

**Università degli Studi
di Cagliari**

**Dipartimento di
Chimica Inorganica
ed Analitica**

**Dipartimento di
Ingegneria Elettrica
ed Elettronica**



**Dott. Angela Serpe
Prof. Paola Deplano**

Prof. Massimo Vanzi

**“La metodologia per il
recupero dei Metalli Nobili
dai RAEE”**

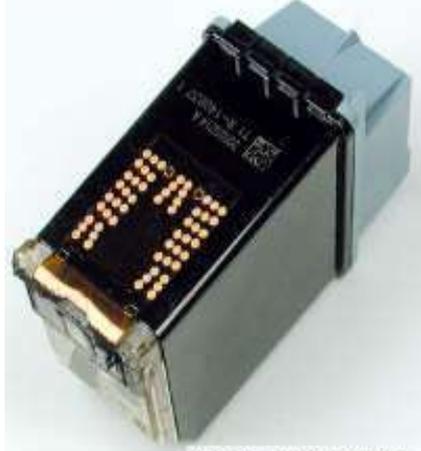


IL PROGETTO

Finalità:

**Dissoluzione e recupero selettivo
dei metalli preziosi dai RAEE
mediante attacchi chimici poco
aggressivi ed eco-compatibili**

Classi di RAEE selezionate



CARTUCCE INK-JET

SIMCARDS



SCHEDE ELETTRONICHE

Classi di Reagenti Selezionati

Addotti con alogeni/interalogeni di:

1) Ditirossammidi cicliche epta-atomiche

2) Ditirossammidi lineari 1^e e 2^e

3) Dialchil (o morfolin) tiuram disolfuro

Caratterizzazione dei Reagenti:

Analisi Elementare C, H, N, S

Diffrazione di Raggi X

Spettroscopie: UV-Vis, IR, RAMAN

Voltammetria Ciclica

I reagenti selezionati accoppiano in un'unica molecola la capacità complessante del legante con quella ossidante dell'alogeno.



- **ALTAMENTE EFFICIENTI
NELL'OSSIDAZIONE DELL'ORO**
- **LAVORANO IN CONDIZIONI
SPERIMENTALI BLANDE**
- **SONO DI FACILE IMPIEGO**
- **NON SONO CITOTOSSICI**

TRATTAMENTI SUI RAEE

- **Pre-trattamenti per la rimozione di eventuali interferenti metallici e non.**
- **Dissoluzione selettiva del rame →**
Recupero del Rame
- **Dissoluzione selettiva dell'oro →**
Recupero dell'Oro

CARTUCCE



Composizione del campione:

- **Contenitore plastico dell'inchiostro, collanti, inchiostro**
- Metalli: **Rame** e **Oro**

1° Trattamento:

Rimozione Contenitore Plastico



Cartucce HP: Rimozione meccanica della linguina dal contenitore

Cartucce Lexmark: Rimozione meccanica della linguina e scollaggio dei contatti con acetone freddo.

