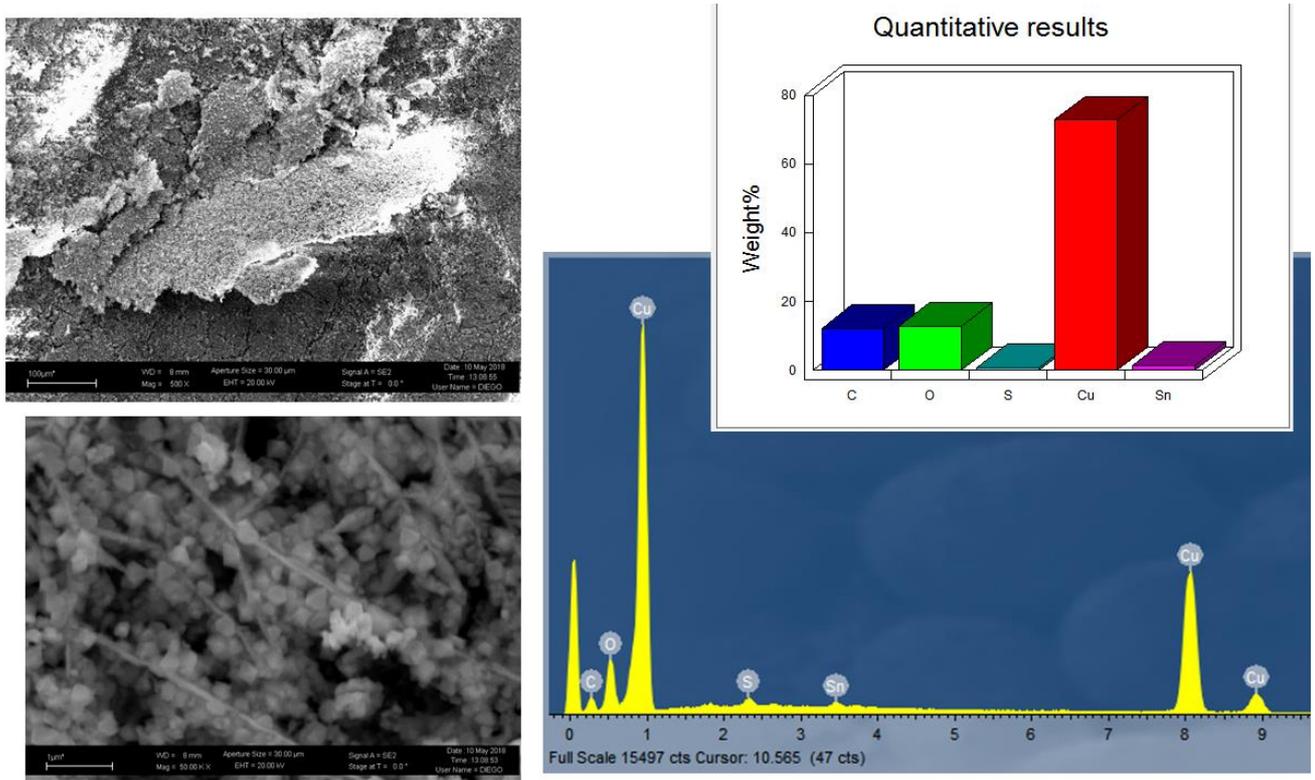


Figura 46 - EDS area deposito seconda elettrodeposizione

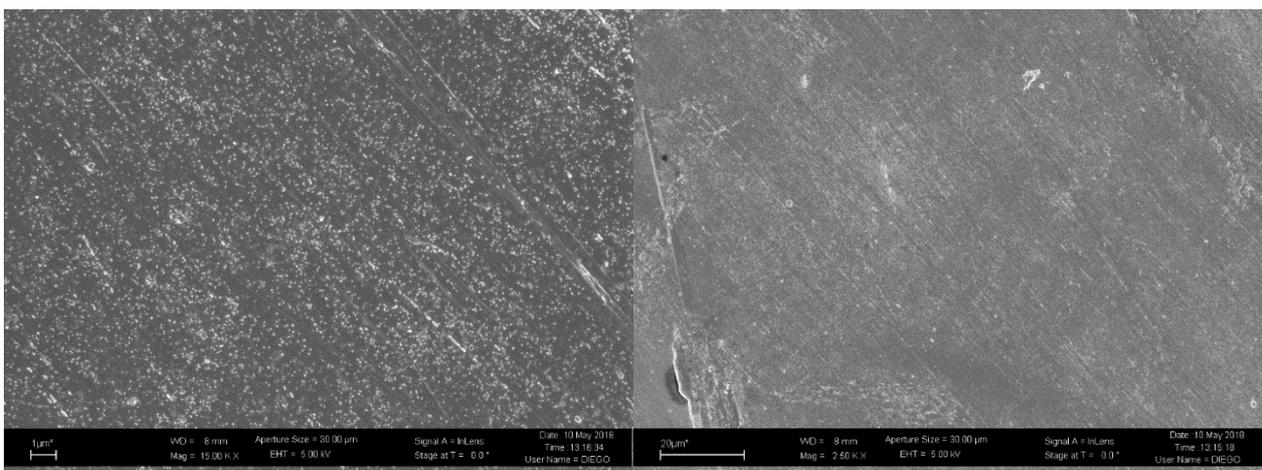
È interessante notare che il metallo depositato è principalmente rame, ma che contiene tracce di stagno e zolfo. Il carbonio e l'ossigeno sono spesso presenti come impurezze sulla superficie dei campioni. Interessante notare nella seconda micrografia una morfologia granulare dovuta tipicamente ad una velocità di deposizione più elevata.

