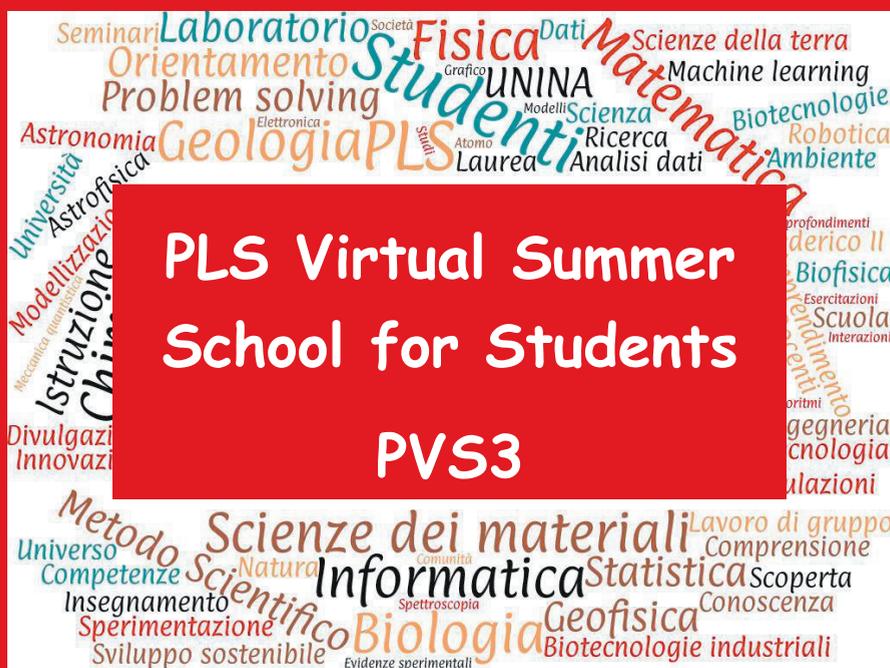


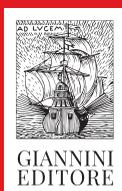
Università degli Studi di Napoli Federico II

Piano Lauree Scientifiche



a cura di:

*Ugo Caruso, Marianna Crispino, Silvia Galano,  
Alessandro Iannace, Maria Rosaria Iesce,  
Marco Lapegna, Giancarlo Ragozini, Daniel Riccio, Italo Testa*



## **Seminario Integrato**

### **I Metalli Critici: fonti naturali e recupero da RAEE**

Nicola Mondillo<sup>(1)</sup>, Roberto Esposito<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse, Università di Napoli Federico II;*

<sup>(2)</sup> *Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II.*

#### **Abstract**

I cambiamenti sociali e tecnologici verificatisi nell'ultimo secolo (nell'ultimo ventennio in particolare) hanno prodotto, oltre che una forte crescita del consumo dei metalli storicamente più utilizzati, anche una forte domanda di metalli più rari (elementi delle terre rare, gallio, germanio, indio, cobalto, etc.), fortemente impiegati nell'industria high-tech

Molti di questi metalli sono recuperati dai giacimenti minerari, cioè accumuli naturali di minerali nella crosta terrestre che, per dimensione, concentrazione e localizzazione, sono sfruttabili con profitto. In questi depositi, gli elementi chimici di interesse economico raggiungono concentrazioni anche migliaia di volte superiori rispetto alla loro concentrazione media nella crosta terrestre. Ciò rende i giacimenti minerari delle importanti anomalie geologiche naturali. Comunemente si distingue tra giacimenti di metalli nobili (oro, argento, platino), di metalli di base e industriali (rame, zinco, ferro, alluminio), e di minerali (diamanti, pietre preziose, minerali industriali), che derivano sia da processi genetici profondi (endogeni), che superficiali (esogeni).

L'aumento del consumo di apparecchi elettrici ed elettronici e la necessità di abbracciare lo *Sviluppo Sostenibile* tramite un modello di *Economia Circolare* ci impone di trovare fonti di metalli critici rinnovabili. Una di queste sono i RAEE, i Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche, che possono essere un vero concentrato di questi elementi. Un recupero efficiente e sostenibile dei metalli da questi scarti deve prevedere lo sviluppo della chimica e la sua applicazione tramite la guida dei principi della *Green Chemistry*. Recenti sviluppi della ricerca in campo chimico stanno fornendo nuovi metodi sempre più efficienti e sostenibili per l'estrazione selettiva di metalli da RAEE.

## Parte : I metalli critici

Nicola Mondillo

### Introduzione

I cambiamenti sociali e tecnologici verificatisi nell'ultimo secolo (ma soprattutto nell'ultimo ventennio) hanno prodotto, oltre che una forte crescita del consumo dei metalli storicamente più utilizzati, anche una forte domanda di metalli più rari (elementi delle terre rare, gallio, germanio, indio, cobalto, etc.), fortemente impiegati nell'industria high-tech. Essendo presenti in tanti strumenti di uso quotidiano (es. PC, tablet, smartphone, etc.; Fig. 1), alcuni di questi metalli rari hanno un alto valore economico. Al fine di monitorarne le forniture, la Commissione Europea, sulla base dei consumi dei paesi membri e dell'evoluzione del mercato, stila dei rapporti biennali contenenti l'elenco dei metalli dei quali la nostra economia non può fare a meno. Tali metalli sono quindi classificati in base a due parametri fondamentali: l'importanza economica ed il rischio di approvvigionamento (Figura 1). L'importanza economica di un certo metallo dipende da altri fattori, come ad esempio la sua importanza nei prodotti finali (può essere sostituito da altri metalli con caratteristiche fisico-chimiche simili?), il valore economico dei settori industriali e tecnologici nei quali viene impiegato, la possibilità che si continui ad utilizzare negli anni a venire, etc. Il rischio di approvvigionamento dipende invece soprattutto dal numero di paesi che producono il metallo in questione (dai quali l'Unione Europea lo importa), e dalla stabilità politica di questi stessi paesi. I metalli che mostrano alto valore economico ed alto rischio di approvvigionamento per l'economia dell'Unione Europea sono detti “critici” (Fig. 1). Da quanto detto, è chiaro che la “criticità” di un certo metallo dipende fortemente dal paese o comunità che si considera, e dal contesto storico-sociale-temporale al quale ci riferiamo. Mantenere un costante approvvigionamento di queste risorse rappresenta una delle principali sfide del futuro per le quali è di cruciale importanza la conoscenza di discipline come la geologia e la chimica.

