



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

DOTTORATO IN INGEGNERIA DEI MATERIALI  
E DELLE MATERIE PRIME  
XXIX CICLO

TECNICHE E PROCEDURE INNOVATIVE PER IL  
TRATTAMENTO DEI RIFIUTI PROVENIENTI DA  
PLASTICHE POST-IMBALLAGGIO E  
APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED  
ELETTRONICHE  
FINALIZZATO AL RICICLO

Ing. Fabio Potenza

Docente guida: Prof. Giuseppe Bonifazi



Se non fai parte della soluzione,  
fai parte del precipitato.

Henry J. Tillman



## **INDICE**

<b>1 INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>2 GESTIONE DEI RIFIUTI IN UE</b>	<b>9</b>
2.1 Direttiva sui rifiuti 2008/98/CE	9
2.2 Direttiva sull'incenerimento dei rifiuti 2000/76/CE	12
2.3 La gestione dei rifiuti elettronici, direttiva 2012/19/EU	15
2.4 Attuazione della direttiva 2012/19/EU sui RAEE	18
<b>3 TECNICHE PER IL RECUPERO E IL RICICLO DEI MATERIALI</b>	<b>21</b>
3.1 Riciclaggio fisico	22
3.2 Separazione in base alla forma	22
3.3 Separazione magnetica	23
3.4 Separazione per densità	24
3.5 Separazione elettrostatica	25
3.6 Separazione mediante processi chimici	25
3.7 Pirolisi	26
3.8 Gassificazione e co-combustione	27
3.9 Processo pirometallurgico	28
3.10 Processo idrometallurgico	28
3.11 Processo biometallurgico	29
3.12 Applicazioni in letteratura	30
<b>4 MATERIALI E METODO</b>	<b>35</b>
4.1 Plastiche pos-imballaggio a fine vita	35
4.2 Schede elettroniche a fine vita	36
4.3 Integrated circuit components	40
4.4 Schede elettroniche di iPhone	44
<b>5 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE IMPIEGATE</b>	<b>45</b>
5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	45
5.2 Analisi d'immagine iperspettrale nel campo del NIR e VIS-NIR	46
5.3 Analisi ShortWave Infrared	50
5.4 La spettrofotometria a radiazione di fluorescenza X	52
5.4.1 Applicazioni della micro-fluorescenza X	52
5.4.2 Spettrometro M4 Tornado – Bruker	53
5.5 Scanning Electron Microscope – SEM	54
5.6 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy	55
5.7 Processo di lisciviazione chimica degli scarti elettronici	56
5.7.1 Lisciviazione ICC	56
5.7.2 Lisciviazione schede elettroniche iPhone	56

5.8 Processo di separazione sperimentale, Reflux Classifier	56
6 ANALISI E ACQUISIZIONE DELLE IMMAGINI IPERSPETTRALI	61
6.1 Principal Component Analysis e pre-processamenti	62
6.2 Selezione delle lunghezze d'onda	63
6.3 Partial Least Square Discriminant Analysis	63
7 RISULTATI PLASTICHE POST - IMBALLAGGIO A FINE VITA	65
7.1 Analisi sink-float polimeri plastici	65
7.2 Analisi FT-IR dei polimeri plastici	66
7.4 Determinazione dello spessore dei polimeri plastici	67
7.5 Analisi d'immagine iperspettrale dei polimeri plastici	67
7.6 Separazione per gravità e controllo di qualità	72
7.7 Analisi FT-IR della frazione pesante	72
7.8 Analisi d'immagine iperspettrale, PCA E PLS-DA	73
7.9 Analisi Calorimetrica	78
8 RISULTATI PRINTED CIRCUIT BOARDS	79
8.1 Analisi Granulometrica	79
8.2 Analisi $\mu$ XRF	79
8.3 Analisi SWIR	85
8.4 Modello PLS-DA applicato alle schede	87
8.4.1 Prima prova di classificazione	89
8.4.2 Seconda prova di Classificazione	89
9 ICC CERAMICO E PLASTICO	91
9.1 Macinazione e separazione magnetica	91
9.2 Analisi granulometrica	91
9.3 Caratterizzazione e analisi SEM	92
9.4 Analisi $\mu$ XRF dei campioni ICC investigati	97
9.5 Analisi iperspettrale VIS-NIR e creazione del data-set	99
9.5.1 Analisi PCA e classificazione PLS-DA per campioni omogenei	101
9.5.2 Analisi PCA e classificazione PLS-DA per campioni bulk	102
9.6 Fase di lisciviazione chimica	108
9.7 Analisi Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy	110
10 CARATTERIZZAZIONE SCHEDE DI IPHONE	113
10.1 Analisi $\mu$ XRF delle schede iPhone	113
10.2 Analisi SEM del campione macinato	117
10.4 Analisi d'immagine iperspettrale – SWIR	117
10.5 Lisciviazione chimica e analisi ICP-OES	119
11 CONCLUSIONI E RACCOMANDAZIONI FINALI	123

Appendice A – Analisi PCA e PLS-DA particelle schede	131
Appendice B – Immagini e spettri analisi SEM e microXRF	141
Appendice C – Analisi $\mu$ XRF di residui ICC, fase di lisciviazione	178
Appendice D – Mappatura e analisi $\mu$ XRF e SEM di iPhone	185
Bibliografia	204



# 1 INTRODUZIONE

Gli sforzi della Comunità Europea sono volti alla crescita economico-produttiva anche in relazione alla corretta gestione del ciclo dei rifiuti, con il crescente impegno della società al raggiungimento degli obiettivi comunitari. Il recupero di energia dagli scarti della raccolta differenziata, il recupero di materia ed energia, la riduzione del consumo di materie prime e l'abbattimento delle emissioni di CO<sub>2</sub>, rappresentano le principali strategie per lo sviluppo sostenibile. Tutto questo è possibile rilanciando la pratica europea di considerare i rifiuti come risorsa per l'industria. Rientrano tra le opere di salvaguardia e protezione ambientale le attività di: messa in sicurezza, messa in riserva, stoccaggio, deposito temporaneo, smaltimento, recupero e trattamento dei rifiuti. Il crescente benessere degli Stati occidentali e la crescita esponenziale di quelli orientali come Cina e India, è proporzionale al consumo di energia e materie prime che quotidianamente vengono utilizzate. L'innovazione tecnologica negli ultimi dieci anni ha cambiato in modo radicale il mondo delle comunicazioni, accelerando il commercio, le importazioni e le esportazioni di materie prime. Infatti il progresso tecnologico e lo sviluppo industriale, hanno portato un incremento dei consumi di materie prime e dei relativi beni di consumo, grazie anche al miglioramento delle condizioni economiche e di vita, che tuttavia comportano una esponenziale produzione di rifiuti. Conseguenzialmente sono cresciute le problematiche connesse all'integrazione delle attività relative alla gestione dell'intera filiera dei rifiuti; la diversità dei prodotti di consumo e la loro complessità tecnologica comportano un aumento della difficoltà della gestione (*raccolta, trattamento e smaltimento*) di un numero sempre maggiore di rifiuti che non sono recuperati e valorizzati. Basti pensare a come lo sviluppo delle città, la richiesta di energia e l'impiego di materiali (come i materiali da costruzione) rappresentino un metabolismo in continua e costante evoluzione in cui i flussi di materie prime e scarti circolano in modo continuo e programmato, quasi come un vero e proprio ecosistema. Pertanto uno studio dei flussi ci permette di intervenire in modo mirato verso una programmazione sostenibile di decommissioning e di sviluppo verso efficienti sistemi di gestione integrata del ciclo dei rifiuti per le aree urbane. L'integrazione di sistemi innovativi per il riciclaggio dei materiali, risulta di fondamentale importanza per poter colmare le oscillazioni dei costi delle materie prime impiegate. Per esempio un vantaggio competitivo ottenuto dal riciclo dei rifiuti elettronici è la presenza di metalli preziosi e terre rare contenuti al loro interno. Il corretto recupero di questi materiali può rappresentare una risorsa reale per l'economia Europea, in quanto rappresenta un materiale immediatamente disponibile sul mercato.

Solo nel 2012 il 35% (corrispondente a 3,3 milioni di tonnellate) di rifiuti elettronici è stato ufficialmente recuperato, mentre ben il 65% (pari a 6,2 milioni di tonnellate) è stato gestito in modo illegale oppure identificato come indifferenziato [1]. Quindi il concetto di economia circolare rientra nell'approccio di *urban mining*, che individua nelle grandi città rilevanti scorte di materiali (come anche nelle

discariche) rappresentando una miniera disponibile per il riutilizzo [2]. Appare quindi di importanza vitale promuovere una corretta gestione del ciclo dei rifiuti, che sia però successiva a una fase di prevenzione del prodotto a fine vita, andando a ridurre a monte i costi dello smaltimento finale. Ad esempio il riciclo dei microprocessori (definiti anche Integrated Circuit Chip - ICC) risulta un'interessante opzione per ridurre l'impatto ambientale che comporta l'estrazione dei materiali con cui sono prodotti (emissioni di CO<sub>2</sub> e agenti chimici nocivi per l'ambiente) con il vantaggio di recuperare metalli preziosi e terre rare. Il riciclo di questi componenti rappresenta una vera risorsa per il territorio e per l'economia. Adottare strategie di riciclaggio innovative e a basso impatto ambientale porterà indubbiamente ad un miglioramento delle condizioni ambientali a livello globale. Uno dei primi step è la caratterizzazione dei componenti dei microprocessori a fine vita per effettuare una concreta individuazione delle materie prime secondarie presenti. In questa prospettiva lo sviluppo di strategie online per il riconoscimento degli scarti provenienti dai rifiuti elettronici, in grado di effettuare un controllo di qualità del materiale trattato, oppure rilevamenti e monitoraggi durante le fasi del processo di riciclaggio, rappresenta un vantaggio competitivo risultando una soluzione efficace e affidabile con bassi costi di utilizzo. Esistono molteplici tecnologie per il trattamento e il recupero dei rifiuti, quelle più consolidate sono facilmente riconducibili all'*incenerimento* (anche con l'eventuale recupero energetico), ai trattamenti *chimico-fisico*, *biologico* e allo *smaltimento nel suolo-sottosuolo* degli scarti. Inoltre, non bisogna dimenticare che ogni trattamento o tecnologia impiegata per il processo comporti sempre una relativa produzione di scarti, pertanto la pratica dell'*incenerimento* (ossidazione spinta della materia) genera rifiuti solidi (ceneri), liquami (acque di lavaggio e asportazione delle ceneri, affluenti di torri di lavaggio a umido, ecc.) e gassosi. Inoltre il relativo trattamento di questi scarti comporta una notevole produzione di emissioni, una produzione di rifiuti sicuramente ridotta rispetto al materiale in ingresso e una gestione più semplice dell'intera filiera. L'*incenerimento* è il sistema più diffuso per il trattamento dei rifiuti pericolosi prevalentemente organici; ovviamente il vantaggio che si ottiene con questa tecnica è la drastica riduzione di volume di rifiuti accumulati, con la conseguente produzione di sostanze inquinanti che si trovano nei fumi e nei rifiuti trattati.

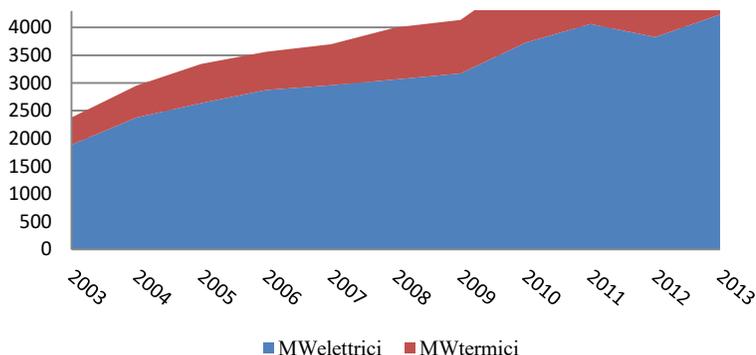
Diversi sono invece i processi di stabilizzazione che hanno come obiettivo quello di modificare alcune proprietà fisico-chimiche di un rifiuto, rendendolo pericoloso e non pericoloso se non inerte. Diversi sono invece i processi di stabilizzazione che hanno come obiettivo quello di modificare alcune proprietà fisico-chimiche di un rifiuto, rendendolo pericoloso e non pericoloso se non inerte. I materiali che non possono essere in nessun modo trattati o recuperati, vengono conferiti in impianti di smaltimento nel suolo e sottosuolo [3], che risulta essere una pratica non più sostenibile. L'imperativo, derivato dalla strategia Europea di utilizzo efficiente delle risorse, è ridurre in maniera drastica il quantitativo di rifiuti conferiti in discarica, incrementando parallelamente il recupero di materia ed energia al pari di quanto avviene nei Paesi Europei più virtuosi. Attraverso la direttiva 2008/98/CE l'Europa ha introdotto e definito il principio di End of Waste (EoW) aprendo la strada al riuso di materiali di scarto provenienti da cicli di produzione/riciclo e definendo così i *sottoprodotti*. Con l'entrata in vigore del

principio di EoW si definisce la cessazione della qualifica di rifiuti e l'impiego dei CSS, considerato a tutti gli effetti un combustibile e non un rifiuto. Questo passaggio rappresenta una delle pratiche virtuose nel trattamento dei rifiuti essendo il CSS costituito principalmente da scarti provenienti dalla raccolta differenziata. Attraverso specifici trattamenti il CSS rappresenta un nuovo prodotto commerciale, rinnovabile e sostenibile.