## Campione D – Strato metallico ad elevata purezza depositato al catodo Esperimento 1



**Figura 47 – Immagine a 750X del deposito metallico**

L'immagine di Figura 47 – Immagine a 750X del deposito metallico, mostra la tipica superficie metallica presano lucidato e analizzato al microscopio elettronico. Questo dimostra che è stato ottenuto un metallo depositato in modo continuo senza impurezze e disomogeneità. Le condizioni di questa elettrodeposizione sono state considerate ottimali.



**Tabella 8 – Superficie a 1500x e 2500x rispettivamente**

Ad ingrandimenti maggiori si può notare la presenza di segni che ricordano gli effetti di una lucidatura ma in questo caso lo strato di metallo è stato direttamente trasferito nel porta-campioni del microscopio SEM, per cui potrebbero essere ricoprimenti di righe già presenti sul supporto.

## Risultati

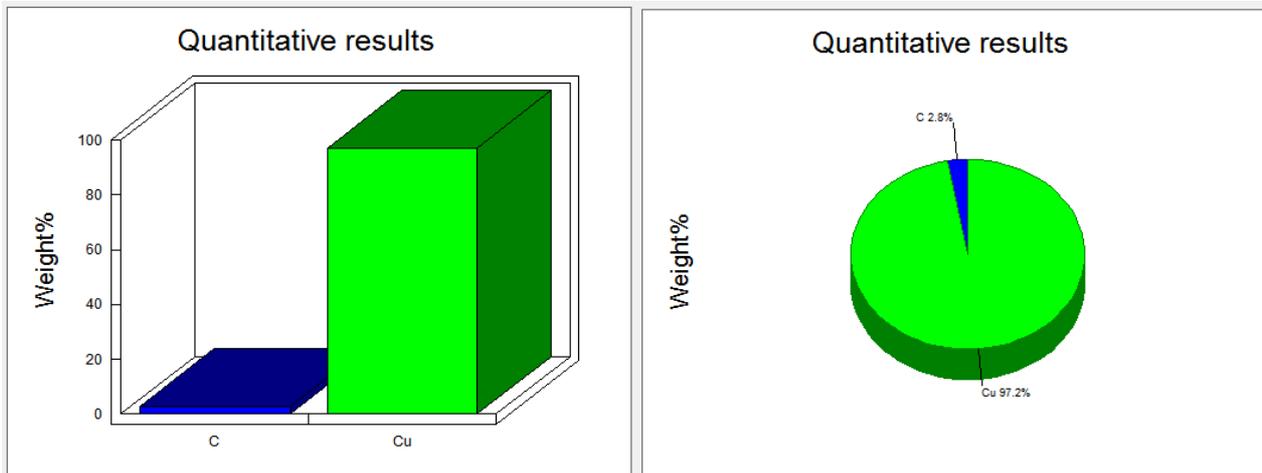


Figura 48 - EDS deposito metallico della prima prova

La Figura 48 descrive attraverso i due diagrammi (a barre e a torta) la natura del deposito: in questo caso è stato riscontrato rame di elevate purezza.

### 3.6 – Conclusione esperimento n.2

L'esperimento con anodo di acciaio e soluzione elettrolitica Pirani ha dimostrato la possibilità di estrarre rame di elevata purezza da una miscela di polvere ottenuta da macinazione di una scheda elettronica e di grafite (utilizzati come catodo), attraverso il processo elettrochimico di deposizione anodica a 1,2 V di tensione e 0,01 A di corrente generata.

L' esperimento con soluzione elettrolitica non acida, contenente NaCl non ha portato a risultati soddisfacenti: non vi è proprio deposizione ma l'avvio di una reazione secondaria o elettrolisi.

Nel caso dell'elettrolita  $\text{CuCl}_2$  si osserva una forte presenza di cloro, ma anche una resa di estrazione altissima, circa 97,9%. In questo caso però rimane da verificare se il peso del rame misurato sia solo legato alla deposizione o anche alla presenza di sale.