### Fonti naturali: i giacimenti minerari

Molti metalli critici sono prelevati da fonti naturali, denominate “giacimenti minerari”. Questi sono accumuli di minerali nelle rocce della crosta terrestre che, per dimensione, concentrazione e localizzazione, sono sfruttabili con profitto. In questi depositi, gli elementi chimici di interesse economico raggiungono concentrazioni

anche migliaia di volte superiori rispetto alla loro concentrazione media nella crosta terrestre (Fig. 2).

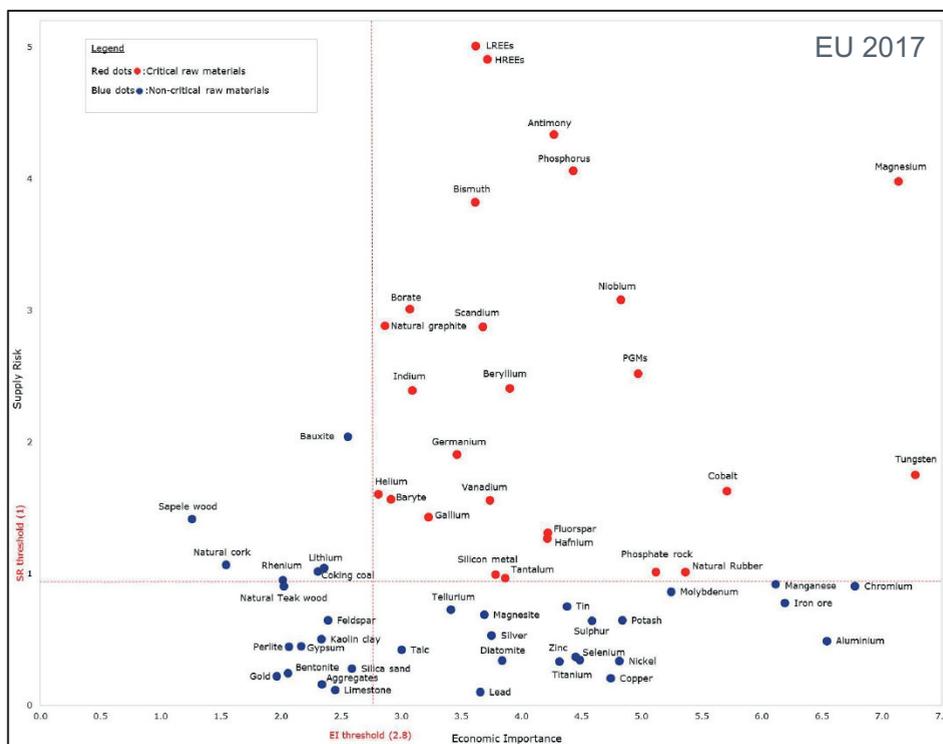
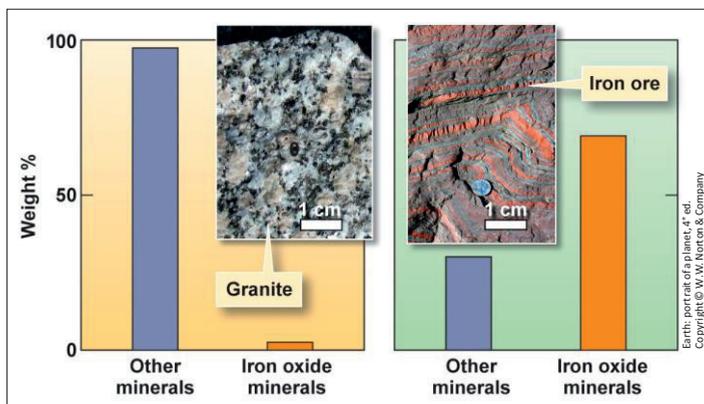


Figura 1.- (in alto) Elementi in uso in un moderno smartphone. (in basso) Distribuzione degli elementi chimici e delle materie prime di interesse economico sul diagramma di “criticità” (Importanza economica vs. rischio di approvvigionamento). Sono evidenziati in rosso gli elementi e le materie prime che, presentando alta importanza economica ed alto rischio di approvvigionamento, sono definiti “critici” (Commissione Europea 2017).

Ciò rende i giacimenti minerari delle importanti anomalie geochemiche e geologiche naturali. Comunemente si distingue tra giacimenti di metalli nobili (oro, argento, platino), di metalli di base e industriali (rame, zinco, ferro, alluminio), e di minerali (diamanti, pietre preziose, minerali industriali). Nei giacimenti minerari questi metalli hanno abbondanze, dette “tenori”, piuttosto variabili. Affinché un accumulo anomalo di metalli in una roccia sia considerato un “giacimento”, è necessario che la concentrazione del metallo nella roccia superi il “tenore minimo” per cui l’estrazione sia vantaggiosa (guadagni > costi totali). Ne consegue che al crescere del valore del metallo o del minerale di interesse, decresce il tenore minimo affinché l’estrazione sia vantaggiosa. Per questo motivo, i giacimenti di metalli preziosi hanno tenori piuttosto “bassi”: ad esempio nei giacimenti d’oro, il metallo ha una concentrazione variabile da poche decine a centinaia o migliaia di grammi per tonnellata di roccia (10-1000 g/t), mentre i metalli industriali, che hanno prezzi



piuttosto bassi, devono essere notevolmente arricchiti nelle rocce affinché possano formare dei giacimenti (Figura 2).