Da poco è stato approvato il nuovo Collegato Ambientale alla Legge di Stabilità 2015, che rappresenta le nuove e future definizioni delle politiche ambientali Nazionali, pertanto oltre a salvaguardare la raccolta differenziata e la diminuzione del conferimento di rifiuti in discarica segue e rispetta la Direttiva Rifiuti dell'Unione Europea (2008/98/CE), determinando una rete adeguata ai fabbisogni territoriali di impianti di incenerimento e co-incenerimento. La produzione e l'utilizzo dei CSS, nei limiti di legge, vengono promossi in sostituzione all'uso dei combustibili convenzionali per diminuire le emissioni di inquinanti e gas clima-alteranti, incentivando l'incremento dell'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili per tutti i differenti livelli di recupero dei rifiuti nel rispetto della loro gerarchia di trattamento di cui all'articolo 179 del Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 direttamente connessi alla riduzione dei costi ambientali ed economici derivanti dal conferimento in discarica e al risparmio di materie prime. Attraverso il Decreto del 14 febbraio 2013, n.22, si regola la cessazione della qualifica di rifiuto per determinate tipologie di CSS. All'articolo 4 di tale Decreto si determina come un sottolotto di CSS cessi di essere qualificato come rifiuto, attraverso l'emissione della dichiarazione di conformità ai sensi dell'articolo 8, comma 2 (Allegato IV). Ovviamente non redigere questo documento comporta per il detentore l'obbligo di gestire il predetto sottolotto come un rifiuto ai sensi e per gli effetti della Parte Quarta del Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152.

Inoltre la classificazione dei CSS si basa sui requisiti della norma tecnica UNI EN 15359, che attraverso i parametri fondamentali identifica: *Potere Calorifico Inferiore* - PCI (parametro commerciale), *Cloro* (parametro di processo) e *Mercurio* (parametro ambientale) nel caso in cui tale materiale possa essere certificato come combustibile di qualità. Si evidenzia inoltre come per la prima volta nella regolamentazione italiana, venga usata la dicitura Green Economy, la quale grazie anche alle modifiche apportate al Codice dell'ambiente inerenti i reati ambientali (Legge 22 maggio 2015, n. 68, Disposizioni in materia di delitti contro l'ambiente) fa capire come si stia formando una rete normativa consolidata che punta a uno sviluppo dell'innovazione tecnologica per la salvaguardia ambientale. Inoltre, considerato il contesto storico in cui ci troviamo, è di fondamentale importanza implementare sistemi in grado di fornire una migliore resa ed efficienza in termini energetici e ambientali. Nel 2014 è stato pubblicato il nuovo rapporto l'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale - ISPRA - riguardante la gestione dei rifiuti urbani in Italia; da questo documento si evince come l'andamento della filiera sia in costante crescita, con il conseguente impiego di tecnologie per il loro trattamento (sia per il recupero di materia che per la produzione di energia elettrica e termica) che è quasi proporzionale alla crescita e allo sviluppo economico. In Italia, già dal 2013, sono operativi 44 impianti di incenerimento per Rifiuti Urbani (RU), Frazione Secca (FS) e Combustibili Solidi Secondari (CSS) (mentre in Europa si registrano circa 450

impianti attivi), che trattano 5.8 milioni di tonnellate di materiale, di cui 2.5 milioni sono rappresentati da RU indifferenziati. Il recupero energetico sviluppato dagli impianti è pari a 4.234 MW elettrici e 2.473 MW termici (come mostrato in Figura 1), pertanto il trend di crescita in dieci anni ha portato ad un aumento per il vettore elettrico di circa il 23% e per il vettore termico di circa il 20%.



**Figura 1 Recupero energetico in impianti di incenerimento (1.000\*MWh), anni 2003 - 2013, fonte ISPRA.**

Inoltre grazie all'analisi dei dati estrapolati dal Modello Unico di Dichiarazione Ambientale - MUD, si determina la produzione, gestione e commercializzazione dei RU in Italia. Dai dati si evince una importante criticità nella gestione dei rifiuti, e riguarda nello specifico la sua corretta determinazione attraverso l'attribuzione del corretto codice C.E.R. (Catalogo Europeo dei Rifiuti), che viene applicato a tutti i rifiuti destinati allo smaltimento e al recupero. Si evidenzia come la prevalente movimentazione di rifiuti sia da molte regioni verso destinazioni extraregionali, questa movimentazione rende difficile l'analisi dei flussi dalla loro produzione al conferimento finale, e sono costituiti da:

- rifiuti combustibili - CSS (CER - 19.12.10),
- altri rifiuti compresi i materiali prodotti dal trattamento meccanico (CER - 19.12.12),
- parte di rifiuti urbani e simili non compostata (CER - 19.05.01),
- compost fuori specifica (CER - 19.05.03),
- rifiuti provenienti dal trattamento aerobico dei rifiuti non specificati altrimenti (CER - 19.05.99).

Uno degli impianti di trattamento utilizzati per recuperare i RU, e quindi diminuire il conferimento indiscriminato dei rifiuti in discarica, è rappresentato dal Trattamento Meccanico Biologico - TMB, che ha interessato nel 2013, circa il 30% rifiuti urbani prodotti, viene anche diffusamente utilizzato come pre-trattamento prima dello smaltimento finale. Rispettivamente il 58% dei rifiuti smaltiti in discarica e il 53% di quelli inceneriti è stato preventivamente sottoposto a TMB. Dallo studio IPSRA si evince come nel 2013 gli impianti TMB, hanno trattato oltre 7,9 milioni di

tonnellate di rifiuti urbani indifferenziati, 194 mila tonnellate di altre frazioni merceologiche di rifiuti urbani, 783 mila tonnellate di rifiuti provenienti dal trattamento dei rifiuti urbani e 233 mila tonnellate di rifiuti speciali. Si evidenzia come la pratica dello smaltimento in discarica dei rifiuti urbani si attesti ancora a percentuali elevate di circa il 37% di RU, mentre il riciclo per le diverse frazioni di materiale differenziato raggiunge circa il 38,7% della produzione. Il 18,2% dei rifiuti urbani prodotti viene incenerito. In Figura 2, si mostra la ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani, per l'anno 2013 in Italia.

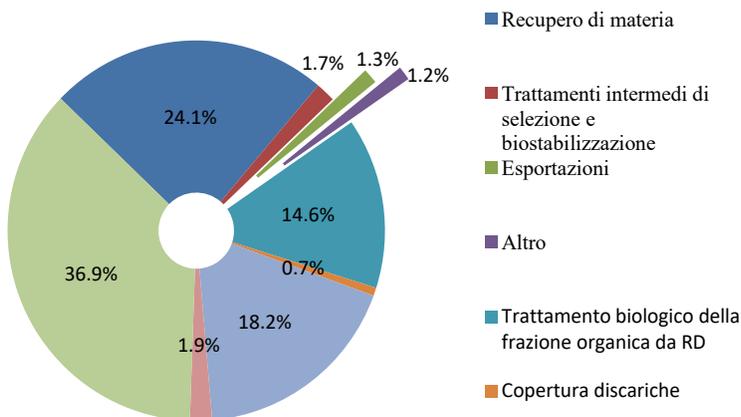


Figura 2 Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani, per l'anno 2013

La direttiva discariche prevede entro il 2016, uno smaltimento in discarica dei rifiuti biodegradabili pari al 35 % fino alla totale eliminazione dalla discarica dei rifiuti organici non trattati. Si incentiva la produzione di compost di qualità attraverso i criteri di EoW. Nella gestione e valorizzazione dei RU, mediante impianti TMB e incenerimento, vengono individuate diverse frazioni di materiale considerate rifiuto speciale, come i RAEE - Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche, che vengono per sbaglio inviati ad impianti di selezione e trattamento non specifici e quindi ricadono in quel 1.2% di materiale denominato altro e mostrato in Figura 2.

Nel 2014 l'Italia ha recepito la direttiva comunitaria 2012/19/EU con l'entrata in vigore del nuovo Decreto Legislativo 49/2014, che ha come obiettivo finale quello di ridurre l'impatto di questi rifiuti attraverso l'introduzione di un sistema di raccolta differenziata che ne agevoli il riutilizzo, il riciclaggio e il recupero. La nuova norma coinvolge tutti i soggetti della filiera rafforzando il ruolo fondamentale del Centro di Coordinamento RAEE, che ha il compito di ottimizzare le attività di competenza dei Sistemi Collettivi. La gestione dei RAEE segue la presente distinzione per categorie differenziate, che vanno ad identificare i diversi dispositivi

in cinque macro raggruppamenti, che corrispondono alle diverse esigenze di trattamento e riciclo dei materiali di cui sono costituiti:

- R1: Freddo e clima (frigoriferi, condizionatori, congelatori).
- R2: Grandi bianchi (lavatrici, lavastoviglie, cappe, forni, ecc.).
- R3: TV e monitor (televisori e schermi a tubo catodico, LCD o al plasma).
- R4: Piccoli elettrodomestici (telefonini, computer, stampanti, apparecchi illuminanti).
- R5: Sorgenti luminose: lampadine a basso consumo, lampade al neon, lampade fluorescenti).

Attraverso il rapporto annuale 2014 del Centro di Coordinamento RAEE, si determina l'andamento della raccolta in Italia, pertanto si riportano in Figura 3 e in

Tabella 1, la percentuale e i quantitativi di raccolta RAEE per ogni categoria di materiale, evidenziando come il raggruppamento R3 risulta ancora quello più raccolto con oltre 68 mila tonnellate di materiale. Nel presente studio sono stati considerate anche i piccoli elettrodomestici (R4) che si attestano al 17.24 % di raccolta.

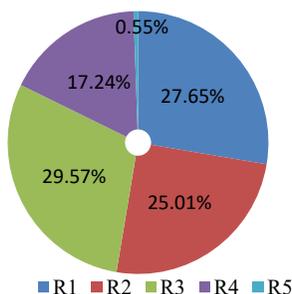


Figura 3 Percentuale di raccolta RAEE per ogni categoria di materiale

Tabella 1 Raccolta dei RAEE, divisi in categorie per gli anni 2012, 2013 e 2014

Raggruppamento	2012	2013	2014	2014 vs 2013
<b>R1</b> <i>Freddo e clima</i>	63.902.8130	62.158.612	64.024.226	+ 3%
<b>R2</b> <i>Grandi bianchi</i>	57.709.717	56.156.357	57.949.079	+ 3.19%
<b>R3</b> <i>TV e monitor</i>	76.501.315	68.879.875	68.512.035	-0.53 %
<b>R4</b> <i>Piccoli elettrodomestici</i>	38.814.869	37.620.439	39.957.152	+6.21%
<b>R5</b> <i>Sorgenti luminose</i>	1.036.849	1.115.935	1.274.539	+14.2%
<b>Totale</b>	237.965.563	225.934,42	231.717.031	+ 3 %

In Europa la produzione dei rifiuti elettronici è un settore in rapida crescita con valori di circa il 3-5% all'anno, con una produzione annua per i 27 Stati membri tra 8,3 e 9,1 milioni di tonnellate [4](la media per abitante è di circa 14 kg di rifiuti elettronici) [5].

La direttiva comunitaria 2002/96/CE, promuove ed incentiva il riciclo, il trattamento e la trasformazione dei rifiuti elettronici, imponendo la creazione di sistemi per la gestione e la raccolta, per i quali i consumatori non pagano lo smaltimento di questi scarti (la direttiva indirizza un quantitativo minimo di raccolta di 4 kg per abitante all'anno). Nel 2002 è stata introdotta una nuova Direttiva Comunitaria per la salvaguardia e la protezione ambientale; conosciuta come RoHS (2002/95/CE) questa direttiva introduce importanti restrizioni per le sostanze pericolose presenti nei prodotti elettronici. Pertanto dal 1° luglio 2006, tutte le nuove apparecchiature elettroniche immesse sul mercato non devono contenere sostanze nocive quali piombo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo esavalente, bifenili polibromurati (PBB), etere di difenile polibromurato (PBDE) [6]. Attraverso la direttiva si vuole promuovere il corretto smaltimento e gestione dei rifiuti pericolosi, basti pensare che solo nel 2010 (UE-27) circa il 3,7% del totale dei rifiuti sono stati classificati come pericolosi; pertanto questa direttiva gioca un ruolo fondamentale per la salvaguardia ambientale e la tutela della salute umana. Negli anni precedenti, questi scarti non sono stati gestiti nel modo corretto, in effetti venivano direttamente conferiti in discarica oppure inceneriti aumentando il rischio di rilascio di sostanze pericolose nell'aria e di contaminanti nell'acqua e nel suolo. Inoltre una delle questioni più importanti è rappresentata dall'esportazione illegale di questi rifiuti con la creazione di un mercato illegale (Figura 4), andando contro la Convenzione di Basilea, verso quei paesi che non dispongono di normative specifiche di salvaguardia ambientale e di tutela per la salute umana, impiegando trattamenti e processi incontrollati di lisciviazione, incenerimento con il relativo rilascio di sostanze nocive come il cadmio (Cd), rame (Cu), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn).



Figura 4 Gestione illecita di rifiuti elettronici verso la Nigeria, foto di Greenpeace

Il vantaggio competitivo ottenuto dal riciclo dei rifiuti elettronici è imperniato sulla presenza di materie prime secondarie, i quali se recuperati nel modo corretto,

possono rappresentare sul mercato Europeo una risorsa immediatamente reperibile rappresentando così una vera risorsa per l'economia Europea.

Come dimostrato da uno studio di Delfini et al. [7], la maggiore presenza di oro è concentrata nelle schede elettroniche dei personal computer e nei processori/circuiti integrati con concentrazioni di oro di circa 7004 and 701  $\mu\text{g/g}$ , mentre quantità minori sono state individuate in altri componenti. La composizione eterogenea dei rifiuti elettronici li rende estremamente difficili da individuare e riconoscere, infatti la loro corretta gestione rappresenta una sfida, viste le molteplici forme e composizioni esistenti. Al fine di migliorare il recupero di materie prime e aumentare il livello di tutela ambientale, il corretto trattamento e la corretta caratterizzazione di questi scarti costituiscono il primo passo per il recupero dei metalli preziosi e delle terre rare; in Figura 5 si riporta un esempio di un campione di microprocessori macinati.