Linguina + contatti

Contenitore
+ inchiostro

Macinazione
e lavaggio
con acetone

smaltimento differenziato

CARTUCCE

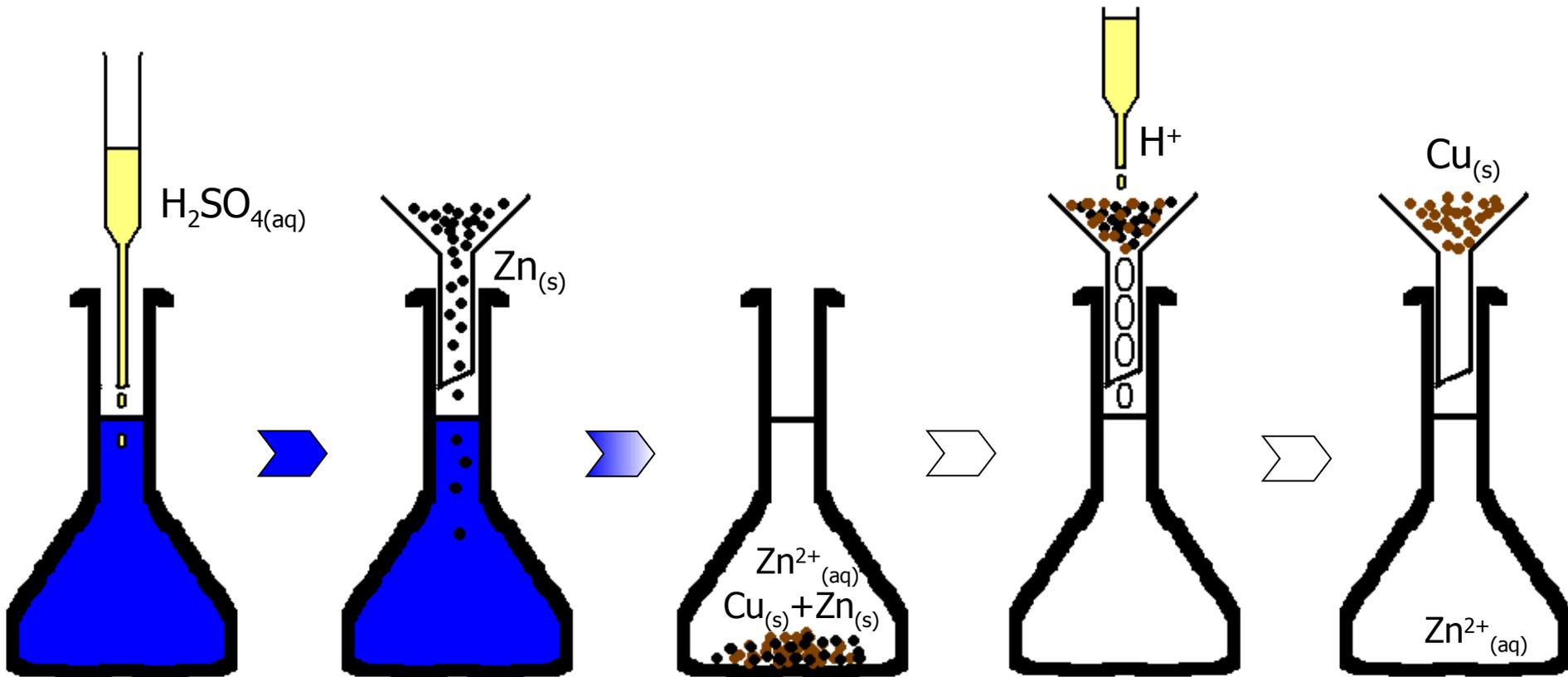


2° Trattamento:

Dissoluzione selettiva del Rame

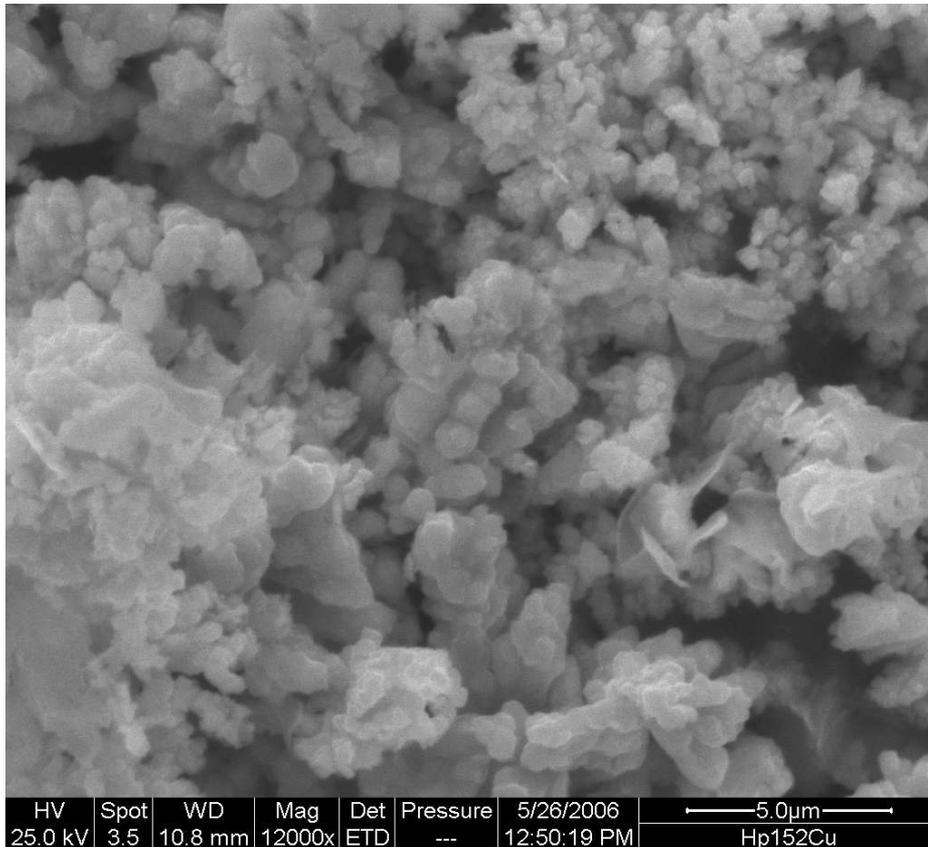


► Recupero del rame metallico dalla soluzione



Recupero del rame dalla soluzione di estrazione

Rame recuperato su tre campioni di cartucce HP: tra 100 e 170 mg.