*Figura 2. Rappresentazione grafica della differenza tra una roccia “normale (es. un granito), ed un giacimento di ferro. Il granito contiene minerali di ferro (Iron oxide minerals) in quantità troppo bassa affinché possano essere recuperati in maniera economicamente vantaggiosa. Un giacimento di ferro (schema a destra) deve contenere almeno il 60% in peso di minerali di ferro.*

Da questo discorso risulta chiaro che i tenori minimi cambiano nel tempo, al variare del prezzo dei metalli sul mercato globale. Un fattore importantissimo per determinare il valore di un giacimento minerario è la tipologia di minerali che “incorporano” i metalli di interesse (che in rarissimi casi si trovano nelle rocce allo stato nativo). La maggior parte dei metalli di interesse economico sono presenti nei

giacimenti sotto forma di solfuri o ossidi metallici. I silicati (principali costituenti delle rocce della Terra) raramente formano minerali di interesse economico.

### Come si formano i giacimenti minerari

I giacimenti minerari si formano, e si sono formati nel passato, in seguito a processi geologici, sia profondi (endogeni), che superficiali (esogeni). Per formare dei giacimenti minerari possono essere necessari periodi di tempo piuttosto lunghi, anche dell'ordine del milione di anni. Sono definiti endogeni (Fig- 3):

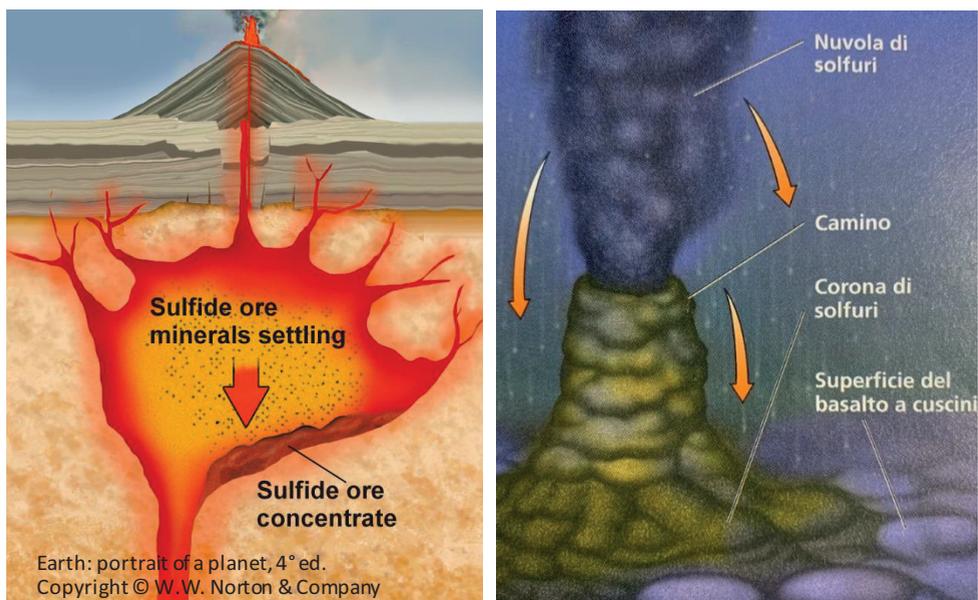


Figura 3. (a sinistra) Rappresentazione schematica di una camera magmatica che, raffreddando lentamente, permette la cristallizzazione di solfuri metallici. (a destra) Concrezioni a forma di “camino” formatesi al di sopra del fondale oceanico in corrispondenza di emissioni sottomarine di fluidi idrotermali.

- I processi magmatici: i minerali di interesse economico si formano e si concentrano durante la cristallizzazione di un magma. Esempi tipici sono i giacimenti di solfuri metallici associati a gabbri.
- I processi idrotermali: i metalli di interesse si trovano disciolti in soluzioni acquose ad alta temperatura (150°-550°C), dette fluidi idrotermali, che possono favorire la precipitazione dei minerali economici se vanno incontro a “saturazione”. La saturazione dei fluidi idrotermali può essere indotta da vari fenomeni (es. raffreddamento, decompressione, etc). I cosiddetti “fumaioli neri” rappresentano un buon esempio di questo tipo di depositi. Si tratta di accumuli

di solfuri metallici che si formano in corrispondenza dei fondali oceanici, in associazione ad emissioni sottomarine di fluidi idrotermali. Le soluzioni acquose, che si immettono nella colonna d'acqua con temperature di circa 350°C, si raffreddano repentinamente a contatto con la fredda acqua che si trova al di sopra del fondale (2°C), si saturano e precipitano i composti chimici che venivano trasportati come “sali disciolti” sotto forma di concrezioni di solfuri minerali.

I processi esogeni che permettono la formazione di giacimenti minerali sono associati all'erosione chimica e fisica di rocce e giacimenti preesistenti (Fig. 4). I ben conosciuti accumuli di “pepite d'oro” nei fiumi del Nord America derivano dall'erosione meccanica di depositi d'oro preesistenti. L'oro può concentrarsi nei sedimenti fluviali perché è stabile chimicamente (ad esempio, non “arrugginisce”) e perché ha un alto peso specifico: pesando di più rispetto ai minerali che costituiscono gli altri sedimenti si accumula nelle zone caratterizzate da “cadute” di corrente, mentre gli altri minerali più leggeri vengono dilavati (Fig. 4).