**Figura 5** Microprocessori ceramici sottoposti a macinazione

L'obiettivo di questo lavoro è quello di esplorare una nuova metodica e tecnologia di separazione-selezione meccanica dei CSS e dei RAEE combinata con un sistema di controllo di qualità dei prodotti provenienti dalla separazione, al fine di certificare e omogeneizzare le frazioni di materiale che possono essere recuperate. Per raggiungere il seguente scopo, sono state applicate diverse metodologie di caratterizzazione e separazione del materiale, come: HyperSpectral Imaging (HSI) analysis, Micro X-ray Fluorescence (Micro-XRF) e Scanning Electron Microscope (SEM). La tecnologia HSI, consente di investigare i materiali e individuare eventuali contaminanti attraverso la caratteristica firma spettrale che ogni materiale possiede, nell'intervallo spettrale del visibile (400-800 nm) e vicino infrarosso (1000-1700 nm), può anche essere efficacemente utilizzata per il controllo di qualità dei prodotti nel processo di separazione. Nello specifico i flussi di materiale presi in considerazione sono le schede elettroniche dei personal computer, i componenti elettronici e le diverse plastiche post-imballaggio che costituiscono i CSS.

## 2 GESTIONE DEI RIFIUTI IN UE

Rispettivamente le norme europee e nazionali, definiscono e classificano tutte le tipologie di rifiuti, individuando norme specifiche per la tutela dell'ambiente e della salute. Grazie alla Direttiva n.2008/98/CE del 19 novembre 2008, è stato definito il rifiuto come "un oggetto il cui detentore intende disfarsi o abbia di disfarsi". La direttiva 94/62/CE per i rifiuti di imballaggio, costituisce quelle che sono le misure volte a limitare la produzione di rifiuti da imballaggi e promuove il loro riciclo, il riutilizzo e altre forme di recupero. L'UE ha introdotto la Direttiva sull'incenerimento dei rifiuti 2000/76/CE, che previene l'emissioni di inquinanti (aria, acqua e suolo), causate dall'incenerimento o co-incenerimento con il rischio di causare danni alla salute umana.

L'applicazione di queste misure richiede l'ottenimento di una specifica autorizzazione per l'incenerimento e co-incenerimento, prevedendo misure stringenti sulle emissioni di specifici inquinanti. L'attuale legislazione italiana, ha recepito le normative europee in materia di gestione e trattamento termico dei rifiuti.

### 2.1 Direttiva sui rifiuti 2008/98/CE

Nella Direttiva del Consiglio del Parlamento Europeo 2008/98 è stato stimato che ogni anno, circa 2 miliardi di tonnellate di rifiuti (compresi i rifiuti pericolosi) sono prodotti dagli Stati membri dell'Unione Europea, e questa cifra è in costante aumento [8]. Lo stoccaggio di rifiuti non è una soluzione praticabile e la distruzione termica non è una soluzione soddisfacente a causa della produzione di emissioni e la relativa produzione di residui inquinanti altamente concentrati. La migliore soluzione per impedire la produzione di rifiuti, corrisponde alla reintroduzione nel processo della frazione di materiale correttamente recuperato grazie a metodi che siano ecologicamente ed economicamente vantaggiosi e sostenibili. Pertanto al fine di spezzare il legame tra crescita economica e produzione di rifiuti, l'UE si è dotata di un quadro giuridico volto a tutto il ciclo dei rifiuti, dalla produzione allo smaltimento, ponendo l'accento sul recupero e il riciclaggio. La presente Direttiva va a stabilire qual è il quadro giuridico per il trattamento dei rifiuti all'interno della Comunità. L'obiettivo della Direttiva in esame è proteggere l'ambiente e la salute umana attraverso la prevenzione degli effetti nocivi di produzione e gestione dei rifiuti. La direttiva si applica a diversi frazioni di rifiuto:

- *effluenti gassosi;*
- *elementi radioattivi;*
- *esplosivi in disuso;*
- *materie fecali, acque di scarico;*
- *sottoprodotti di origine animale;*
- *carcasse di animali che sono morti per cause diverse dalla macellazione;*
- *gli elementi risultanti da risorse minerarie.*

## **Gerarchia dei rifiuti**

Al fine di proteggere meglio l'ambiente, gli Stati membri dovrebbero adottare misure per il trattamento dei loro rifiuti, in linea con la seguente gerarchia che è elencato in ordine di priorità:

- *Prevenzione dei rifiuti*: Questo è un fattore chiave in qualsiasi strategia di gestione dei rifiuti. Se siamo in grado di ridurre la quantità di rifiuti prodotti, in primo luogo e ridurre la sua pericolosità, riducendo la presenza di sostanze pericolose nei prodotti, quindi procedere allo smaltimento diventerà automaticamente più semplice. La prevenzione dei rifiuti è strettamente legata con il miglioramento dei metodi di produzione e di influenzare i consumatori a chiedere prodotti più ecologici e meno imballaggi.
- *Preparazione per il riutilizzo*;
- *Il riciclaggio e il riutilizzo*: Se la produzione di rifiuti non può essere evitata, dovrebbe essere recuperato il più possibile dei molti materiali, preferibilmente mediante riciclo. La Commissione Europea ha definito diversi specifici 'flussi di rifiuti' su cui porre l'attenzione in modo prioritario, con l'obiettivo di ridurre il loro impatto ambientale complessivo. Questo include i rifiuti di imballaggio, i veicoli fuori del ciclo di vita, le batterie, e rifiuti elettrici ed elettronici. Le Direttive UE ora richiedono agli Stati membri di introdurre una legislazione sulla raccolta dei rifiuti, il riutilizzo, il riciclaggio e lo smaltimento di questi flussi di rifiuti. Diversi paesi europei stanno già riuscendo a riciclare oltre il 50% dei rifiuti di imballaggio;
- *Migliorare lo smaltimento finale e il monitoraggio*: Se possibile, i rifiuti che non possono essere riciclati o riutilizzati devono essere inceneriti in modo sicuro, usando la discarica solo come ultima risorsa. Entrambi questi metodi hanno bisogno di un attento monitoraggio a causa del loro potenziale di causare gravi danni ambientali. L'Unione Europea ha recentemente approvato l'imposizione di rigorose linee guida per la gestione delle discariche. Esse vietano determinati tipi di rifiuti, come i pneumatici usati, e stabiliscono obiettivi di riduzione delle quantità di rifiuti biodegradabili. Un'altra recente Direttiva stabilisce limiti gravosi sui livelli di emissione degli inceneritori. L'Unione intende anche ridurre le emissioni di diossine e gas acidi come gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), e acido cloridrico (HCl), che possono essere dannosi per la salute umana.
- *Smaltimento*.

Gli Stati membri possono attuare misure legislative al fine di rafforzare questa gerarchia del trattamento dei rifiuti. Tuttavia, essi devono garantire che la gestione dei rifiuti non metta in pericolo la salute umana e che non sia dannoso per l'ambiente.

**Permessi e registrazioni** - qualsiasi ente o impresa che intende effettuare il trattamento dei rifiuti deve ottenere un'autorizzazione dalle autorità competenti le quali verificano in particolare la quantità e il tipo di rifiuti trattati, il metodo utilizzato, così come le operazioni di monitoraggio e controllo.

Qualsiasi metodo di incenerimento o co-incenerimento finalizzato a recupero di energia deve essere eseguita solo se questo recupero avviene con un alto livello di efficienza energetica.

**Gestione dei rifiuti** - Gli Stati membri possono cooperare, se necessario, per creare una rete di impianti di smaltimento dei rifiuti. Questa rete deve consentire l'indipendenza dell'Unione Europea per quanto riguarda il trattamento dei rifiuti. I rifiuti pericolosi devono essere stoccati e trattati in condizioni che garantiscano la tutela della salute e dell'ambiente. Essi non devono, in ogni caso essere mescolati con altri rifiuti pericolosi e devono essere imballati o etichettati in linea con le norme internazionali o comunitarie.

**Piani e programmi** - Le autorità competenti devono costituire uno o più piani di gestione per coprire tutto il territorio dello Stato membro interessato.

Questi piani contengono, in particolare, il tipo, la quantità e fonte dei rifiuti, sistemi di raccolta esistenti e criteri di localizzazione. I programmi di prevenzione devono essere elaborati, al fine di spezzare il legame tra crescita economica dagli impatti ambientali connessi alla produzione dei rifiuti. Questi programmi devono essere comunicati dagli Stati membri alla Commissione europea.

**Contesto** - La produzione di rifiuti è in aumento nell'Unione Europea. È quindi diventato di primaria importanza specificare le nozioni di base come il recupero e lo smaltimento, in modo da organizzare al meglio le attività di gestione dei rifiuti. È essenziale rafforzare le misure da adottare in materia di prevenzione e riduzione degli impatti della produzione di rifiuti e la gestione dei rifiuti sull'ambiente. Infine, il recupero dei rifiuti dovrebbe essere incoraggiato al fine di preservare le risorse naturali. La presente direttiva abroga le direttive 75/439/CEE, 91/689/CEE e 2006/12/CE.2.2 Packaging Waste Directive 94/62/EC.

La presente direttiva prevede misure volte a limitare la produzione di rifiuti di imballaggio e di promuovere il riciclaggio, il riutilizzo e altre forme di recupero dei rifiuti.

Il loro smaltimento finale dovrebbe essere considerata come l'ultima soluzione a cui ricorrere [9].

**Ambito di applicazione** - La presente direttiva copre tutti gli imballaggi immessi sul mercato europeo e tutti i rifiuti di imballaggio, utilizzati o prodotti da industrie, esercizi commerciali, uffici, negozi, servizi, nuclei domestici e a qualsiasi altro livello, indipendentemente dal materiale usato.

**Misure** - Gli Stati membri dovrebbero adottare misure per prevenire la formazione di rifiuti di imballaggio, e di sviluppare sistemi di riutilizzo degli imballaggi, riducendo il loro impatto sull'ambiente. Gli Stati membri devono introdurre sistemi per la restituzione e/o raccolta degli imballaggi usati per raggiungere i seguenti obiettivi:

- entro e non oltre il 30 giugno 2001 tra il 50 e il 65% in peso dei rifiuti di imballaggio devono essere recuperati o inceneriti presso impianti di incenerimento dei rifiuti con recupero di energia;
- entro e non oltre il 31 dicembre 2008, almeno il 60% in peso dei rifiuti di imballaggio da recuperare o inceneriti presso impianti di incenerimento dei rifiuti con recupero di energia;

- entro il 30 giugno 2001, tra il 25 e il 45% in peso di tutti i materiali di imballaggio contenuti nei rifiuti da riciclare (con un minimo del 15% in peso per ciascun materiale di imballaggio);
- entro e non oltre il 31 dicembre 2008 tra il 55 e l'80% in peso dei rifiuti di imballaggio da riciclare;
- entro e non oltre il 31 dicembre 2008, i seguenti obiettivi per i materiali contenuti nei rifiuti di imballaggio devono essere raggiunti:
  - il 60% per il vetro, la carta e il cartone;
  - 50% per i metalli;
  - 22% per la plastica e il 15% per il legno.

L'incenerimento dei rifiuti negli impianti con recupero di energia è considerato un contributo alla realizzazione di questi obiettivi.

**Marcatura e sistema di identificazione** - L'imballaggio deve indicare la natura dei materiali utilizzati per l'imballaggio in modo da facilitare l'identificazione e la classificazione. La marcatura deve essere apposta sull'imballaggio reale o sulla sua etichetta. Essa deve essere chiaramente visibile e leggibile.

**Requisiti essenziali** - L'imballaggio deve rispondere a determinati requisiti. Per questo motivo, la Commissione incoraggia lo sviluppo di norme europee.

Gli Stati membri devono garantire che gli imballaggi immessi sul mercato è conforme ai requisiti essenziali di cui all'allegato II, della seguente direttiva:

- *limitare il peso e il volume di imballaggio per un minimo per soddisfare il necessario livello di sicurezza, igiene e accettabilità per i consumatori;*
- *per ridurre il contenuto di sostanze e materiali pericolosi nel materiale di imballaggio e dei suoi componenti;*
- *per progettare imballaggi riutilizzabili o recuperabili.*
- *sistemi informativi*

Gli Stati membri dovrebbero sviluppare sistemi informativi (database) sugli imballaggi e rifiuti di imballaggio in modo che la realizzazione degli obiettivi della presente direttiva può essere monitorato.

## 2.2 Direttiva sull'incenerimento dei rifiuti 2000/76/CE

L'Unione europea (UE) ha introdotto misure volte a prevenire o ridurre l'inquinamento dell'aria, dell'acqua e del suolo causato da incenerimento o co-incenerimento dei rifiuti, nonché il rischio per la salute umana. Queste misure specificamente richiedono l'ottenimento di un permesso per gli impianti di incenerimento e di co-incenerimento e limiti di emissione di alcuni inquinanti rilasciati nell'aria o nell'acqua. L'incenerimento di rifiuti pericolosi e non pericolosi può comportare emissioni di sostanze che inquinano aria, acqua e suolo e può avere effetti nocivi sulla salute umana. Al fine di limitare tali rischi, l'Unione Europea (UE) impone rigorose condizioni di esercizio e prescrizioni tecniche sugli impianti di incenerimento e di co-incenerimento dei rifiuti:

- *impianto di incenerimento*: qualsiasi unità tecnica fissa o mobile e le attrezzature dedicate al trattamento termico dei rifiuti con o senza recupero del calore prodotto dalla combustione. Questo comprende l'incenerimento mediante

ossidazione dei rifiuti nonché altri procedimenti di trattamento termico come pirolisi, gassificazione o processi al plasma in quanto le sostanze risultanti dal trattamento siano successivamente incenerite.

- *impianto di co-incenerimento*: qualsiasi impianto fisso o mobile la cui funzione principale è la produzione di energia o di prodotti materiali e:
  - che utilizza rifiuti come combustibile normale o accessorio;
  - o in cui i rifiuti sono trattati termicamente per fini di smaltimento.