Caratterizzazione morfologica mediante SEM di un campione di recupero del rame da cartucce HP, mediante riduzione con zinco metallico: le dimensioni medie delle particelle risultano pressoché uniformi e dell'ordine delle centinaia di nm ($\sim 500\text{nm}$).

Microanalisi: il campione è composto da **rame** ($\sim 85\%$) e da **zinco** ($\sim 15\%$).

Il residuo di Zn può essere eliminato migliorando l'efficienza del lavaggio del solido con acidi diluiti.

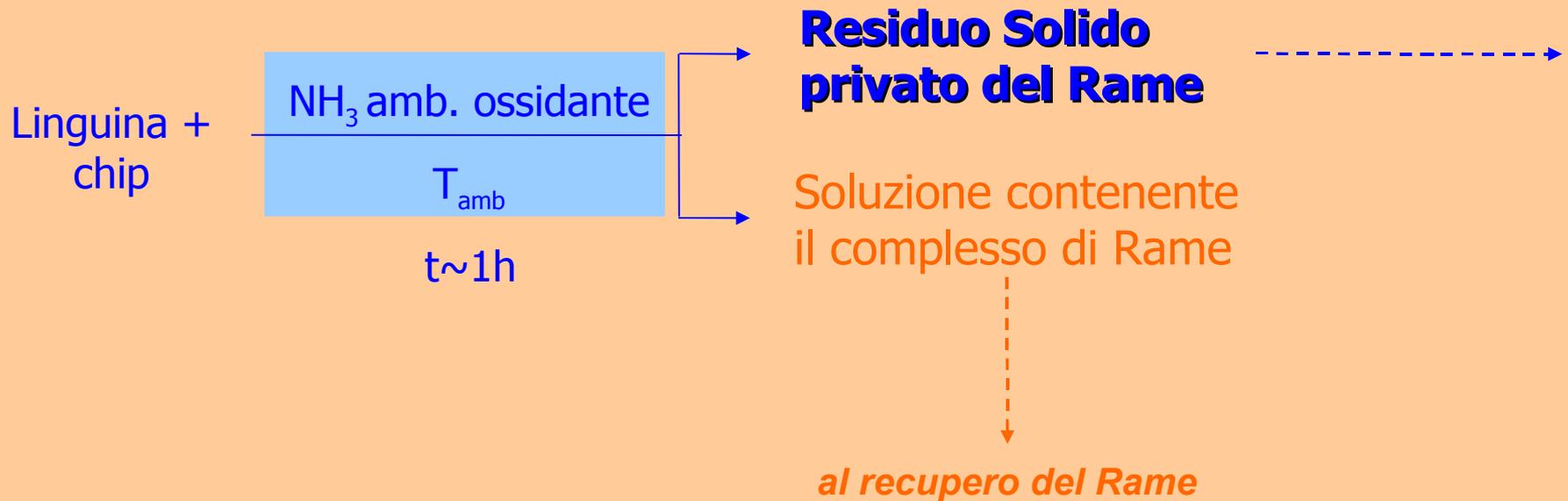
Il rame può essere anche recuperato sotto forma di ossido per evaporazione dell'ammoniaca, e successivamente ridotto e raffinato.

CARTUCCE



2° Trattamento:

Dissoluzione selettiva del Rame



CARTUCCE

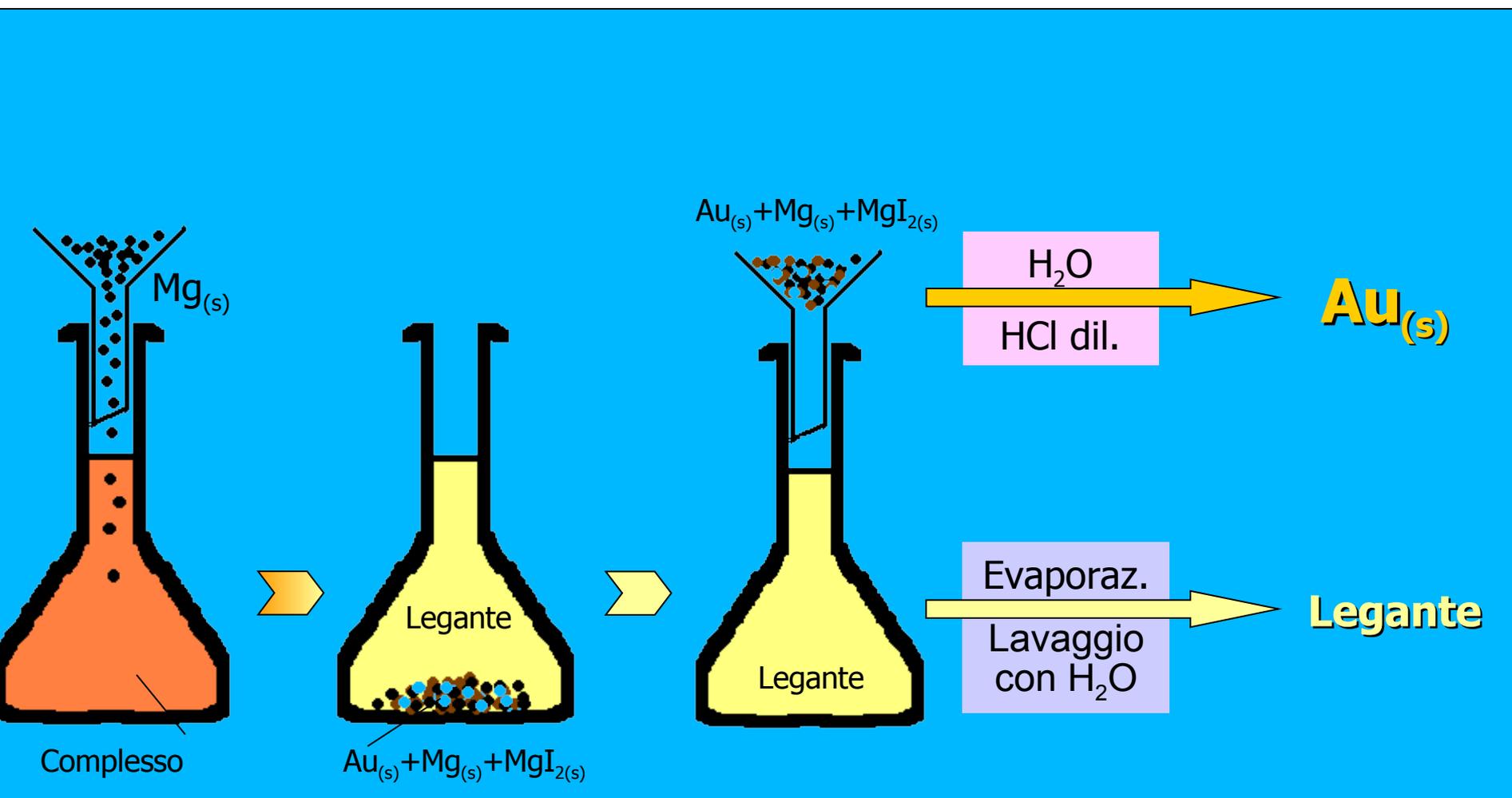


3° Trattamento:

Dissoluzione selettiva dell'Oro



Recupero dell'oro metallico e del reagente dalla soluzione e valutazione della qualità del metallo recuperato.