Per processi di alterazione chimica in ambiente tropicale, si formano invece i giacimenti di alluminio, comunemente detti “bauxiti”. L'alluminio, infatti, può essere recuperato in maniera efficace dalle rocce della crosta terrestre solo se presente in notevoli concentrazioni (più del 60% in peso) e sotto forma di minerali nei quali sia chimicamente legato al solo gruppo –OH. Questi minerali, detti idrossidi, si formano per alterazione chimica (idrolisi) dei più comuni silicati di alluminio (che attualmente non hanno valore economico per il recupero di questo elemento). In particolare, gli idrossidi di alluminio rappresentano i residui dell'alterazione chimica di rocce silicatiche, dalle quali le acque piovane hanno dilavato la silice (Fig. 4). Per questo motivo i giacimenti che si formano sono detti “residuali” (come le analoghe rocce sedimentarie).

### **Dove si formano i giacimenti minerali**

I processi geologici sopra descritti non si sviluppano, e non si sono sviluppati nel passato, in maniera omogenea sulla Terra. Per questo motivo la superficie terrestre ha caratteristiche geologiche particolari e molto variabili da paese a paese. Ne consegue che particolari aree della Terra si presentino più ricche di giacimenti minerali metallici rispetto ad altre aree. Allo stesso tempo, esisteranno territori più ricchi di certi tipi di giacimenti rispetto ad altri.

Aree della crosta terrestre particolarmente adatte alla formazione dei giacimenti minerali sono i margini di placca, sia divergenti che convergenti. Ad esempio, gli accumuli di solfuri sottomarini prima descritti si formano soprattutto in corrispondenza di dorsali oceaniche. Oggigiorno questi accumuli sottomarini non

hanno un reale valore economico poiché non possono essere sfruttati con profitto. Importanti giacimenti di solfuri sottomarini possono essere però ritrovati in rocce di natura oceanica “fossili”, che sono state “trasportate” sulla terra emersa, ad esempio da processi orogenetici (gli stessi che permettono la formazione delle catene montuose).

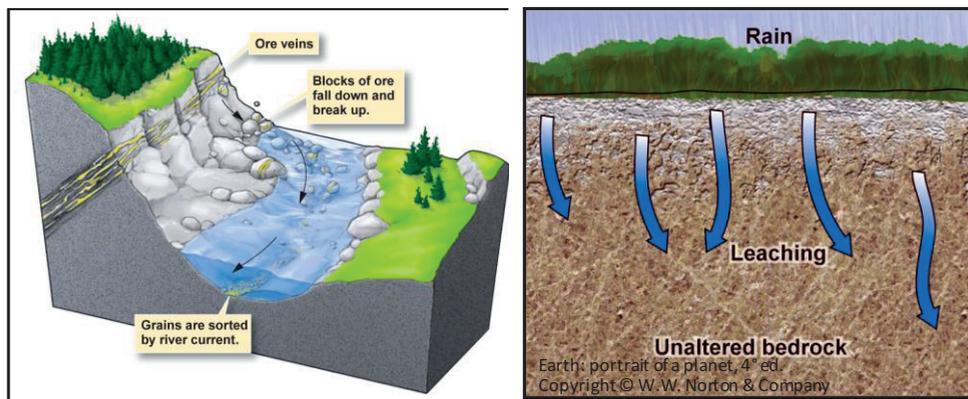


Figura 4. (a sinistra) Modello che mostra come si forma un deposito fluviale di pepite d'oro, per erosione di vene aurifere ipogeniche. (a destra) Processo di alterazione chimica di una roccia silicatica ad opera di acque piovane che penetrano nel suolo. La percolazione di acqua nel sottosuolo dilava la silice e permette l'accumulo residuale degli idrossidi di alluminio.

I più grandi giacimenti di rame della Terra si sono invece formati in corrispondenza di un margine convergente, rappresentato dalla Cordigliera delle Ande, in Cile. Essi sono il prodotto di circolazioni profonde di fluidi idrotermali innescate dal processo di subduzione, e sono strettamente associati alla formazione di catene di stratovulcani molto simili, ad esempio, al Monte Fuji (Giappone) (Fig. 5). Importanti giacimenti d'oro si ritrovano in Nord America poiché, similmente ai giacimenti di rame delle Ande, sono geneticamente associati alla formazione delle Montagne Rocciose.

Altri giacimenti si formano a grandi profondità nella crosta terrestre e possono essere ritrovati solo in aree del pianeta molto antiche, i “cratoni” (= blocchi di crosta continentale più antichi di 2 miliardi di anni). In queste aree, affiorano le “radici” della crosta continentale, che sono state portate in superficie da una perdurata erosione meccanica, che ha smantellato la maggior parte della copertura rocciosa soprastante. Un esempio di questi depositi “profondi” sono i rarissimi giacimenti di platino (Figura 5). I più importanti giacimenti di questo metallo si trovano in Sud

Africa in rocce magmatiche formatesi a vari chilometri di profondità, più di 2 miliardi di anni fa.



Figura 5. (a sinistra) Tipico aspetto di un giacimento di rame delle Ande: vene di solfuri di rame in roccia porfirica (Miniera di El Teniente, Cile). (a destra) Pannello di estrazione in una miniera di platino in Sud Africa (Bushveld).

Questa disomogenea distribuzione dei giacimenti minerari sulla crosta terrestre può generare dei veri e propri “monopoli” geologici delle risorse.