**Impianti** - La presente direttiva si applica non solo agli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi o liquidi, ma anche di co-incenerimento, impianti sperimentali che mirano a migliorare il processo di incenerimento che trattano meno di 50 tonnellate di rifiuti sono esclusi dal campo di applicazione della direttiva, come lo sono gli impianti che trattano solo:

- *rifiuti vegetali derivanti da attività agricole e forestali;*
- *rifiuti vegetali derivanti dalle trasformazioni alimentari, se l'energia termica generata è recuperata;*
- *alcuni rifiuti vegetali fibrosi derivanti dalla pasta di carta o di produzione di carta, se sono co-inceneriti sul luogo di produzione e l'energia termica generata è recuperata;*
- *alcuni rifiuti di legno, cascami di sughero;*
- *rifiuti radioattivi, carcasse di animali;*
- *i rifiuti derivanti dalla prospezione di petrolio e gas e inceneriti a bordo di impianti off-shore.*

**Permessi** - Tutti gli impianti di incenerimento o co-incenerimento devono avere un permesso per svolgere le loro attività. Il permesso sarà rilasciato dall'autorità competente a condizione che i requisiti definiti nella presente direttiva siano rispettate. Il permesso specifica le categorie e le quantità di rifiuti che possono essere trattati, le capacità dell'impianto per l'incenerimento o il co-incenerimento e le procedure per il campionamento e la misurazione degli inquinanti atmosferici e dell'acqua da utilizzare.

**Consegna e ricezione dei rifiuti** - Durante la produzione e fino alla ricezione dei rifiuti, il gestore dell'impianto di incenerimento o di co-incenerimento adotta tutte le precauzioni necessarie per evitare o limitare gli effetti negativi sull'ambiente e i rischi per le persone. Inoltre, prima di accettare rifiuti pericolosi nell'impianto di incenerimento o co-incenerimento, il gestore dell'impianto deve avere a disposizione le informazioni amministrative sul processo produttivo, la composizione fisica e chimica dei rifiuti, nonché sulle caratteristiche di pericolosità dei rifiuti.

**Le condizioni operative** - Al fine di garantire una combustione completa, la direttiva prevede che tutti gli impianti mantengano i gas di incenerimento o di co-incenerimento ad una temperatura di almeno 850 °C per almeno due secondi.

Se rifiuti pericolosi contenenti oltre l'1% di sostanze organiche alogenate, espresse in cloro, sono inceneriti, la temperatura è portata a 1100 °C per almeno due secondi. Il calore generato dal processo di incenerimento deve essere messo a buon uso, per quanto possibile.

**Emissioni in atmosfera valori limite** - I valori limite per le emissioni di impianti di incenerimento nell'aria sono indicati nell'allegato V della direttiva. Esse riguardano metalli pesanti, diossine e furani, monossido di carbonio (CO), polveri,

carbonio organico totale (TOC), acido cloridrico (HCl), fluoruro di idrogeno (HF), biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>) e gli ossidi di azoto (NO e NO<sub>2</sub>).

La determinazione dei valori limite per le emissioni degli impianti di co-incenerimento per aria è riportato nell'allegato II. Inoltre, disposizioni particolari sono previste in materia di forni da cemento e gli impianti di combustione per il co-incenerimento dei rifiuti.

**Evacuazione di acque provenienti dalla depurazione dei gas di scarico -**

Incenerimento e co-incenerimento devono avere un permesso che li autorizza a scaricare l'acqua utilizzata causata dalla pulizia dei gas di scarico.

Questo permesso servirà a garantire che i valori limite di emissione stabiliti nell'allegato IV della direttiva siano rispettati.

**Residui** - I residui di incenerimento o co-incenerimento devono essere ridotti al minimo e, per quanto possibile, riciclati. Quando residui secchi sono trasportati, devono essere prese precauzioni per evitare la loro dispersione nell'ambiente. Devono essere eseguite delle prove per stabilire le caratteristiche fisiche e chimiche, nonché il potenziale inquinante dei residui.

**Il monitoraggio e sorveglianza** - La direttiva richiede l'installazione di sistemi di misura per il monitoraggio dei parametri di un impianto e le emissioni rilevanti. Le emissioni nell'atmosfera e nelle acque devono essere misurate in continuo o periodicamente ai sensi dell'articolo 11 e dell'allegato III della direttiva.

**L'accesso alle informazioni e partecipazione del pubblico** - Domande di nuove autorizzazioni devono essere rese accessibili al pubblico in modo che quest'ultimo possa presentare osservazioni prima che l'autorità competente prenda delle decisioni.

Per gli impianti con una capacità nominale di due o più tonnellate l'ora, l'operatore deve fornire all'autorità competente una relazione annuale sul funzionamento e il monitoraggio degli impianti, da mettere a disposizione del pubblico.

Un elenco degli impianti aventi una capacità nominale inferiore a due tonnellate l'ora deve essere redatto dall'autorità competente e messo a disposizione del pubblico.

**Sanzioni** - Gli Stati membri devono determinare le sanzioni in caso di violazione della direttiva.

**Contesto** - La presente direttiva mira a integrare nel progresso tecnico la normativa vigente in termini di monitoraggio delle emissioni dai processi di incenerimento e di garantire il rispetto degli impegni internazionali assunti dalla Comunità in materia di riduzione dell'inquinamento, per quanto riguarda in particolare la definizione di valori limite di emissione di ossido di mercurio e la polvere prodotta dall'incenerimento dei rifiuti.

La direttiva si basa su un approccio integrato: i limiti riguardanti lo scarico di acqua sono stati introdotti insieme ai limiti di valore fissati per le emissioni nell'atmosfera.

## 2.3 La gestione dei rifiuti elettronici, direttiva 2012/19/UE

Gli obiettivi della politica ambientale dell'Unione sono, in particolare, la salvaguardia, la tutela e il miglioramento della qualità dell'ambiente, la protezione della salute umana e l'uso accorto e razionale delle risorse naturali.

Questa politica è basata sul principio di precauzione, sul principio dell'azione preventiva e su quello della correzione del danno ambientale, in via prioritaria alla fonte e sul principio *chi inquina paga*. Secondo il programma comunitario di politica ed azione a favore dell'ambiente e di uno sviluppo sostenibile (*Quinto Programma di Azione a Favore dell'Ambiente*) [10], il conseguimento dello sviluppo sostenibile comporta cambiamenti significativi nell'attuale andamento di sviluppo, produzione, consumo e comportamento.

Inoltre, il programma auspica, fra l'altro, di ridurre lo spreco di risorse naturali e di prevenire l'inquinamento. Esso menzionava i rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) come uno dei settori da regolare in relazione ai principi di prevenzione, recupero e smaltimento sicuro dei rifiuti. La presente direttiva integra la normativa dell'Unione in materia di gestione dei rifiuti, come la direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008, relativa ai rifiuti [11]. Essa fa riferimento alle definizioni utilizzate in detta direttiva, comprese le definizioni di rifiuto e di operazioni generali di gestione dei rifiuti. La definizione di raccolta di cui alla direttiva 2008/98/CE comprende la cernita preliminare e il deposito preliminare dei rifiuti ai fini del loro trasporto in un impianto di trattamento dei rifiuti. La direttiva 2009/125/CE del Parlamento europeo e del Consiglio [12] istituisce un quadro per l'elaborazione di requisiti per la progettazione ecocompatibile dei prodotti connessi all'energia e consente l'adozione di requisiti specifici per la progettazione ecocompatibile di prodotti che consumano energia e che potrebbero rientrare anche nell'ambito di applicazione della presente direttiva. La direttiva 2009/125/CE e le relative misure di attuazione adottate fanno salva la normativa dell'Unione in materia di gestione dei rifiuti. Ai sensi della direttiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 27 gennaio 2003, sulla restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche [13], le sostanze vietate necessitano di essere sostituite in tutte le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) che rientrano nel suo ambito di applicazione. Con la continua espansione del mercato e l'accorciarsi dei cicli di innovazione, le apparecchiature vengono sostituite sempre più rapidamente contribuendo ad accrescere sempre di più il flusso dei rifiuti di AEE. Sebbene la direttiva 2002/95/CE abbia contribuito in modo efficace a ridurre la presenza di sostanze pericolose contenute nelle nuove AEE, sostanze pericolose quali il mercurio, il cadmio, il piombo, il cromo esavalente, i difenili policlorurati (PCB) e le sostanze che riducono lo strato di ozono saranno presenti nei RAEE ancora per molti anni. La presenza di componenti pericolose nelle AEE solleva seri problemi nella fase di gestione dei rifiuti e i RAEE non sono sufficientemente riciclati. Il mancato riciclaggio causa la perdita di risorse preziose. La presente direttiva è intesa a contribuire alla produzione e al consumo sostenibili tramite, in via prioritaria, la prevenzione della produzione di RAEE e, inoltre, attraverso il loro

riutilizzo, riciclaggio e altre forme di IT recupero, in modo da ridurre il volume dei rifiuti da smaltire e contribuire all'uso efficiente delle risorse e al recupero di materie prime secondarie di valore. Essa mira inoltre a migliorare le prestazioni ambientali di tutti gli operatori che intervengono nel ciclo di vita delle AEE, quali ad esempio produttori, distributori e consumatori, in particolare quegli operatori direttamente impegnati nella raccolta e nel trattamento dei RAEE. In particolare, le diverse applicazioni nazionali del principio della responsabilità del produttore possono provocare notevoli disparità tra gli oneri finanziari a carico degli operatori economici. La presenza di politiche nazionali diverse in materia di gestione dei RAEE ostacola l'efficacia delle politiche di riciclaggio, pertanto i criteri essenziali dovrebbero essere stabiliti a livello di Unione e dovrebbero essere elaborate norme minime per il trattamento dei RAEE. La raccolta differenziata è una condizione preliminare per garantire il trattamento specifico e il riciclaggio dei RAEE e necessaria per raggiungere il livello stabilito di protezione della salute umana e dell'ambiente nell'Unione. I consumatori devono contribuire attivamente al successo di questa raccolta e dovrebbero essere incoraggiati a rendere i RAEE. A tal fine è opportuno creare idonee strutture per la restituzione dei RAEE, compresi punti pubblici di raccolta, dove i nuclei domestici possano restituire almeno gratuitamente i loro rifiuti. I distributori svolgono un ruolo fondamentale nel contribuire al successo della raccolta dei RAEE. Pertanto, i punti di raccolta per RAEE di piccolissimo volume predisposti nei negozi al dettaglio non dovrebbero essere subordinati ai requisiti in materia di registrazione o autorizzazione di cui alla direttiva 2008/98/CE. Al fine di raggiungere il livello stabilito di protezione e gli obiettivi ambientali armonizzati nell'Unione, gli Stati membri dovrebbero adottare misure appropriate al fine di ridurre al minimo lo smaltimento dei RAEE come rifiuti urbani misti e raggiungere un elevato livello di raccolta differenziata dei RAEE. Al fine di garantire che gli Stati membri si adoperino per istituire regimi efficienti di raccolta, essi dovrebbero essere tenuti a raggiungere un elevato livello di raccolta di RAEE, in particolare per le apparecchiature destinate alla refrigerazione e al congelamento che contengono sostanze che riducono lo strato di ozono e gas fluorurati ad effetto serra, visto l'elevato impatto ambientale di queste sostanze e alla luce degli obblighi previsti dal regolamento (CE) n. 842/2006 e dal regolamento (CE) n. 1005/2009.

I dati contenuti nella valutazione d'impatto effettuata dalla Commissione nel 2008 indicano che il 65 % delle AEE immesse sul mercato allora era già raccolto separatamente, ma oltre la metà rischiava di essere trattata in maniera impropria e di essere esportata illegalmente e, anche se raccolta correttamente, ciò non era comunicato. Questo comporta la perdita di materie prime secondarie di valore, situazioni di degrado ambientale e la fornitura di dati incoerenti.

Per evitare tali situazioni è necessario fissare un tasso di raccolta ambizioso e assicurare che i RAEE raccolti siano trattati in modo ecocompatibile e comunicati correttamente. È opportuno stabilire requisiti minimi per le spedizioni di AEE usate sospettate di essere RAEE.

Nell'applicare detti requisiti gli Stati membri possono tenere conto di qualsiasi pertinente orientamento dei corrispondenti, elaborato nel contesto dell'attuazione del regolamento (CE) n. 1013/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 14

giugno 2006, relativo alle spedizioni di rifiuti [14]. Tali requisiti minimi dovrebbero in ogni caso avere lo scopo precipuo di evitare spedizioni indesiderate di AEE non funzionanti nei paesi in via di sviluppo. Un trattamento specifico dei RAEE è indispensabile per evitare la dispersione degli inquinanti nel materiale riciclato o nel flusso di rifiuti. Esso costituisce il metodo più efficace per garantire l'osservanza del livello stabilito di protezione dell'ambiente dell'Unione. Gli enti o le imprese che effettuano operazioni di raccolta, riciclaggio e di trattamento dovrebbero essere conformi a talune norme minime per evitare gli impatti ambientali negativi legati al trattamento dei RAEE. Si dovrebbe ricorrere alle migliori tecniche di trattamento, recupero e riciclaggio disponibili, purché assicurino il rispetto della salute umana e un elevato livello di protezione dell'ambiente.

Le migliori tecniche di trattamento, recupero e riciclaggio disponibili possono essere ulteriormente definite secondo le procedure della direttiva 2008/1/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 15 gennaio 2008, sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento[15]. In Tabella 2, vengono riportati altre norme ad integrazione della normativa già riassunta.