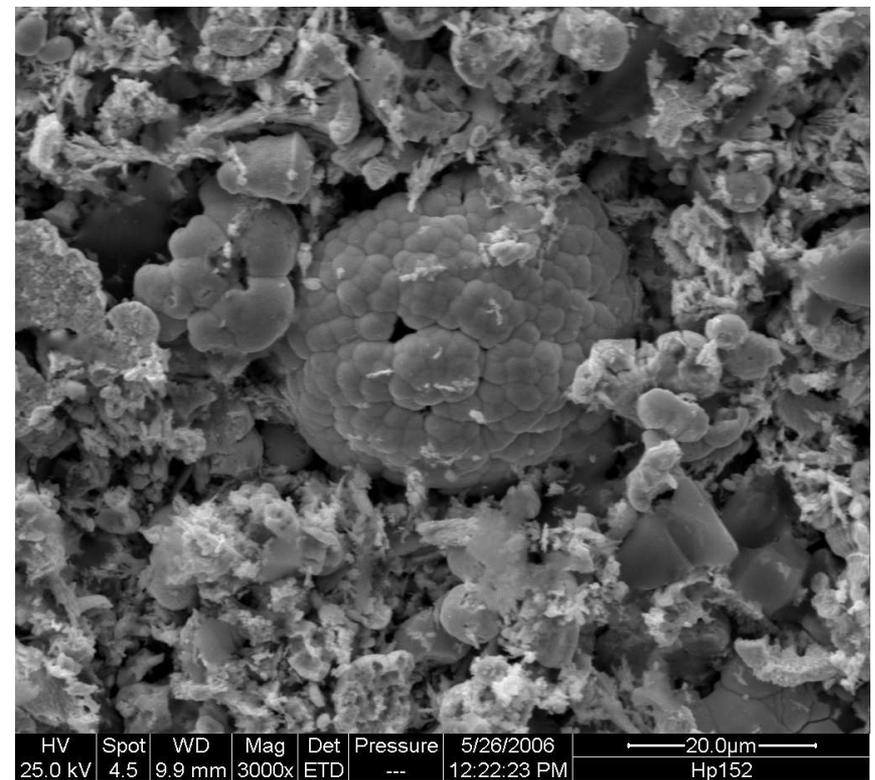
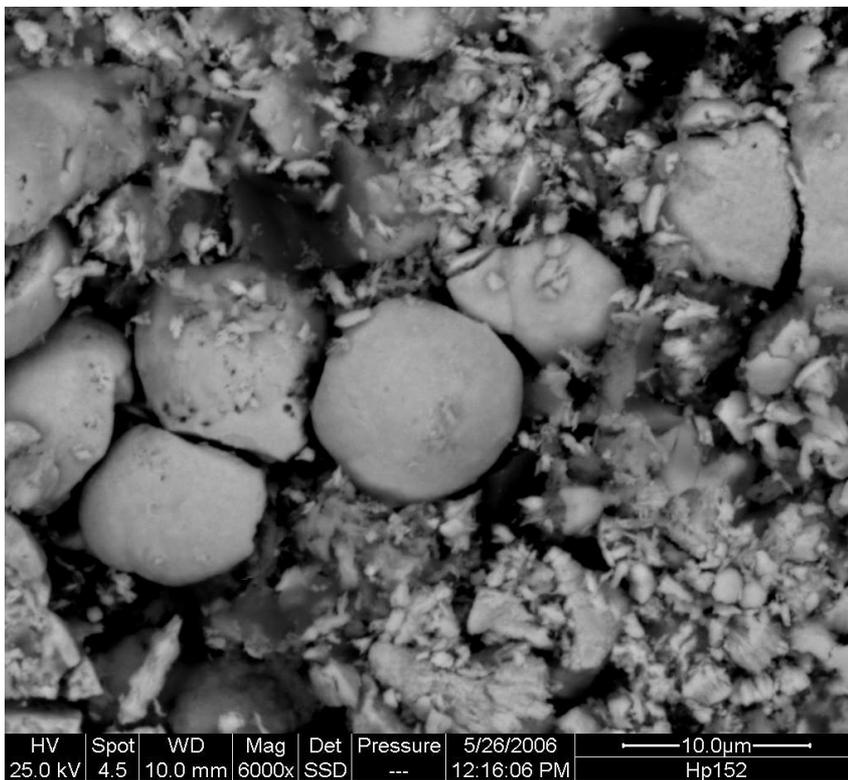
Recupero di oro e reagente dalla soluzione di estrazione

Teoricamente le rese di recupero di oro e legante dovrebbero essere quantitative.

Sperimentalmente:

- nel caso del **recupero del metallo** c'è corrispondenza tra resa teorica e sperimentale (4.5 mg recuperati da cartuccia HP 15 black);
- nel caso del **recupero del legante** interviene qualche processo di degradazione del reagente che ne riduce, in modo ancora poco controllato, la resa.

Allo stato attuale, si è riusciti ad ottenere rese di recupero del legante di circa il 60%.



Caratterizzazione morfologica mediante SEM di un campione di recupero dell'oro da cartucce HP, mediante riduzione con magnesio metallico: le dimensioni medie delle monoparticelle risultano poco uniformi e si distribuiscono nel range 0.5-10μm.

Microanalisi: il campione è composto da **oro** (~95%) e da **magnesio** (~5%).

Il residuo di Mg può essere eliminato migliorando l'efficienza del lavaggio con HCl diluito.