I risultati di Figura 44 sulla pastiglia dopo trattamento dimostrano la drastica diminuzione del Cu, dato che descrive la dissoluzione del metallo. Anche Fe e Sn risultano essere stati dissolti e devono quindi essere recuperati attraverso successive fasi di estrazione. Ad esempio, per il recupero di Sn un analogo metodo di elettrodeposizione può essere utilizzato [13].

## Conclusioni

Sono stati investigati i principali metodi d'estrazione concernenti l'uso di solventi e apparati elettrochimici.

Il primo esperimento di recupero di neodimio da magneti è stato inserito come descrizione dei principali parametri di un comune, ma importante processo idrometallurgico. Considerazioni su metodi avanzati d'estrazione di terre rare potrebbero avere come punto di partenza l'esperimento in questione, ma anche introducendone nuovi parametri, come ad esempio l'impiego di azioni meccaniche che, insieme alle reazioni chimiche del processo, potrebbe portare ad un metodo più facile e efficiente: si parla in questo caso di metodo meccanochimico. La difficoltà di reperire informazioni sulla composizione di certi materiali e schede tecniche dei componenti elettrici ed elettronici richiede ogni volta un'analisi iniziale del materiale da trattare e alcune valutazioni su aspetti pratici che di volta in volta si presentano, come ad esempio l'utilizzo o meno di una fase di recupero manuale o separazione dei materiali, ma anche il tipo di metodo d'estrazione.

Nel secondo esperimento è stata valutata la possibilità di macinare e polverizzare schede di circuito elettriche per il recupero selettivo di rame e altri metalli preziosi e d'interesse tecnologico. Sul lato pratico è stato possibile investigare solamente il recupero di rame durante le prove. L'esperimento ha avuto esiti positivi per quanto riguarda l'estrazione di rame dalla polvere di scheda (pressata insieme a graffite per l'ottenimento di pastiglie anodiche) e trattamento elettrochimico, attraverso solventi elettrolitici acidi e catodi in metallo. Le condizioni ottimali per l'estrazione di rame puro prevedono l'impiego della soluzione elettrolitica acida Pirani, una tensione di 1,2 V e corrente elettrica di 0,01 A per 4h.

Elettroliti non acidi non hanno dato i risultati sperati, anche se nel caso dell'utilizzo di  $\text{CuCl}_2$  rimane da verificare se il peso del rame misurato sia solo legato alla deposizione o anche alla presenza di sale, infatti la resa di estrazione riscontrata è molto alta, il 97,9%.

## Bibliografia

- [1] F. S. e. A. Daane, *The Rare Earths*, John Wiley & Sons, 1961.
- [2] M. K. K. S. W. D. M.E Schlesinger, *Extractive Metallurgy of Copper*, fifth ed., Elsevier, 2011.
- [3] «parco colline metallifere,» [Online]. Available: <http://www.parcocollinemetallifere.it/index.php/chi-siamo/la-storia-del-territorio/>.
- [4] F. Habashi, A short history of hydrometallurgy, in *Hydrometallurgy*, 2005, pp. 15-22.
- [5] A. Burkin, *The chemistry of hidrometallurgical processes*, London: E. & F.N. Spon LTD, 1966.
- [6] *Pirometallurgia*, vol. su Vocabolario on line, Treccani, 2017.
- [7] A. T. Anna Maria Manotti Lanfredi, *Fondamenti di Chimica*, Casa Editrice Ambrosiana, 2005.
- [8] O. J. h. L. Zhiyuan James, «The geochemically-analogous process of metal recovery from second-hand resources via mechanochemistry: An atom-economic case study and its implications».
- [9] R. S. H. I. Takeshi Itakura, Resource recovery from Nd–Fe–B sintered magnet by hydrothermal treatment, Vol. %1 di %2*Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006), 1382–1385, 28 June 2005.
- [10] H. Y. N. R. J. S. V. M. R. S. A. B. I. H. A. W. A. Walton, «The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 104 (2015), pp. 236-241, 2015.
- [11] B. X. Y. W. A. S. J. H. I. K. R. V. G. K. G. Sprecher, *J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 3951-3958, 2014.
- [12] N. S. Ryo Sasai, «Technique for recovering rare-earth metals from spent sintered Nd-Fe-B magnets without external heating,» *Journal of Asian Ceramic Societies*, n. 4, pp. 155-158, 2016.
- [13] L. J. P. S.-y. L. Y.-l. S. W.-q. Yang Jian-guang, «A new membrane electro-deposition based process for tin recovery from waste printed circuit boards,» *Journal of Hazardous Materials*, n. 304, p. 409–416, 2016.
- [14] S. S. D. B. N. G. Konstantin Ivanovich Popov, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Springer, 2002.

[15] D. G. R. William D. Callister, in *Scienza e Ingegneria dei Materiali*, EdiSES, 2012, pp. 680-681.