**Tabella 2 Direttive di riferimento, per la gestione e trattamento dei RAEE**

<b>Direttiva 27 gennaio 2003, n. 95/2002.</b>	Direttiva n. 2002/95/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche. (G.U.U.E. 13 febbraio 2003, n. L 37).
<b>Direttiva 27 gennaio 2003, n. 96/2002.</b>	Direttiva n. 2002/96/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sui RAEE. (G.U.U.E. 13 febbraio 2003, n. L 37).
<b>Decreto legislativo 25 luglio 2005, n. 151</b>	(Supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale 29 luglio 2005 n. 175). Attuazione delle direttive 2002/95/Ce, 2002/96/Ce e 2003/108/Ce, relative alla riduzione dell'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, nonché allo smaltimento dei rifiuti.
<b>D.M. 25 settembre 2007, n. 185.</b>	Istituzione e modalità di funzionamento del registro nazionale dei soggetti obbligati al finanziamento dei sistemi di gestione RAEE, costituzione e funzionamento di un centro di coordinamento per l'ottimizzazione delle attività di competenza dei sistemi collettivi e istituzione del comitato d'indirizzo sulla gestione dei RAEE, ai sensi degli articoli 13, comma 8, e 15, comma 4, del decreto legislativo 25 luglio 2005, n. 151. (G.U. 5 novembre 2007, n. 257).
<b>D.M. 12 maggio 2009.</b>	Modalità di finanziamento della gestione dei rifiuti di apparecchiature di illuminazione da parte dei produttori delle stesse. (GU n. 151 del 2-7-2009).
<b>D.M. 8 marzo 2010, n. 65.</b>	Regolamento recante modalità semplificate di gestione dei RAEE da parte dei distributori e degli installatori di apparecchiature elettriche ed elettroniche, nonché dei gestori dei centri di assistenza tecnica di tali apparecchiature. (G.U. 4 maggio 2010, n. 102).
<b>DIRETTIVA 2012/19/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 4 luglio 2012 sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE)</b>	L'oggetto della presente direttiva stabilisce misure volte a proteggere l'ambiente e la salute umana prevenendo o riducendo gli impatti negativi della produzione e della gestione dei RAEE, ridurre l'impatto negativo dell'uso delle risorse e migliorandone l'efficacia.

## 2.4 Attuazione della direttiva 2012/19/UE sui RAEE

Il decreto legislativo 14 marzo 2014, n. 49, in attuazione della direttiva 2012/19/UE sui rifiuti provenienti da RAEE, stabilisce le procedure e le misure volte a proteggere l'ambiente e la salute umana. Si dovranno prevenire e ridurre gli impatti negativi che sono prodotti dalla produzione e progettazione delle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (AEE) e anche alla relativa gestione a fine ciclo di vita. Inoltre per conseguire gli obiettivi di sviluppo sostenibile, in applicazione dei principi e criteri del D.lgs.152/06, più precisamente degli articoli 177, 178, 178-bis, 179, 180, 180-bis e 181, si dovranno ridurre gli impatti negativi della gestione delle risorse naturali migliorando la loro efficienza. Le disposizioni del seguente decreto si applicano ai RAEE che rientrano nell'allegato I e II, come per esempio: grandi elettrodomestici, piccoli elettrodomestici, apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni, apparecchiature di consumo e pannelli fotovoltaici, apparecchiature di illuminazione, dispositivi medici e altri ancora. Il decreto non pregiudica l'applicazione della normativa nazionale di recepimento delle

disposizioni europee in materia di sicurezza, di salute e di sostanze chimiche, nonché del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento Europeo, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche, più comunemente conosciute come: *Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals* (REACH) [16], del decreto legislativo 16 febbraio 2011, n. 15, di recepimento della direttiva 2009/125/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 21 ottobre 2009 sulla progettazione ecocompatibile dei prodotti connessi all'energia, della normativa nazionale di recepimento della direttiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'8 giugno 2011 sulla restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche e della Parte Quarta del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, e successive modificazioni. In accordo con il Programma Nazionale di Prevenzione dei Rifiuti di cui all'articolo 180, comma 1-bis, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 e s.m.i., il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) disciplina le misure dirette a: a) *promuovere la cooperazione tra produttori e operatori degli impianti di trattamento, recupero e riciclaggio*; b) *favorire la progettazione e la produzione ecocompatibili di AEE, al fine di facilitare le operazioni di smontaggio, riparazione, nonché le operazioni di preparazione per il riutilizzo, recupero e smaltimento dei RAEE, loro componenti e materiali, con particolare riguardo per quei prodotti che introducono soluzioni innovative per la diminuzione dei carichi ambientali associati al ciclo di vita*; c) *sostenere il mercato dei materiali riciclati anche per la produzione di nuove AEE*. Le misure sopra riportate tengono conto dell'intero ciclo di vita delle apparecchiature e delle migliori tecniche disponibili, e sono volte in particolare, a favorire la corretta applicazione dei requisiti di progettazione ecologica di cui al decreto legislativo 16 febbraio 2011, n. 15 [17], nonché ad evitare che le caratteristiche specifiche della progettazione o i processi di fabbricazione possano ostacolare o limitare il riutilizzo e il trattamento dei RAEE, salvo che gli stessi presentino vantaggi di primaria importanza in relazione ad interessi di rilevanza costituzionale, quali la protezione dell'ambiente e la sicurezza. Pertanto al fine di consentire un efficiente utilizzo delle risorse, la gestione dei RAEE dovrà privilegiare le operazioni di riutilizzo e preparazione per il riutilizzo dei RAEE, dei loro componenti, sottoinsiemi e materiali di consumo. Ove non sia possibile rispettare i criteri di priorità, i RAEE raccolti separatamente sono avviati al recupero secondo le modalità di cui all'articolo 18. Infatti l'art. 18, specifica che tutti i RAEE dovranno essere sottoposti ad un trattamento adeguato. *Per trattamento adeguato (e operazioni di recupero e di riciclaggio) si include almeno l'eliminazione di tutti i liquidi e un trattamento selettivo effettuato in impianti conformi alle disposizioni vigenti in materia, nonché ai requisiti tecnici e alle modalità di gestione e di stoccaggio stabilite negli Allegati VII e VIII*. A tal fine i produttori istituiscono sistemi per il trattamento adeguato dei RAEE, utilizzando le migliori tecniche di trattamento, di recupero e di riciclaggio disponibili, nel caso di RAEE contenenti sostanze lesive per l'ozono si applicano le disposizioni del regolamento (CE) n.1005/2009 del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 16 settembre 2009, sulle sostanze che riducono lo strato di ozono, nonché del regolamento (CE) n. 842/2006, del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 17 maggio 2006, su taluni gas fluorurati ad effetto serra. Si specifica inoltre che il MATTM, avvalendosi del Centro di Coordinamento e dell'ISPRAP, determina con decreto i criteri e le modalità

tecniche di trattamento ulteriori rispetto a quelli contenuti agli allegati VII e VIII, e le relative modalità di verifica, in conformità alle norme minime di qualità definite dalla Commissione europea ai sensi di quanto disposto dall'articolo 8, paragrafo 5, della direttiva 2012/19/UE, entro tre mesi dalla loro adozione. Per conseguire gli obiettivi minimi di recupero, riportati in Tabella 3, i produttori sono tenuti ad avviare al trattamento adeguato e al recupero i RAEE raccolti, privilegiando la preparazione per il loro riutilizzo. Si specifica che il raggiungimento degli obiettivi è calcolato, per ciascuna categoria, dividendo il peso dei RAEE che entrano nell'impianto di recupero, di riciclaggio o di preparazione per il riutilizzo, dopo aver effettuato il trattamento adeguato ai sensi dell'articolo 18, con riguardo al recupero o al riciclaggio, per il peso di tutti i RAEE raccolti separatamente per ciascuna categoria, espresso come percentuale (*attività preliminari tra cui la cernita e il deposito che precedono il recupero non sono considerate ai fini del raggiungimento di tali obiettivi*).

**Tabella 3 Obiettivi minimi di recupero RAEE, Allegato V, D.Lgs. 14/03/2014, n. 49**

<b>RAEE che rientrano nelle categorie dell'allegato I</b>	<b>Recupero</b>	<b>Riciclaggio</b>
1 o 10	80 %	75%
3 o 4	75%	65%
2, 5, 6, 7, 8 o 9	70 %	50 %
lampade a scarica	-	80%
<b>Obiettivi minimi applicabili per categoria dal 15/08/2015 fino al 14/08/2018, in riferimento alle categorie dell'allegato I</b>		
1 o 10	85 %	80 %;
3 o 4	80 %	70 %
2, 5, 6, 7, 8 o 9	75 %	55 %
lampade a scarica		80 %
<b>Obiettivi minimi applicabili per categoria dal 15/08/2018 con riferimento alle categorie elencate nell'allegato III</b>		
1 o 4	85 %	80 %
2	80 %	70 %
5 o 6	75 %	55 %
lampade a scarica	-	80 %

L'ISPRA assicura il monitoraggio del raggiungimento degli obiettivi e li trasmette annualmente al MAT'IM una relazione sulla base delle informazioni acquisite. Il MAT'IM, con decreto di concerto con il Ministri dello sviluppo economico, della salute e dell'economia e delle finanze, sentita la Conferenza unificata, definisce, nei limiti degli ordinari stanziamenti di bilancio, misure volte a promuovere lo sviluppo di nuove tecnologie di recupero, di riciclaggio e di trattamento.

### 3 TECNICHE PER IL RECUPERO E IL RICICLO DEI MATERIALI

L'economia del mondo occidentale si basa sulla produzione e sul consumo di merci. La quantità di rifiuti prodotti in un'operazione industriale è in primo luogo determinata dalla tecnologia disponibile in combinazione con l'ambiente economico e legislativo prevalente. La produzione genera un reddito che crea a sua volta una relativa domanda che successivamente porta a consumare determinate merci e/o prodotti; questo, a sua volta, provoca una ulteriore produzione; questa relazione diretta produce il bisogno immediato di sviluppare metodologie e tecnologie che siano in grado di valorizzare i prodotti consumati in ogni fase del loro ciclo. Una delle maggiori sfide è aumentare la crescita economica e allo stesso tempo ridurre la quantità di rifiuti prodotti. In questo capitolo sarà effettuata una panoramica su alcune tecniche per il recupero dei materiali e dell'energia. Possiamo sintetizzare in Figura 6 i processi di riciclo dei rifiuti elettronici in processi per il: 1) pre-trattamento, 2) riciclaggio fisico e 3) riciclaggio chimico [18].

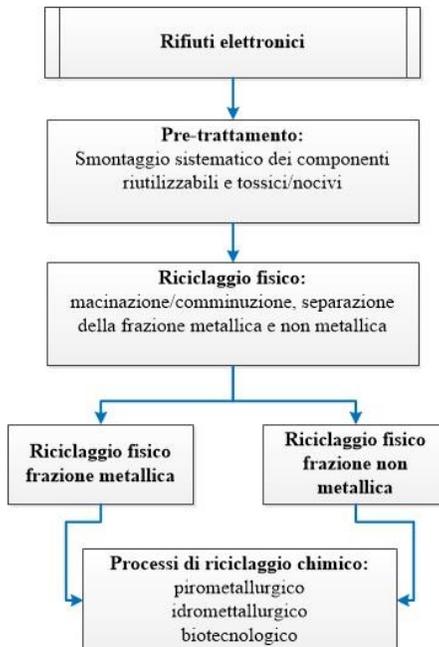


Figura 6 Processi di riciclo dei rifiuti elettronici

### 3.1 Riciclaggio fisico

Il riciclaggio fisico comporta una separazione preliminare dei materiali, in cui la riduzione delle dimensioni facilita la concentrazione dei materiali, che possono essere impiegati in altre matrici che contengono una resina, così da poter riciclare i materiali termoindurenti, fibre di vetro, carta di cellulosa, ceramiche e alcuni residui di natura metallica. La fase di macinazione/comminuzione costituisce una fase importante e decisiva dell'intero processo, in quanto facilita notevolmente i trattamenti chimici successivi, come evidenziato da uno studio di Sohaili et al. [18], dove nelle frazioni più grossolane (> 6,7 millimetri) di materiale si concentrano metalli come l'alluminio (Al), mentre altri metalli sono distribuiti nelle frazioni più fini (<5 mm). Tuttavia anche la macinazione comporta dei rischi rilevanti, per esempio uno dei parametri da controllare è proprio la durata del processo di macinazione, in cui la temperatura delle schede elettroniche può aumentare repentinamente e può raggiungere anche i 250 °C, catalizzando un processo di pirolisi con la relativa scissione dei legami chimici che producono fenoli non brominati e/o brominati e eteri alifatici/aromatici [19].

È quindi evidente come un sistema di riciclo meccanico sia uno step fondamentale per un virtuoso processo di riciclo, dove anche in cui la dimensione e la forma delle particelle giocano un ruolo preponderante nella valorizzazione delle frazioni da recuperare [20]. In Figura 7 si riporta un processo schematico del disassemblaggio dei rifiuti elettronici.

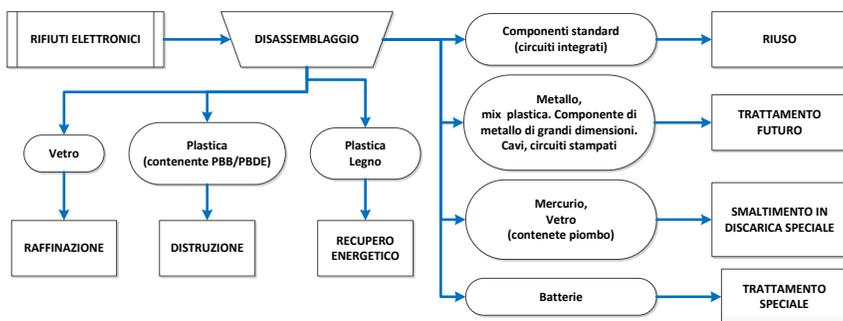


Figura 7 Processo di disassemblaggio dei rifiuti elettronici.