CARTUCCE: considerazioni

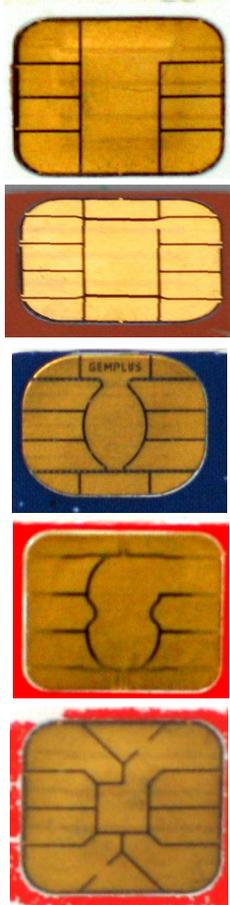
- Peso medio CARTUCCIA 70g \Rightarrow **Cu $\sim 0.2\%$ _(p/p)**
Au $\sim 0.01\%$ _(p/p)
- Peso medio LINGUINA+CHIP 350Mg \Rightarrow **Cu $\sim 40\%$ _(p/p)**
Au $\sim 0.2\%$ _(p/p)
- Contenuto medio metalli: **Cu 125 mg (96%)**
Au 5 mg (4%).
- MN recuperati (Resa %): **Cu 125 mg (100%)**
Au 5 mg (100%).
- Il contenuto di oro e rame nelle cartucce HP black e color risulta essere analogo, a conferma di quanto espresso dalle analisi al SEM.
- La macinazione del campione riduce i tempi di attacco.

SIMCARDS



Composizione del campione:

- **Supporto plastico**
- Metalli: **Nichel, Rame e Oro**



1° Trattamento:

Rimozione Supporto Plastico

SIM intera



SIM
macinata

• Bagno in Acetone
Caldo

• Rimozione del
supporto galleggiante
assieme al solvente

• Bagno in Acetone Caldo

• Rimozione meccanica del supporto

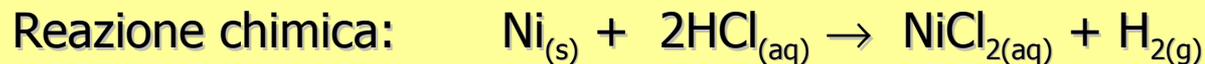
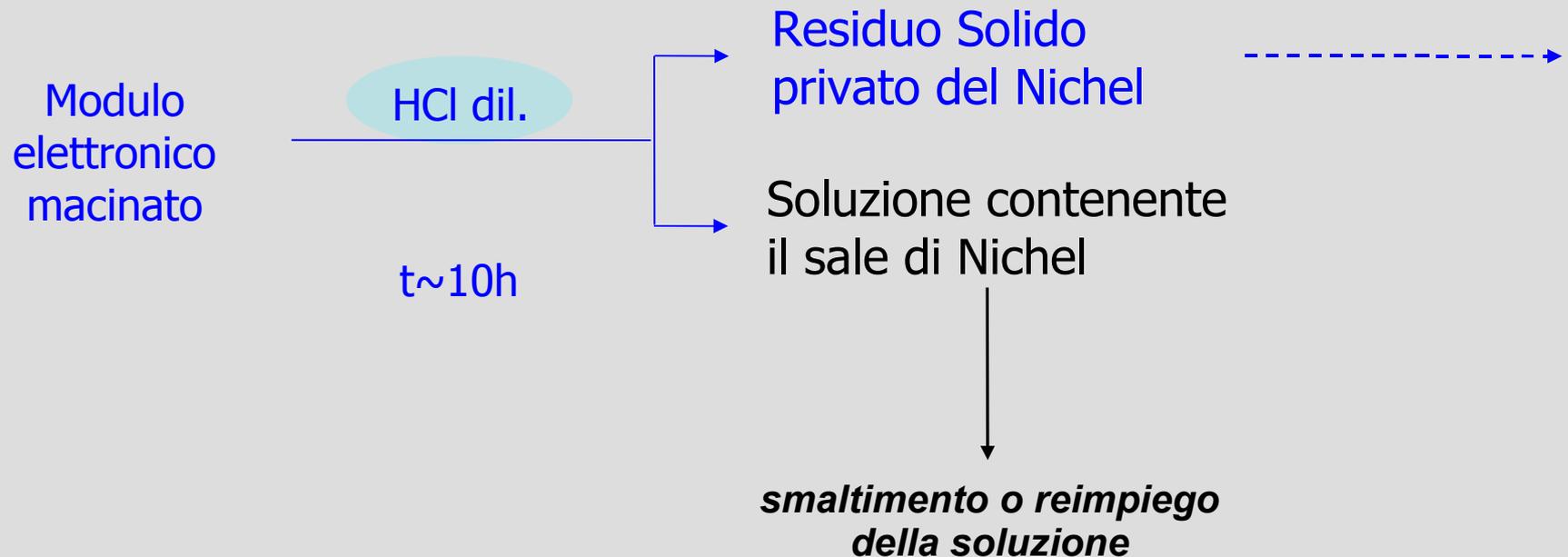
*Tracciati moduli
elettronici delle
SIMCARDS trattate.*