### **I metalli critici nei giacimenti minerari**

Come detto prima, affinché un metallo sia detto “critico”, è necessario che presenti alto valore economico ed alto rischio di approvvigionamento per l’UE. I metalli critici riportati nel diagramma di Figura 1 sono per la gran parte estratti da giacimenti minerari, nei quali però, possono essere variamente distribuiti. Alcuni di essi formano giacimenti “propri”, altri invece sono recuperati da giacimenti di altri metalli tramite processi industriali molto raffinati. Formano giacimenti propri gli elementi del gruppo delle terre rare (abbreviato REE), ed il platino. Il germanio ed il gallio sono invece recuperati come metalli “secondari” da giacimenti di altri metalli, in particolare da depositi di zinco ed alluminio. Queste caratteristiche “geologiche” controllano fortemente la distribuzione “politica” di certi elementi sul pianeta, ed alcuni paesi (es. Cile, Russia, Sud Africa, Cina) sono molto ricchi di particolari metalli semplicemente perché i territori sui quali insistono hanno avuto una storia geologica favorevole alla formazione dei loro giacimenti. Per questi motivi, sono pochi i paesi che forniscono certi metalli all’unione europea (Fig. 6), e da ciò deriva la loro “criticità”. Paesi non “fertili” dal punto di vista geologico, che per vari motivi non vogliono approvvigionarsi da paesi terzi, devono necessariamente ricercare risorse metalliche alternative ai depositi naturali.

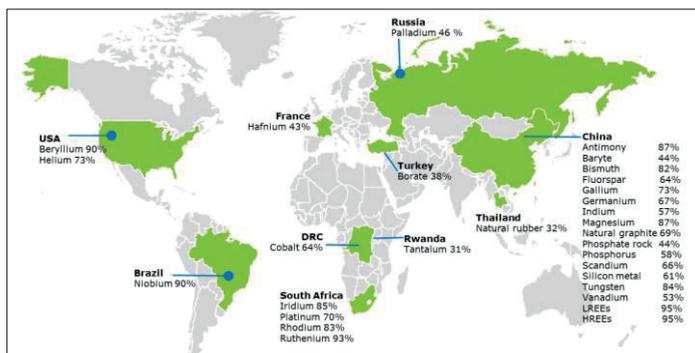


Figura 6. Planisfero politico: in verde sono rappresentati i paesi che forniscono all'UE la maggior parte dei metalli "critici" (Commissione Europea 2017).

## Parte 2: Recupero da RAEE - La chimica e la Sostenibilità

(R. Esposito)

La chimica è una scienza e come tale fa parte delle conoscenze umane. Le scienze in particolare sono quelle conoscenze acquisite utilizzando un metodo: il metodo scientifico. Le discipline scientifiche la cui applicazione di questo metodo è, nella pratica fattibile, si definiscono hard sciences e la chimica è una di queste.

Purtroppo, negli anni, il termine "chimica" è stato spesso utilizzato (e lo è tuttora anche dai media nazionali) come sinonimo di tossico. Si pensi a quando si parla di sostanza chimica intesa come sostanza nociva, tossica, in contrapposizione a sostanza naturale.

La causa di ciò è da ricercarsi probabilmente nei disastri ambientali avvenuti negli anni '70/'80 del secolo scorso (si veda ad esempio il disastro di Bhopal o quello di Seveso) in cui si verificarono incidenti a carico di impianti che applicavano alcune conoscenze chimiche. Tali disastri sono avvenuti però a causa di una scarsa conoscenza della chimica e/o ad una sua cattiva applicazione. La chimica, in quanto conoscenza, è uno strumento nelle mani dell'uomo ed in quanto tale può essere utilizzato in maniera corretta oppure no. La colpa di un disastro può essere dunque attribuita ad una branca della conoscenza? In termini più eclatanti: si può dare la colpa alla fisica nucleare per l'esplosione di una bomba atomica? O piuttosto bisogna dare la colpa a chi ha progettato e pensato di utilizzare una tale arma per decimare intere città?

A tal proposito è bene sapere che fu proprio un chimico, Linus Carl Pauling, premio Nobel per la chimica del 1954 a battersi, insieme ad altri scienziati, per il disarmo nucleare durante la guerra fredda. I suoi sforzi gli valsero un secondo Nobel, per la pace stavolta, nel 1962.

Insomma, la chimica soffre di una reputazione che non merita. D'altronde anche la differenza stessa di sostanza chimica o sostanza naturale di fatto non ha senso di esistere. Tutti gli esseri viventi, noi compresi, siamo dei laboratori chimici che producono sostanze chimiche in continuazione. Una molecola d'acqua prodotta da una reazione che avviene nel nostro organismo è identica ad una qualsiasi altra molecola d'acqua presente nell'universo, sia che essa sia prodotta in un laboratorio per mano umana sia che essa sia presente in un fiume o in una cometa. Le sostanze tossiche esistono ma questo possono essere prodotte sia da una pianta che da un essere umano in un laboratorio, anche qui non vi sarà differenza.

Negli anni '90, l'ampliamento della conoscenza chimica e la possibilità che questa potesse essere utilizzata in modo da danneggiare l'uomo o l'ambiente, portò eminenti nomi della chimica mondiale, a porsi il problema etico dell'applicazione di certe conoscenze. Nacquero così i dodici principi della *Green Chemistry* (Anastas, P., Werner, J. 1992), un decalogo di principi che sono tutt'oggi una guida etica e pratica per la progettazione di reazioni ed impianti. Una guida per tutti i fruitori della chimica per far sì che l'applicazione di questa branca della conoscenza avvenga in maniera etica, ecologica e più in generale nell'ottica dello *Sviluppo Sostenibile*.



Figura 7. I dodici principi della Green Chemistry.