### 3.2 Separazione in base alla forma

Per facilitare la manipolazione e gestione dei rifiuti elettronici, è necessario procedere ad una fase di macinazione o comminuzione preliminare. Come evidenzia anche da uno studio di Gungor et al. [21], il modo più semplice che viene impiegato nell'industria del riciclo, per la separazione delle particelle tramite la loro forma, è di utilizzare una piastra inclinata con dei setacci per separare le particelle, mentre viene impiegato un nastro trasportatore inclinato con lastre inclinate e vibranti per separare le particelle di rame, provenienti dal recupero dei cavi elettrici, scarti di circuiti stampati e altri rifiuti elettronici [22]. La separazione tramite la forma delle

particelle, viene principalmente sviluppata per controllare le loro proprietà e possiamo classificare i metodi di separazione in quattro gruppi principali: 1) differenza di velocità delle particelle che vengono disposte su una parete inclinata, 2) il tempo che le particelle impiegano per passare attraverso una rete di maglie, 3) la forza coesiva della particella ad una parete solida e 4) la velocità di sedimentazione delle particelle in un liquido.

### 3.3 Separazione magnetica

La separazione dei materiali attraverso l'impiego di una forza magnetica, è una delle tecniche di separazione oramai più consolidate, pertanto è possibile distinguere i processi di separazione in due processi principali: 1) secco e 2) umido. Questa tecnica di separazione e selezione viene utilizzata sia per eliminare le frazioni di tipo ferroso, che possono essere considerate *inquinanti* in alcune tipologie di materiale, ma può essere impiegata anche per concentrare una determinata frazione di metalli che risulta fortemente magnetica ed è considerata economicamente vantaggiosa [23]. In Figura 8 viene mostrato schematicamente un processo di separazione magnetica, in cui all'interno di un separatore magnetico sono presenti diverse forze che agiscono sulle particelle, come la forza di gravità, la forza di inerzia, la forza di trascinamento idrodinamico e forze superficiali e inter-particellari.

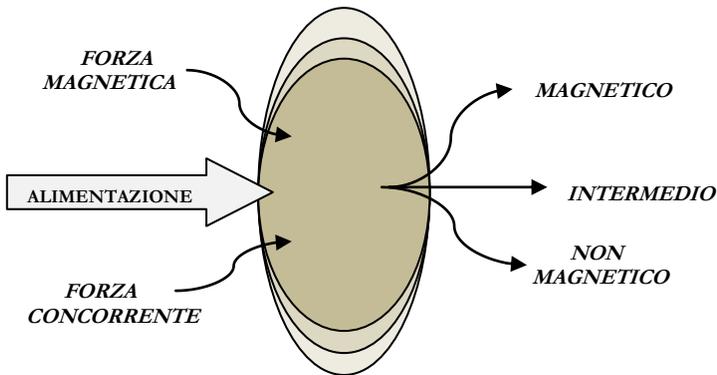


Figura 8 Rappresentazione schematica del processo di separazione magnetica

Quando una particella magnetizzabile è sottoposta ad un campo magnetico, la forza magnetica applicata sulla particella è espressa come nella Equazione 1:

$$\vec{F}_m = \frac{k}{\mu_0} VB \vec{\nabla} B \quad (\text{Eq. 1})$$

dove:

- $k$  = la suscettibilità magnetica delle particelle
- $\mu_0$  = rappresenta la permeabilità magnetica del vuoto

- $V$  = è il volume delle particelle
- $B$  = induzione magnetica esterna
- $\nabla B$  = gradiente di induzione magnetica

La forza magnetica è proporzionale al prodotto del campo magnetico esterno per il gradiente del campo, dove il campo ha la direzione del gradiente.

In un campo magnetico omogeneo, il gradiente risulta uguale a zero ( $\nabla B=0$ ) e quindi la forza applicata sulla particella sarà nulla. Le particelle magnetiche vengono separate dalla frazione non-magnetica e sono soddisfatte le seguenti condizioni, mostrate nella Equazione 2 dove  $F_c$  rappresenta la forza concorrente mentre  $F_m^{mag}$  e  $F_m^{non-mag}$  sono la forza magnetica e non magnetica che agiscono rispettivamente sulla particella. Quindi è facile intuire che per raggiungere un alto recupero di particelle magnetiche, la forza di separazione dovrà essere maggiore delle forze che si trovano in competizione.

$$F_m^{mag} > \sum F_c^{mag}; F_m^{non-mag} < \sum F_c^{non-mag} \quad (\text{Eq. 2})$$

Mentre per quanto riguarda la separazione ad umido, sarà presente una resistenza idrodinamica maggiore e quindi un parametro fondamentale che andrà ad influenzare la separazione, è costituito dalla granulometria delle particelle interessate. La dimensione ridotta delle particelle sarà proporzionale all'aumento della forza idrodinamica presente. I separatori maggiormente utilizzati sono di tipo a tamburo a bassa intensità, che riescono a recuperare metalli ferromagnetici, riuscendo a separare le leghe metalliche dalle matrici di rifiuto.

### 3.4 Separazione per densità

Sfruttare la diversa densità dei materiali è alla base delle tecnologie di separazione, ed esistono diverse le metodologie impiegate per separare le frazioni pesanti da quelle leggere. Inoltre una particella immersa in un fluido, si comporta in modo differente non solo per il suo peso specifico, ma anche per la sua forma e dimensione caratteristica. I fluidi impiegati di alcuni sali o altri reagenti per modificarne la densità, oppure viene impiegata l'aria; pertanto la resistenza al moto offerta dal fluido viene influenzata dal peso specifico del campione stesso e dal fluido in cui è immerso [24]. Una delle tecnologie sicuramente più economiche e impiegata nel campo del riciclo fin dal 2006, è rappresentata dalla tecnologia di Separazione Magnetica per Densità (MDS), dove il liquido utilizzato per la separazione, costituito da particelle magnetiche di ossido di ferro di circa 10-20 nm di diametro sospese in acqua, viene sottoposto ad una forza magnetica la quale fa variare esponenzialmente la densità del liquido in direzione verticale. Pertanto grazie ad una avanzata fluidodinamica questo processo viene molto usato per concentrare i minerali ed i materiali preziosi che vengono processati, avendo veloci tempi di separazione, dell'ordine di alcuni secondi [25] e offrendo inoltre la possibilità di

impostare diverse densità di taglio, questa tecnologia permette la separazione di diversi prodotti in una unica fase di lavorazione [26].

### 3.5 Separazione elettrostatica

In base alla differente resistività dei materiali, è possibile discriminare le particelle che hanno conducibilità differenti. In Tabella 4 vengono sintetizzate diverse tecniche di separazione, come la: separazione elettrostatica a corona (effetto corona), separatori a correnti parassite (correnti di Foucault) e la separazione triboelettrica. In accordo con Hebert et al. [27], si determina come la separazione elettrostatica venga largamente utilizzata in diversi campi del recupero e del riciclo dei materiali, come per esempio nel recupero di polimeri plastici (PET), residui di fonderia, scarti di vetro e rifiuti elettronici.

L'estrema differenza di conducibilità elettrica dei materiali fornisce una solida base per considerare la separazione a corona elettrostatica un ottimo dispositivo per il riciclaggio dei rifiuti, mentre i separatori a correnti parassite e triboelettrica vengono impiegati maggiormente per scarti di materiali più grossolani.

**Tabella 4** Tipiche tecniche adottate per la separazione elettrostatica [28]

Processo	Criterio di Separazione	Materiali separati/cernita	Dimensione delle particelle separate
Separatore a Correnti Parassite	conducibilità elettrica/densità	Metalli non ferrosi/separazione non metallica	>5 mm
Separazione a Corona Elettrostatica	conducibilità elettrica	Metallo separazione / non metallica	0.1 - 5 mm
Separazione Triboelettrica	costante dielettrica	Separazione di materie plastiche (non conduttori)	< 5 mm

### 3.6 Separazione mediante processi chimici

La separazione e il recupero dei materiali attraverso l'applicazione di processi chimici, consiste nell'applicazione di molteplici tecniche, le quali in funzione del tipo di rifiuto, possono essere applicate singolarmente oppure in successione. Le diverse tecniche possono consistere in processi di: pirolisi, depolimerizzazione grazie a fluidi supercritici, idrogenolisi (es. applicato in processi industriali del carbone e dei catrami di distillazione oppure l'idrocracking) e gassificazione. Mentre per le frazioni metalliche gli scarti possono essere trattati mediante processi pirometallurgici (trattamento termico) e idrometallurgici (trattamento ad umido), inoltre le due tipologie di trattamento possono essere utilizzate singolarmente o in modo complementare.

### 3.7 Pirolisi

Il processo di pirolisi è considerato un metodo alternativo per il riciclo delle schede elettroniche. I processi di pirolisi, impiegati per la decomposizione di composti mediante mezzi termici, vengono largamente usati in disparati processi industriali; il processo si sviluppa a basse temperature e in presenza di alcune tipologie di solventi. Nel settore del riciclo, specificatamente per il recupero delle schede elettroniche (PCB), questo processo produce notevoli quantità di gas, oli e scarti di processi di conformazione vetrosa (char), successivamente questi scarti sono impiegati come materie prime chimiche oppure come combustibile.

In Figura 9 si mostra una immagine di letteratura [29], in cui si confrontano i due metodi: a) campione bruciato e b) campione sottoposto a pirolisi, con temperatura di 600 °C per 50 min, dove si determina il risultato delle due differenti applicazioni.

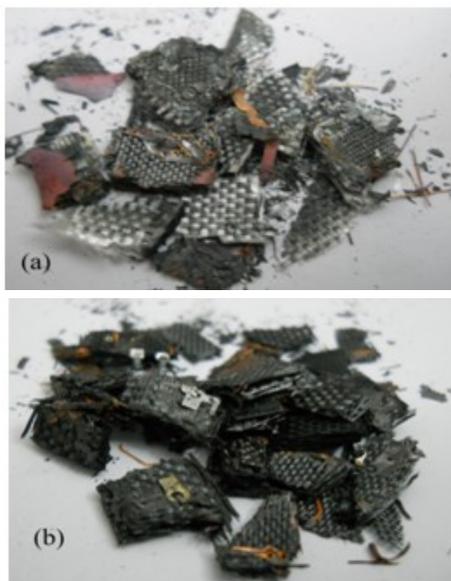


Figura 9 Campione sottoposto a (a) bruciatura e (b) pirolizzazione

Il processo degrada la parte organica delle schede, rendendo il recupero delle frazioni metalliche più semplice con la completa dissaldatura dei componenti presenti sulla PCB. Sono state evidenziate alcune limitazioni nell'applicazione di questa tecnologia, e nello specifico uno studio di Quan et al. [30], ha mostrato come il processo di pirolisi sia più efficiente quando le particelle di PCB hanno dimensioni compresa tra 1 e 2 cm<sup>2</sup>; inoltre tra i diversi metodi di pirolisi, uno dei più vantaggiosi è considerato la pirolisi sottovuoto.

In Figura 10 si riporta uno schema di pirolisi da laboratorio. Il processo di pirolisi è considerato un vantaggio rispetto ad altri metodi, visto il breve tempo di

permanenza del materiale nel reattore e l'utilizzo di basse temperature di processo, che porteranno ad una bassa produzione di vapori organici, riducendo l'incidenza e la gravità di eventuali effetti collaterali; inoltre il processo di pirolisi viene impiegato per il recupero di: saldature, frazioni metalliche, parti in fibra di vetro e olio/gas di pirolisi che raccolti successivamente nel reattore, sono ulteriormente raffinati [31].

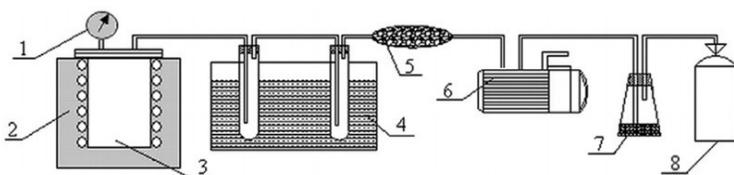


Figura 10 Esempio schematico di un sistema di pirolisi da laboratorio: 1) vacuometro; 2) forno temperatura controllata; 3) reattore; 4) trappola fredda; 5) tubo essiccazione; 6) pompa a vuoto; 7) soluzione alcalina; 8) collettore gas [32]

### 3.8 Gassificazione e co-combustione

Il processo chimico di gassificazione, mostrato in Figura 11, permette ai materiali organici di essere convertiti in monossido di carbonio (CO), idrogeno (H<sub>2</sub>) e altri composti gassosi mediante una ossidazione parziale; il processo avviene a temperature comprese tra 850 e 1500 °C

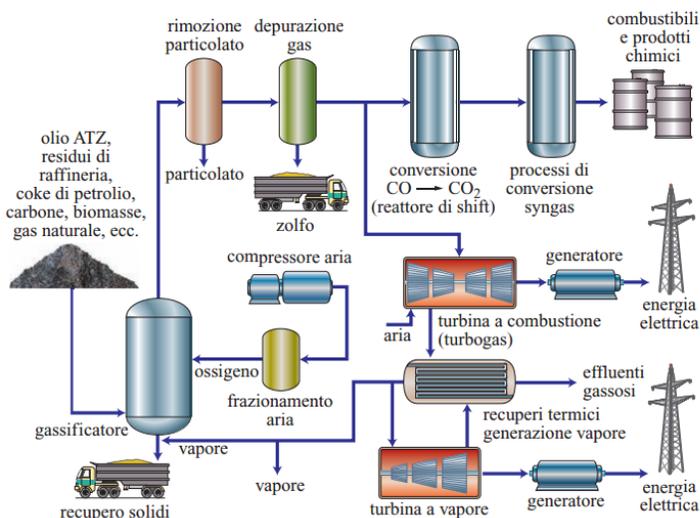


Figura 11 Gassificazione e suoi prodotti: schema semplificato (ATZ = Alto Tenore di Zolfo) [ 33]

La composizione di questa miscela di gas composta da  $\text{CO} + \text{H}_2$ , produce uno scarto di sintesi chiamato *syngas*. Il *syngas* può essere utilizzato come combustibile per la produzione di energia elettrica, oppure impiegato nell'industria petrolchimica come base per il metanolo, le benzine sintetiche e altri composti. L'ossidazione parziale può essere applicata su diverse "alimentazioni" di tipo: solido, liquido o gassoso (es. coke di petrolio, biomasse). La fase di combustione e gassificazione dei rifiuti, produce scarti come la cenere e il char, mentre la restante parte si trasforma in *syngas* e altri gas. Inoltre da uno studio di Bientinesi et al. [34], si nota come entrambi i processi di combustione e gassificazione siano caratterizzati da una elevata efficienza energetica con modesti impatti ambientali, riuscendo a recuperare la frazione di bromo che risulta estremamente dannosa per l'ambiente.