SIMCARDS



2° Trattamento:

Dissoluzione selettiva del Nichel

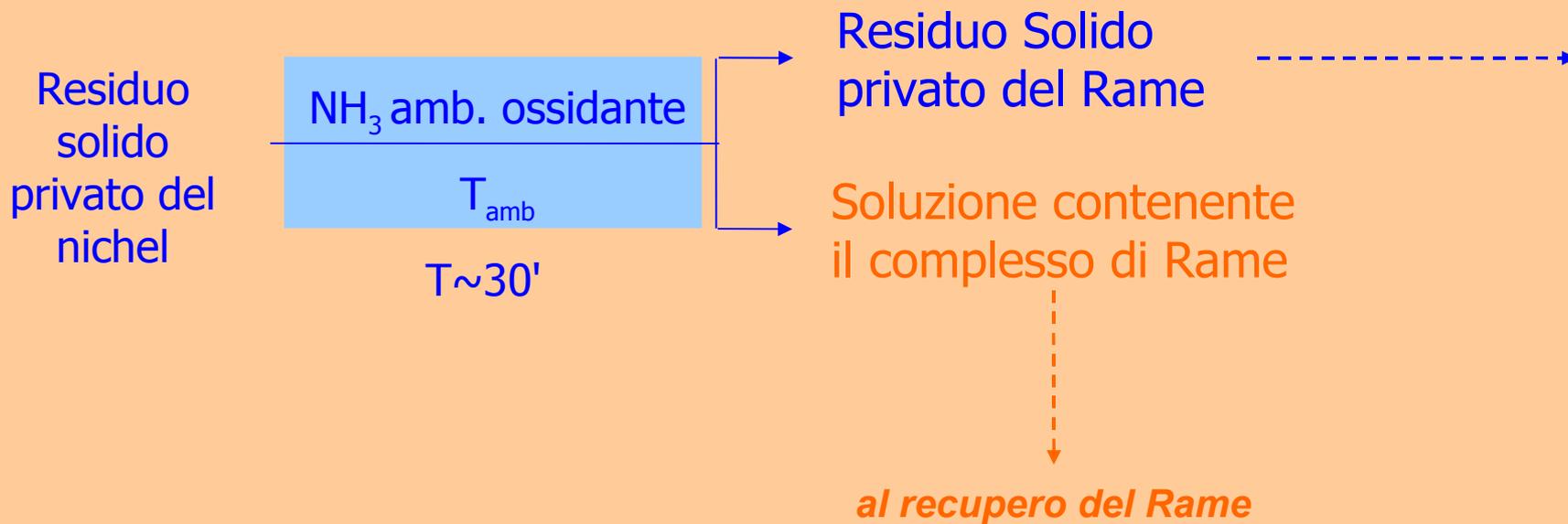


SIMCARDS



3° Trattamento:

Dissoluzione selettiva del Rame



SIMCARDS



4° Trattamento:

Dissoluzione selettiva dell'Oro



SIMCARDs: considerazioni

- Peso medio SIMCARDs 400mg \Rightarrow **Cu $\sim 10\%$ _(p/p)**
Ni $\sim 1\%$ _(p/p)
Au $\sim 0.1\%$ _(p/p)
- Contenuto medio percentuale: **Cu 40 mg (90%)**
Ni 4 mg (9%)
Au 0.4 mg (1%)
- MN recuperati (Resa %): **Cu 40 mg (100%)**
Au 0.3 mg (75%)
- E' consigliabile macinare i campioni: evita rimozione manuale supporto plastico; espone metalli all'attacco.

SCHEDE ELETTRONICHE

- Campioni qualitativamente e quantitativamente eterogenei
- Su una scheda di circa 20 g si trovano circa 3 g di metalli di cui 1-10 mg sono di oro.
- Il campione adatto al trattamento deve aver subito i seguenti trattamenti:
 - a) macinazione
 - b) separazione dei metalli magnetici
 - c) separazione dei materiali plastici



MACINATO di RAEE



Campione industriale sottoposto ai seguenti trattamenti:

- a) macinazione
- b) separazione dei metalli magnetici
- c) separazione dei materiali plastici
- d) separazione dell'alluminio