L'idea di *Sostenibilità* è nata nel 1969 dalla IUCN, l'Unione Internazionale per la Conservazione della Natura (*International Union for Conservation of Nature*). Questo concetto si è sviluppato nel tempo in diverse conferenze e report internazionali: la Conferenza delle Nazioni Unite sull'Ambiente Umano a Stoccolma del 1972, la Strategia mondiale per la conservazione del 1980, il Rapporto Brundtland del 1987 e la Conferenza delle Nazioni Unite sull'Ambiente e lo Sviluppo di Rio del 1992. È stato coniato esplicitamente per suggerire che era possibile raggiungere la crescita economica e l'industrializzazione senza danni ambientali. La definizione ampiamente utilizzata di sostenibilità, o più precisamente di *Sviluppo Sostenibile*, è: lo sviluppo che "soddisfa i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni" (*Our Common Future*, 1987). Ciò non è lontano dal proverbio dei nativi americani: "Non ereditiamo la terra dai nostri antenati; lo prendiamo in prestito dai nostri figli". Una descrizione grafica efficace (Fig. 8), mostra come la sostenibilità si fonda su tre pilastri. Solo quando i bisogni sociali, economici e ambientali sono soddisfatti si ha uno *Sviluppo Sostenibile*.

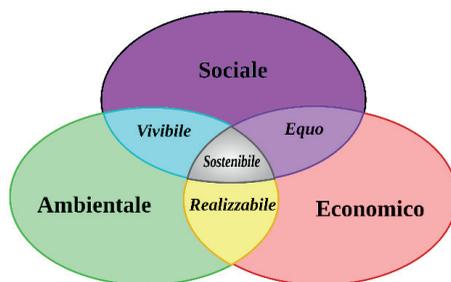


Figura 8. Diagramma di Vienn dello Sviluppo Sostenibile.

L'applicazione etica della chimica è di fondamentale importanza dal momento che questa materia ricopre un ruolo fondamentale nella vita di tutti i giorni. La maggior parte degli oggetti, degli articoli che ci circondano, hanno visto in un momento della loro produzione un'applicazione della chimica. Dai farmaci ai cosmetici, dai vestiti agli apparecchi elettronici, tutto è in qualche modo applicazione della conoscenza chimica e ancor di più, tutto è costituito di materia, quindi di sostanze chimiche ed elementi.

L'importanza della conoscenza di questa materia diviene ancora più evidente se si considera che con l'avanzamento della tecnologia, i prodotti ed i dispositivi, inclusi quelli che utilizziamo nella vita quotidiana, sono diventati così sofisticati da richiedere che le varie componenti siano costituite da un numero crescente di

sostanze ed elementi. Se ad esempio un mulino del 1700 poteva essere costruito mediante l'utilizzo di meno di una decina di elementi, tutti molto abbondanti, oggi invece, una turbina eolica richiede l'utilizzo di diverse decine di elementi differenti, laddove alcuni di essi sono anche molto rari.

Questo pone due problemi ambientali. Il primo è che le risorse del pianeta sono limitate e prima o poi, l'approvvigionamento di tali materiali non potrà tenere il passo con la domanda. Il secondo problema riguarda lo smaltimento di questi dispositivi che consiste in primo luogo al fatto in sé di dover smaltire volumi sempre maggiori di rifiuti, dato il nostro crescente utilizzo, ed in secondo luogo al fatto che questi rifiuti possono essere altamente inquinanti.

La soluzione a questi problemi può essere raggiunta solo abbracciando il concetto di *Economia Circolare*. Questo tipo di economia è nato in contrapposizione al modello di economia lineare adottato finora ed è definito come "un sistema rigenerativo in cui l'input di risorse e gli sprechi, le emissioni e la dispersione di energia sono ridotti al minimo rallentando, chiudendo e restringendo i circuiti di materie prime ed energia; ciò può essere ottenuto mediante progettazione di articoli duraturi, manutenzione, riparazione, riutilizzo e rigenerazione, ristrutturazione e riciclo" (Geissdoerfer *et al.*, 2017).



Figura 9. Rappresentazione grafica dell'Economia Circolare.

## Riciclare i RAEE

Recuperare e riciclare i prodotti più o meno tecnologici è dunque una priorità. Ma non sempre riciclare è semplice. Questo è dovuto all'esistenza dell'entropia, la forza della natura che fa tendere tutto al mescolamento e al caos. L'esistenza dell'entropia, e quindi del secondo principio della termodinamica, impedisce che qualsiasi operazione di riciclo abbia un rendimento del 100%. In Figura 9 è infatti possibile

notare una freccia “residual waste” che indica lo scarto residuo. Questo non è azzerabile ma è minimizzabile sempre più, aumentando l’efficienza del processo. Per tendere alla massima efficienza è necessario perfezionare ed ottimizzare le procedure acquisendo sempre più conoscenze tramite la ricerca.

Tra gli scarti tecnologici più significativi della nostra epoca vi sono i RAEE ovvero i Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (in inglese *WEEE - Waste Electrical and Electronic Equipment*). Questi dispositivi sono generalmente articoli molto sofisticati in cui sono presenti, in miscela, molti elementi spesso rari e non sempre semplici da separare tra loro.



Figura 10. Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE)

Ad esempio, gli smartphone che utilizziamo tutti i giorni, sono a loro volta un assemblaggio di sofisticate componenti ognuna delle quali può contenere molti elementi. Basti pensare che degli 83 elementi stabili della tavola periodica, in uno smartphone ne sono rappresentati ben 62. Molti di questi sono metalli e alcuni di questi sono molto rari e preziosi. Alcuni di questi sono addirittura i cosiddetti metalli delle terre rare (*Rare Earth Elements - REE* da non confondere con RAEE) come il praseodimio (Pr) e il disprosio (Dy).

In aggiunta a ciò, il contenuto di metalli preziosi in alcuni dispositivi tecnologici è addirittura superiore a quello delle rocce ignee o dei minerali da cui questi sono estratti. Prendendo come esempio un metallo prezioso noto a tutti, come l’oro, si stima che nei telefoni cellulari questo può essere presente in concentrazioni dalle 1000 alle 2000 volte superiori rispetto alle rocce ignee da cui viene comunemente estratto. Circa 10 kg di telefoni cellulari, infatti, possono contenere da 1.5 g a 4.0 g di oro.