### 3.9 Processo pirometallurgico

Diverse metodologie applicate alla lavorazione dei minerali, possono essere trasferite nel settore del recupero e del trattamento di rifiuti elettronici.

Le tecniche pirometallurgiche sono state impiegate nel trattamento e nel recupero delle schede elettroniche e/o dei componenti, in quanto non è possibile recuperare efficacemente tutte le frazioni metalliche esclusivamente con l'applicazione di metodi fisici. È importante inoltre specificare come la forte limitazione nell'utilizzo di processi minerari, nel campo del recupero dei rifiuti elettronici, sia dato proprio dalla composizione e dalla dimensione delle particelle coinvolte nei processi che sono estremamente differenti. Il trattamento pirometallurgico soffre in particolare nel recuperare i metalli di alluminio e ferro presenti negli scarti, inoltre anche la presenza dei ritardanti di fiamma (identificati con la sigla FR) comporta una elevata produzione di diossine per via del primo processo di *cottura*, a cui lo scarto viene sottoposto, e ai relativi attacchi chimici i cui scarti saranno anch'essi sottoposti a raffinazione per il recupero di metalli preziosi.

### 3.10 Processo idrometallurgico

La lisciviazione, detta anche estrazione solido-liquido, consiste nella separazione/estrazione di uno o più elementi da una massa solida grazie al contributo di un solvente; inoltre la massa solida (residuo) che permane dopo la lisciviazione contiene ancora una percentuale notevole del materiale originario. Diversi sono i solventi che si possono applicare, in funzione del materiale che si deve processare, come per esempio: acqua, liquidi organici, soluzioni alcaline, acide e saline. Il processo può essere migliorato grazie all'applicazione di alcuni pre-trattamenti fisici, come la frantumazione/comminuzione, il riscaldamento oppure l'arrostitimento del materiale. Nel processo di recupero di metalli preziosi dai rifiuti elettronici, vengono impiegati acidi e/o alogenuri per migliorare e facilitare il successivo recupero delle frazioni di materiale più preziose. Per esempio l'acido solforico viene impiegato per la dissoluzione di rame e parte dell'argento, i cloruri dissolvono il palladio e il rame, mentre con il cianuro si recupera l'oro, l'argento, il palladio e ancora il rame; quindi ogni specifico solvente viene impiegato per concentrare la frazione di materiale che sono di maggiore interesse. In alcuni studi

condotti in laboratorio viene dimostrata l'efficacia dell'applicazione dei processi idrometallurgici per il recupero delle frazioni metalliche preziose dalle schede di telefoni cellulari [35], in Figura 12 viene riportata l'immagine di un residuo di materiale proveniente da un processo di lisciviazione, dove sono facilmente individuabili alcuni residui di oro e uno scarto di colore grigio.

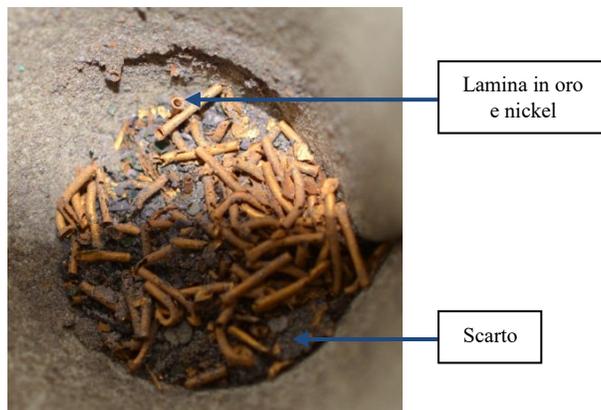


Figura 12 Esempio di residuo proveniente dal processo di lisciviazione

### 3.11 Processo biometallurgico

I processi biometallurgici sono divisi in due aree principali: i) biolisciviazione e ii) bioassorbimento; in questo campo si applicano processi microbici per l'estrazione di metalli da minerali, con evidenti vantaggi in termini di protezione ambientale e di efficienza energetica nel processo di trattamento, risultando una delle tecnologie più promettenti. Tuttavia sono ancora limitate le ricerche che utilizzano questo tipo di lisciviazione nel recupero dei metalli dai rifiuti elettronici, ma è stato dimostrato da Faramarzi et al. [36] che l'utilizzo del batterio *Chromobacterium Violaceum*, può essere impiegato per il recupero dell'oro presente nelle schede elettroniche [36], mentre il rame può essere recuperato, in circa 5 giorni, utilizzando un aggregato batterico arricchito da acqua acida di drenaggio proveniente da miniere metalliche (Acid and Metalliferous Drainage – AMD, Figura 13) [37].



Figura 13 Acid and Metalliferous Drainage - AMD

Il bioassorbimento è una interazione fisico-chimica di tipo passivo, tra gruppi di micro-organismi con superficie carica e ioni presenti in soluzione, vengono pertanto utilizzati preparati naturali come: funghi, batteri e alghe. Rispetto a metodi convenzionali i processi basati sul bioassorbimento offrono costi di esercizio bassi, minor utilizzo di fanghi biologici/chimici da movimentare ed una elevata efficienza disintossicante.

### 3.12 Applicazioni in letteratura

La gestione dei rifiuti elettronici, rappresenta un argomento molto complesso, non limitato dai soli confini nazionali e comunitari. Ad essere coinvolta è tutta la filiera dei rifiuti, comprendente prevenzione, caratterizzazione, raccolta, trattamento e smaltimento finale dei residui. La gestione assume un carattere ancora più complesso dato che le diverse pratiche di trattamento sono orientate all'invio dei rifiuti nei paesi in via di sviluppo, dove l'intera filiera del recupero e trattamento non sempre segue regole sanitarie e ambientali correttamente disciplinate. Inoltre già in uno studio condotto nel 2005 da Widmer [38] si evidenzia come il tasso di crescita dei rifiuti elettronici sia in aumento con un ritmo allarmante, soprattutto nei Paesi i cui mercati sono saturi di enormi quantità di nuovi prodotti elettronici. A livello globale, la stima quantitativa dei materiali scartati, si attesta intorno a 20-50 milioni di tonnellate di RAEE, di cui circa 12 milioni di tonnellate vengono conferiti verso paesi asiatici [39].

Una delle maggiori difficoltà nel trattamento dei rifiuti elettronici è dovuta alla composizione eterogenea dei materiali che li costituiscono. In diversi studi si esaminano cinque categorie di materiali: metalli ferrosi, metalli non ferrosi, vetro, plastica e altri materiali. Ferro e acciaio rappresentano la metà del peso dei RAEE, le materie plastiche si attestano a circa il 15% in peso, mentre i metalli non ferrosi, compresi i metalli preziosi, rappresentano circa il 13% del peso totale di RAEE (con il rame che si attesta al 7%). Fortunatamente nel corso degli anni c'è stata una forte diminuzione della presenza di inquinanti e materiali tossici [38]. Nella Figura 14, si evidenzia la frazione tipica dei materiali che compongono i rifiuti elettronici, in cui il 60% è composto da metalli e il 15% da plastica.

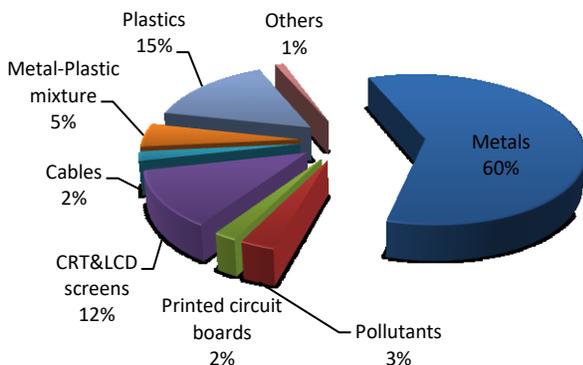
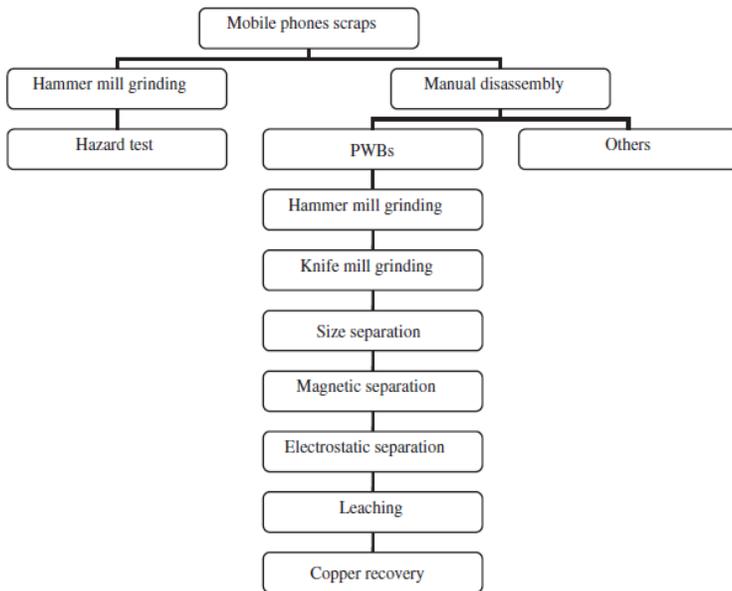


Figura 14 Tipica composizione dei materiali presenti nei rifiuti elettronici [38]

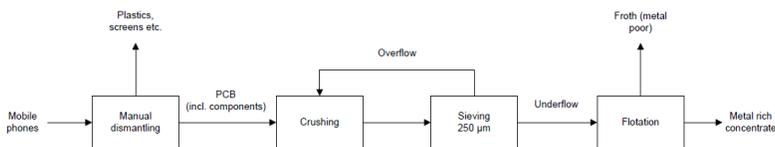
L'identificazione e l'implementazione delle pratiche più adatte al trattamento di ciascuna delle frazioni di materiale, rappresenta una delle sfide più importanti e attuali per la società; a causa di questa complessità intrinseca, diventa necessario un approccio integrato per comprendere e gestire i flussi globali dei rifiuti elettronici, allo stesso modo in cui è di fondamentale importanza una conoscenza approfondita di tematiche tecniche, ambientali, sociali, economiche, legali e normative strettamente pertinenti e coinvolte. Purtroppo mentre i dati riguardante i flussi di RAEE nei Paesi Extra Europei sono molto pochi, i Paesi appartenenti alla Comunità Europea stimano una crescita solo del 16-28%, ogni cinque anni [40] e nel 2004, in uno studio pubblicato da Goosey[41], è stato stimato che i materiali inviati a smaltimento entro il 2015 si sarebbero attestati a circa 12 milioni di tonnellate, stima successivamente confermata da uno studio finanziato dalla Comunità Europea e condotto dal WEEE Forum in collaborazione con INTERPOL, United Nations University (UNU) e altri enti. Per ribadire quanto già espresso in precedenza, attualmente le maggiori difficoltà sono costituite dall'intercettazione dei RAEE e dal loro trattamento. Una delle tecniche classiche di trattamento di tipo fisico che possono essere applicate a scarti elettronici, è rappresentato dall'applicazione di una forza elettrostatica per separare le frazioni di materiale ferrose e non ferrose, provenienti dalla frantumazione dei circuiti stampati. Molti studi hanno affrontato l'utilizzo di vari metodi per il recupero delle schede elettroniche, come l'impiego di separatori jigging [42], che tuttavia rappresentano un processo non adatto alle attuali esigenze, in quanto sono caratterizzati da una bassa efficienza e da alti costi di avviamento. Inoltre uno step importante nel processo di recupero di questi scarti, è costituito dalla fase di macinazione, aspetto fondamentale per la corretta ed efficiente riuscita del processo di valorizzazione dello scarto, come confermato anche da un lavoro di Cui et al. [43]. Un ulteriore studio condotto da Li, et al. [44], evidenzia la possibilità di trattare le schede elettroniche con l'impiego di un separatore a corona elettrostatica, che rappresenta un processo più efficiente per il recupero delle schede elettroniche. Il processo vede la completa frantumazione della scheda elettronica, durante due fasi distinte di macinazione, con una successiva fase di vagliatura e asciugatura del materiale, ricavando alla fine del percorso un campione omogeneo e rappresentativo. Lo studio dimostra che l'applicazione di un processo a due fasi di frantumazione, comporta un distacco del metallo dalla base delle schede, inoltre si dimostra come per un processo di tipo industriale sia fondamentale avere una classe di materiale che abbia dimensioni che possono variare da 0.6 mm a 1.2 mm, per avere una maggiore efficienza nel processo di recupero. Diverso è invece l'approccio adottato per il trattamento delle schede dei telefoni cellulari, per le quali al fine di recuperare e quindi riciclare il rame, il processo di separazione è più articolato. Pertanto nello studio condotto nel 2011 da Kasper et al. [45], il processo ha inizio con una frantumazione a martelli del materiale, al fine di verificarne la pericolosità, e parallelamente si conduce una selezione manuale del materiale, effettuando quindi un vero e proprio disassemblaggio, come nello schema mostrato in Figura 15.