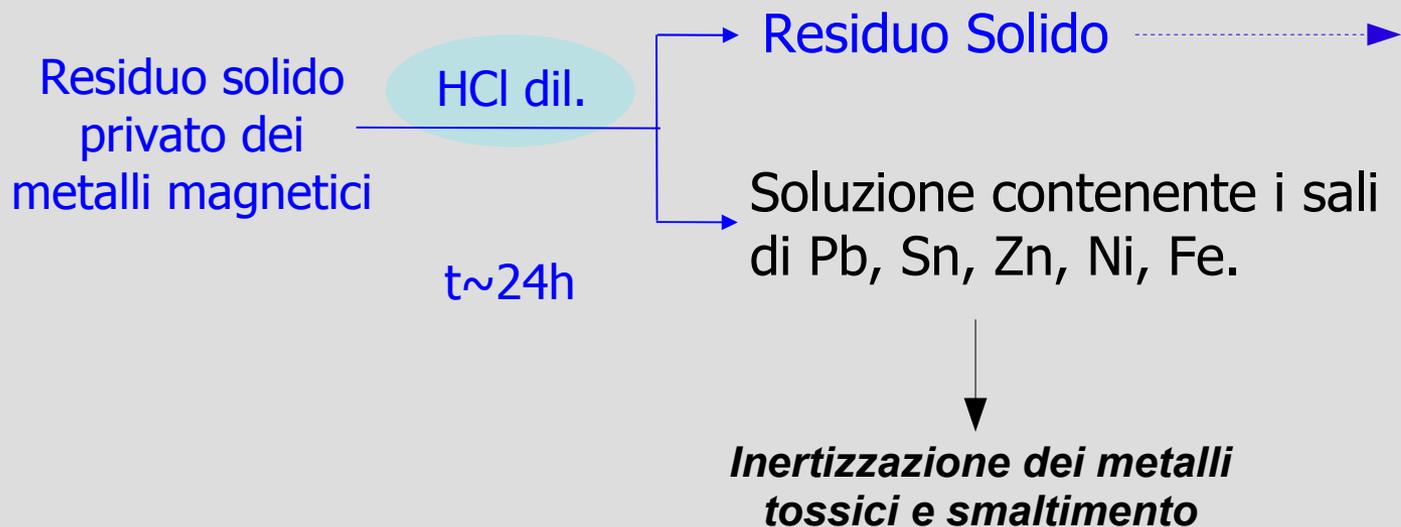
- Campione fortemente eterogeneo: dipende, istante per istante, dalla tipologia di rifiuti macinati.
- Composizione media percentuale campione esaminato:
Cu 79%, Sn 10%, Pb 7%, Zn 2%, Ni 0.5%, Ag 0.06%,
Au 0.01%, Altri Metalli (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Cd) 1.43%

MACINATO di RAEE



1° Trattamento:

Dissoluzione selettiva di Pb, Sn, Zn e Ni, Fe (*tracce*)



MACINATO di RAEE



2° Trattamento:

Dissoluzione di Rame ed Argento (*tracce*)

Residuo
solido
privato di
Pb, Sn, Zn,
Ni, Fe

NH₃ amb. ossidante

T_{amb}

T~2h

Residuo Solido
privato di Cu e Ag

Soluzione contenente i
complessi di Cu e tracce di Ag

al recupero del Rame

MACINATO di RAEE



4° Trattamento: Dissoluzione dell'Oro

Residuo Solido
contenente Oro

Reagenti di Sintesi

Acetone, T_{amb}

$t \sim 8h$

Residuo Solido
senza Metalli

→ *smaltimento*

**Soluzione contenente
il complesso d'Oro**

al recupero dell'Oro
e del reagente

MACINATO di RAEE: Considerazioni

- Contenuto medio di rame ed oro su 10 g di macinato: **Cu 7,9 g**
Au 1 mg
- MN recuperati su 10 g di macinato (Resa %): **Cu 7.5 g (95%)**
Au 0.96 mg (96%)
- Il campione può essere fortemente arricchito in MN selezionando opportunamente i pezzi da macinare.
- I risultati ottenuti su un campione di così varia composizione e con un tenore così basso di oro dimostra l'applicabilità del metodo alla gran parte dei RAEE esistenti, selezionati per tipologia o tutti contemporaneamente.

Conclusioni....

Si è messa a punto una metodica innovativa di estrazione e recupero di **Oro** e **Rame** da RAEE, di potenziale interesse industriale per **efficienza, semplicità e basso impatto ambientale**, che è **oggetto di brevetto**: *P. Deplano, M.L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe, M. Vanzi, Proprietà C21, Brevetto n. RM2007A000073 del 13/02/2007.*

.... e **Prospettive**

- **Progettazione e realizzazione di un impianto pilota per il trasferimento tecnologico alla scala industriale dei risultati ottenuti su scala di laboratorio;**
- **Valutazione del rapporto costo/benefici associata al processo su scala industriale.**