I RAEE sono quindi un concentrato di metalli preziosi e l’oro non è l’unico, anche se è spesso il metallo che influisce di più sul valore in materie prime del dispositivo stesso (Figura 11) (Hagelüken, 2007; Cui e Zhang, 2008; Tuncuk *et al.*, 2012).

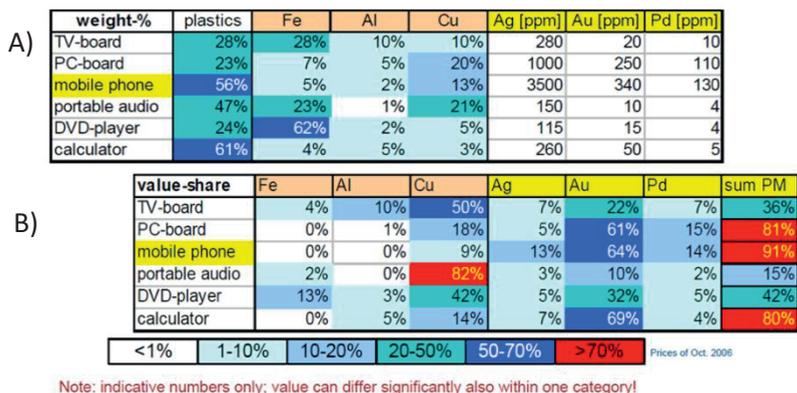


Figura 11. A) Contenuto in peso di alcuni metalli in alcuni tipi di RAEE. B) Percentuale del valore (value-share) in materie prime dovute alla presenza di un dato metallo in un dato tipo di RAEE (sum PM è la somma dei metalli preziosi) (C. Hagelüken 2007).

Riciclare i RAEE quindi, oltre ad essere vantaggioso da un punto di vista ambientale, può esserlo anche dal punto di vista economico, andando così a soddisfare due delle tre condizioni affinché possa esserci lo *Sviluppo Sostenibile*.

Per riciclare i RAEE è possibile utilizzare due tipi di tecnologie. La prima è la pirometallurgia, che prevede l'utilizzo di fornaci, temperature estremamente elevate, alti costi energetici e impianti molto costosi e sofisticati. L'utilizzo di questa tecnologia prevede che i RAEE vengano bruciati per eliminare la plastica mentre successivamente i metalli vengono per lo più separati mediante fusione. Esistono alcuni impianti molto efficienti nel recupero di metalli critici e metalli preziosi ed uno di questi è sito ad Anversa, in Belgio, ed è uno dei più importanti impianti per il riciclo di RAEE in Europa e nel mondo (<https://pmr.unicore.com/en/about-us/>). Tuttavia impianti di questo tipo richiedono investimenti elevati, dell'ordine dei miliardi di euro.

Un'altra tecnologia è invece l'idrometallurgia (Syied, 2012). Tramite questa è possibile recuperare i metalli mediante una serie di processi chimici che vanno dallo scioglimento in soluzione tramite ossidazione, al recupero tramite estrazione e infine all'ottenimento dell'elemento in forma metallica tramite riduzione. Alcune procedure prevedono una ibridazione delle due tecniche precedenti ed in particolare, generalmente si utilizza la pirometallurgia per una prima scrematura e l'idrometallurgia per un recupero selettivo di alcuni metalli.

Il riciclo di metalli da scarti tramite idrometallurgia prevede un primo step di separazione delle componenti meccaniche (parti in plastica, ferro) che può essere adoperata con tecniche moderne di automazione.

Questo prima separazione fisica è seguita dal *leaching*, che è appunto lo step che permette il passaggio dei metalli in una soluzione acquosa. Sostanzialmente il *leaching* prevede una reazione di ossidazione del metallo. Ossidare un metallo vuol dire modificare la sua natura chimica cosicché questo non sia più nella sua forma elementare ma in una forma ossidata che in quanto tale può essere disciolta in una soluzione acquosa.

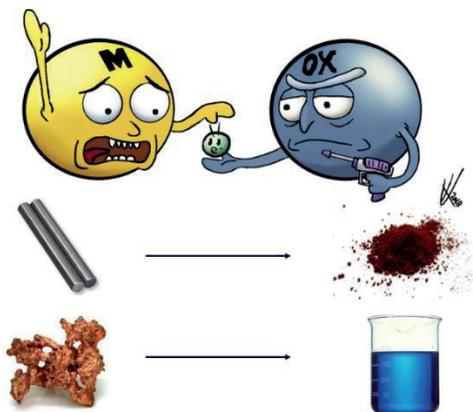


Figura 12. L'ossidazione dei metalli ed alcuni esempi.

L'estrazione di metalli tramite *leaching* è un processo di vecchia data che prevede l'utilizzo di una sostanza, detta ossidante, in grado di ossidare il metallo. Processi del secolo scorso prevedevano, però, quale agente ossidante, il cianuro. Purtroppo, questa tecnica viene utilizzata ancora oggi nei paesi più poveri per estrarre oro da RAEE con metodi dozzinali, pericolosi ed inquinanti,

Un ossidante alternativo, adottato più di recente (ma anch'esso conosciuto in antichità) è l'acqua regia. Tuttavia, l'utilizzo di questa sostanza non è privo di problematiche ambientali. La ricerca in ambito chimico ha portato alla scoperta, negli ultimi anni, di ossidanti molto più green quali tiourea, tiocianato o ipoclorito, solo per citarne alcuni (Syied, 2012).

Una volta disciolti i metalli e passati in soluzione acquosa, è possibile sequestrarli da questa e portarli in un'altra soluzione in cui il solvente, detto *solvente estraente*, è immiscibile con l'acqua. Questa tecnica è chiamata *estrazione*. Per fare ciò si utilizzano delle molecole, chiamate leganti, che agiscono come delle "pinzette" molecolari (Figura 13).

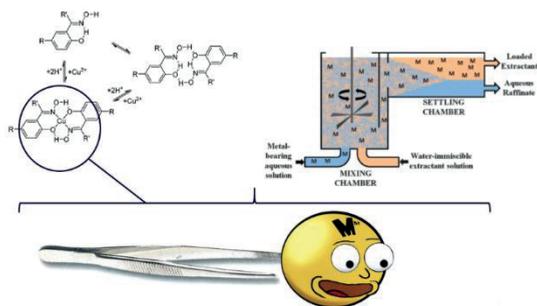


Figura 13. Separazione dei metalli mediante estrazione liquido/liquido.

Tali “pinzette” sono presenti nel *solvente estraente* che messo in contatto con la soluzione acquosa contenente i metalli, sono in grado di sequestrare selettivamente uno specifico metallo. I due liquidi vengono dunque separati (in quanto immiscibili è sufficiente interrompere l’agitazione) e la soluzione acquosa viene veicolata verso altre estrazioni per recuperare altri metalli, mentre il *solvente estraente*, arricchito del metallo selezionato viene portato verso l’ultimo step.

Il processo finale consiste nella *riduzione* (Figura 14) che è appunto l’esatto opposto della ossidazione (*leaching*) vista in precedenza. In questo step, il metallo viene riportato nella sua forma elementare mediante l’utilizzo di un *agente riducente*. Qui la scelta è molto vasta, e molti agenti riducenti di vecchia data sono tutt’ora utilizzati in quanto ampiamente disponibili e dal profilo eco-tossicologico molto vantaggioso (si veda ad esempio il solfato ferroso).

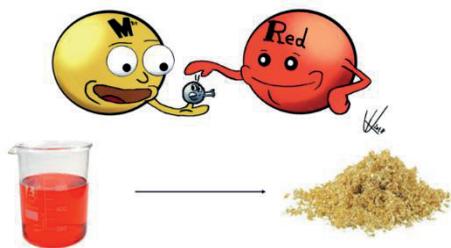


Figura 14. Riduzione del metallo.

L’efficienza e la sostenibilità dell’intero processo di riciclo dei metalli dai RAEE dipendono da ogni singolo step appena visto e dalle sostanze utilizzate nelle varie fasi. La scelta dell’ossidante, del solvente estraente e dei leganti (le “pinzette”) e della loro efficienza sono tutti fattori che impattano sul rendimento e la sostenibilità economica e ambientale del processo. Grazie alla ricerca si stanno facendo progressi in ognuno di questi campi. A titolo di esempio si segnala che, nel 2009, è stato

scoperto (Kawakita *et al.*, 2009) che una di queste pinzette molecolari in grado di sequestrare selettivamente l'oro da soluzioni acquose è presente nelle bucce d'arancia. Aderendo perfettamente al concetto di *Economia Circolare*, il gruppo di ricerca giapponese ha quindi proposto di utilizzarle nell'*estrazione* di questo metallo, aumentando la sostenibilità di questo step, in quanto facente utilizzo di una materia prima recuperabile dallo scarto della filiera alimentare.

In conclusione, il riciclo dei RAEE è una priorità dato il largo consumo che l'essere umano fa dei dispositivi elettrici ed elettronici. D'altra parte, questo è non solo eticamente ed ambientalmente corretto ma può anche essere economicamente vantaggioso. Questo rientra perfettamente nel concetto di *Sviluppo Sostenibile*.

Per aumentare la sostenibilità c'è bisogno di costante ricerca e innovazione tecnologica e queste vanno supportate e finanziate. Solo progredendo nella conoscenza della chimica (e nelle scienze in generale) riusciremo a far tendere a zero gli scarti residui delle nostre attività e a dirigerci verso un futuro più sostenibile.

## Bibliografia

- Anastas, P., Warner, J. (1992). I dodici principi della Green Chemistry. <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>.
- Cui, J., Zhang, Z. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228–256 e bibliografia al suo interno.
- Geissdoerfer, M. *et al.* (2017). The Circular Economy e A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, 143, 757-768.
- Hagelüken, C. (2007) 6th session of OEWG Basel convention.
- Impianto Umicore, Antwerpen (Anversa), Belgio. <https://pmr.umicore.com/en/about-us/>.
- Kawakita, H. *et al.* (2009). Selective Gold Recovery Using Orange Waste. *Separation Science and Technology*, 44(12), 2797-2805.
- *Our Common Future* conosciuto anche come Brundtland report, Report of the World Commission on Environment and Development (1987). <https://archive.org/details/ourcommonfuture00worl/page/n7/mode/2up>.
- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30–51.
- Tuncuk *et al.* (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25, 28–37.



Il Piano Lauree Scientifiche è oggi il principale strumento di orientamento universitario operante in Italia per le discipline scientifiche ed è comunemente riconosciuto con un esempio di *best practice*, al punto da divenire un modello per programmi simili in altri ambiti disciplinari.

Dal 2005, anno della sua istituzione, i vari dipartimenti dell'Università degli Studi di Napoli Federico II di riferimento per le aree disciplinari si sono progressivamente aggregati al progetto, accogliendo ogni anno migliaia di studenti delle scuole superiori di Napoli e provincia.

Le attività di orientamento per gli studenti ruotano attorno ai Laboratori PLS e alla Scuola Estiva per Studenti, in cui gli studenti si confrontano con tematiche e metodologie proprie delle discipline.

In questo volume sono raccolte le sintesi delle lezioni e gli esercizi presentati agli incontri della Scuola Estiva per Studenti del 2020.