**Figura 15** Processo di caratterizzazione e riciclo del rame, presente nelle schede elettroniche di cellulari a fine vita [45]

In questo studio la fase di macinazione ha portato il campione sotto la classe granulometrica di 1 mm, così da massimizzare la dissociazione tra i materiali. Dopo la fase di macinazione il campione è stato sottoposto a separazione magnetica (con una forza magnetica variabile tra 6000 e 6500 Gauss), ottenendo tre classi di campioni, chiamate rispettivamente: 1. Molto magnetico, 2. Debolmente magnetico e 3. Non magnetico. Solo dopo questa fase i campioni sono stati processati mediante un separatore elettrostatico, così da separare i materiali non conduttivi (polimeri, ceramica e altri) dai materiali conduttivi (metalli non magnetici). Il test iniziale, necessario per determinare la pericolosità del materiale, ha messo in evidenza una percentuale di piombo superiore ai limiti consentiti dagli standard adottati nello studio, classificando il materiale come rifiuto pericoloso. Nei campioni non sono state individuate alte percentuali di cadmio e mercurio. La caratterizzazione del materiale attraverso la fase di lisciviazione chimica ha evidenziato una forte presenza di metalli economicamente vantaggiosi come rame, oro e argento; allo stesso tempo si identificano metalli dannosi per l'ambiente come il piombo. Il processo di separazione magnetica ha permesso l'omogeneizzazione di materiali magnetici solo di grandi dimensioni, mentre nella separazione elettrostatica, la presenza di particelle fini non ha permesso un recupero efficiente di metalli economicamente vantaggiosi. Lo studio conferma come l'utilizzo di un separatore elettrostatico sia adatto al recupero di rame, ferro e altri metalli, con una media di recupero fino al 60%, tuttavia il processo risulta poco efficiente per recuperare altri metalli quali oro e argento. Solo attraverso l'utilizzo di tecniche idrometallurgiche è stato possibile recuperare il 92.8% del rame presente nelle

schede elettroniche, e questo metodo può essere utilizzato per tutte le tipologie di schede, anche per le schede di tipo a multistrato. Un interessante approccio è stato adottato in uno studio proposto da Behér et al. [46], dove i circuiti stampati sono stati sottoposti ad un processo di flottazione con schiuma, al fine di concentrare i metalli presenti nelle schede elettroniche; nella Figura 16 si mostra il processo di trattamento utilizzato in questo caso.



**Figura 16** Processo di trattamento e flottazione delle schede elettroniche

Dalla fase di caratterizzazione si evince la presenza di rame con una percentuale rilevante del 21% alluminio con percentuale pari al 4.8% e ferro all'1.5%, con inoltre una notevole concentrazione di oro e argento con valori di circa 800 ppm. Inoltre vista la presenza dei magneti che costituiscono una parte importante degli altoparlanti e dei piccoli motori, presenti nei cellulari, si evidenzia la presenza di neodimio con circa 2400 ppm. Questo studio inoltre, ha esaminato la fattibilità di flottazione con schiuma per l'arricchimento di metalli da PCB schiacciati. L'obiettivo era la separazione di plastica, resine e altre sostanze nocive che possono far insorgere problemi nei processi di recupero del metallo. Pertanto, lo studio ha analizzato quattro elementi principali: rame, alluminio, cloro e silicio. Lo sviluppo del processo sperimentale di flottazione, evidenzia come il materiale plastico, resine e altri elementi nocivi sono concentrati nella schiuma, mentre l'alta velocità di agitazione del sistema, circa 1200 rpm e con una aerazione di 3000 ml/min, permette un recupero di rame pari all'85%. Per aumentare l'efficienza di separazione e recupero, si dimostra come un processo di flottazione sviluppato in due fasi, sia efficace per aumentare il tasso di recupero dei materiali economicamente vantaggiosi. Il recupero di metalli e preziosi, può essere sviluppato attraverso l'applicazione di processi idrometallurgici; nel caso di uno studio condotto da Sun et al. [47], è stato sviluppato un processo idrometallurgico a ciclo chiuso, per il recupero di metalli preziosi da rifiuti elettronici provenienti dal settore Information Technology.

Il processo di recupero adottato è costituito da due fasi di lisciviazione, che permettono di estrarre selettivamente il rame presente e omogeneizzare gli altri metalli presenti.

Il processo applicato, prevede l'impiego dell'ammoniaca per il recupero del rame, e si riscontra una elevata efficienza di estrazione e recupero del suddetto metallo, con valori che si attestano al 95%, e la purezza del metallo estratto può raggiungere anche valori del 99,8% in peso. La frazione più fine proveniente dal primo stadio di lisciviazione, viene sottoposta ad un secondo processo di lisciviazione, mediante acido solforico, permettendo di concentrare ulteriormente i metalli preziosi presenti nei campioni investigati. L'applicazione di questo processo

ha quindi portato al conseguimento di una elevata efficienza di estrazione e recupero dei metalli preziosi, adottando il processo a ciclo chiuso mostrato nella Figura 17.

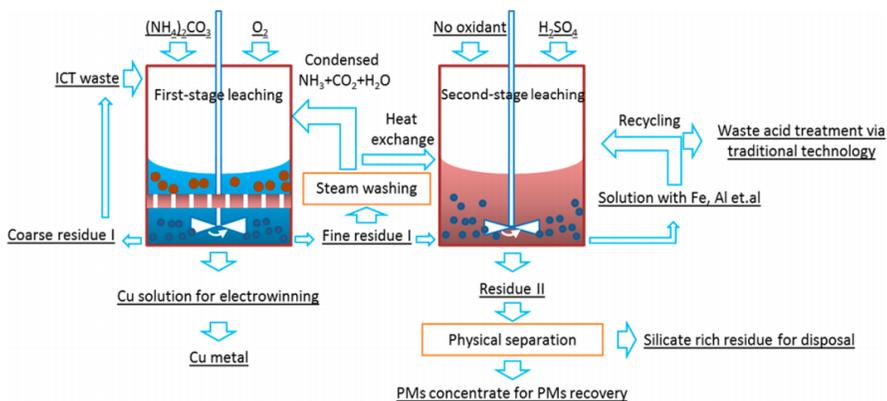


Figura 17 Processo idrometallurgico sviluppato per il recupero di metalli preziosi

Per il recupero del rame presente nelle schede elettroniche, l'applicazione di processi idrometallurgici risulta essere l'approccio più efficiente e adatto. Un nuovo processo di recupero e valorizzazione dei circuiti stampati è stato affrontato in uno studio condotto da F. P.C. Silvas et al. [48], in cui ad una prima fase di caratterizzazione del materiale, viene associato un processo combinato di trasformazione fisica e idrometallurgica. Nello studio proposto sono stati eseguiti processi di separazione magnetica, digestione acida e analisi chimica mediante ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy).

Il processo idrometallurgico applicato, è costituito da due fasi; la prima vede l'impiego di una soluzione solforosa e la seconda di un mezzo ossidante. I risultati mostrano una composizione di materiale non magnetico, pari al 74.6% in peso, rispetto al 25.4 % in peso di materiale magnetico. Inoltre la frazione metallica corrisponde al 44.0 % in peso, la frazione polimerica costituisce il 28,5% in peso e la frazione ceramica sia attestata al 27,5 % in peso. Nella prima fase del processo di recupero, il metallo prevalente è il rame, con valori in peso di circa il 32.5%.

Con l'applicazione del processo di lisciviazione, è stato possibile raggiungere elevate percentuali di recupero di metalli, tra i quali i più rilevanti sono stati rispettivamente: alluminio con il 90% in peso, zinco con il 40% in peso e lo stagno con l'8.6% in peso. Alla fine del processo idrometallurgico, è stato possibile recuperare circa il 98.46 % di rame che corrisponde a 32 kg di rame in 100 kg di schede elettroniche.

## 4 MATERIALI E METODI

### 4.1 Plastiche post-imballaggio a fine vita

Una parte del materiale in esame in questa tesi di dottorato è costituito dalla frazione pesante derivante da un impianto di smistamento di rifiuti plastici indifferenziati urbani, che processa circa 120.000 ton/anno di materiale.

L'alimentazione dell'impianto è costituita principalmente da diversi imballaggi in plastica post-consumo, come: polietilene tereftalato (PET), polipropilene (PP), polietilene (PE), PVC, acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), polistirolo (PS) e policarbonato (PC). In Figura 18, viene mostrato un campione rappresentativo del materiale investigato; in Tabella 5, si riporta la composizione merceologica del materiale, fornita dal laboratorio dell'impianto di trattamento.

La frazione di materiale plastico contenuta nel campione è pari circa all'87% e inoltre si presenta in forma agglomerata, mista e bagnata.



Figura 18 Campione rappresentativo della frazione pesante

Tabella 5 Composizione merceologica del materiale di scarto

SCARTO	PESO (%)
PET	26.80 %
PVC	24.90 %
RUBBER	3.10 %
PS/ABS	9.60 %
PA/PBT E ALTRI POLIMERI	5.40 %
PP/PP (ADDED)	11.90 %
PE/PP	5.50 %
CARTA/FIBRE	4.20 %
METALLI/INERTI	8.60 %

Questo materiale viene lavorato meccanicamente e subisce differenti fasi di macinazione, separazione per densità e altre azioni di cernita e smistamento; in diverse fasi del processo di lavorazione, viene applicato sistematicamente un riconoscimento online del materiale. Tale tecnica di riconoscimento si basa principalmente sull'utilizzo di foto-camere ad alta risoluzione che lavorano nel range del vicino infrarosso. Il riconoscimento del materiale è basato sulla diversa composizione dei polimeri plastici, mentre per il PET viene raccolta anche l'informazione del colore delle particelle. Pertanto questo approccio consente di avere una elevata purezza del materiale smistato. La frazione di materiale che non viene riconosciuta da sistema basato sul NIR (Near InfraRed), viene inviata in vasche di sedimentazione, dove la frazione più leggera viene raccolta e riciclata, mentre la frazione pesante che precipita sul fondo viene inviata a smaltimento. Se questa ultima frazione, se contiene basse percentuali di polimeri clorurati, può essere conferita ad impianti per il recupero energetico. In questo caso tale scarto, sarebbe considerato e quindi un classificato come Combustibile Solido Secondario (CSS). Per quanto possibile il CSS deve rispettare determinati parametri di qualità, come una bassa produzione di diossine e una bassa emissione di acido cloridrico; quest'ultima caratteristica è fortemente legata alla presenza di polimeri in PVC. Il campione fornito ed esaminato in questo lavoro contiene circa il 25% di PVC. Sono state quindi sviluppate una separazione e una certificazione di questo materiale, per renderlo non più uno scarto da conferire a smaltimento, ma trasformarlo in un CSS di qualità per il recupero energetico.

## 4.2 Schede elettroniche a fine vita

La gamma dei rifiuti elettronici è vasta ed è composta da molteplici dispositivi sia di uso commerciale (consumer) che di tipo professionale (business), all'interno dei quali è presente un circuito stampato (Printed Circuit Board – PCB). La composizione di questi prodotti è estremamente eterogenea, sia per la tipologia di componenti che per la loro dimensione, si tratta di telefoni cellulari, smartphone, lavatrici, frigoriferi (grandi bianchi), CD-DVD, laptop, personal computer e tanti altri ancora. Anche se le schede elettroniche, rappresentato in media circa il 3% in peso del prodotto totale, sono composte da una elevata concentrazione di agenti nocivi e tossici che caratterizzano questo rifiuto elettronico come un materiale pericoloso che deve essere gestito in modo prudente [49, 50]. Si stima che per ogni tipologia di dispositivo, si possa raggiungere fino alla presenza di 60 elementi diversi tra metalli preziosi, terre rare e materiali pericolosi (es. arsenico e piombo) [51], in quanto sulla loro superficie vengono disposti diversi componenti elettronici, quali resistenze, induttori, semi-conduttori, chip e condensatori [52]; inoltre da uno studio di Carol, [53] si stima che per una tonnellata di circuiti stampati sia possibile recuperare da 80 a 1500 g di oro e tra 160 e 210 kg di rame. Tralasciando i componenti, le schede elettroniche sono caratterizzate da un *wafér* di rame e materiale isolante dielettrico, con la presenza di uno specifico ritardante di fiamma (*Flame Retardant* - FR) che varia in funzione della complessità tecnologica del dispositivo, e quindi in funzione del suo utilizzo finale. Per esempio le schede degli elettrodomestici o TV contengono ritardanti di fiamma di tipo FR-2, mentre per

dispositivi più complessi, come gli strumenti per le telecomunicazioni o personal computer, i ritardanti di fiamma utilizzati sono di tipo FR-4. La differenza del tipo di ritardante impiegato è determinata dalle diverse temperature (in ogni caso elevate) a cui le schede saranno esposte. Oltre ai tipi di ritardanti sopra riportati, spesso vengono utilizzati diversi materiali più complessi, come resine poliammidi, cianati, politetrafluoroetilene (PTFE), altri fluoropolimeri, miscele epossidiche come l'etere di polifenilene (PPE) oppure materiali ceramici [52]. I ritardanti di fiamma bromurati, restano la tipologia di ritardante tradizionalmente più utilizzata per la realizzazione delle schede elettroniche, anche se molti paesi postindustriali si stanno spostando gradualmente verso l'uso di materiali ignifughi alogenati [54, 55]. Da uno studio di Cui e Forssberg [56], si determina come il riciclo dei materiali, presenti nei circuiti stampati, comporti rilevanti vantaggi anche dal punto di vista del risparmio energetico; a tal proposito in Tabella 6, si riportano alcune interessanti percentuali di risparmio energetici rispetto ai materiali vergini impiegati.

**Tabella 6 Risparmio energetico rispetto ai materiali vergini (%) [57]**

<b>Materiali</b>	<b>Risparmio energetico (%)</b>
Alluminio	95
Rame	85
Ferro-Acciaio	74
Piombo	65
Zinco	60
Carta	64
Plastica	>80

Per il presente studio i materiali investigati, sono rappresentati da alcuni scarti di rifiuti elettronici provenienti da un impianto di trattamento e recupero, i quali vengono inviati in seguito ad una fase di selezione e trattamento iniziale, verso altri impianti specializzati di trattamento. Pertanto in alimentazione, l'impianto, riceve prevalentemente apparecchiature elettroniche a fine vita, costituite da: personal computer, monitor e schede elettroniche provenienti da diversi dispositivi sia di tipo *consumer* che *business*. Le fasi del processo di recupero del materiale sono caratterizzate dal disassemblaggio, dalla macinazione e dalla rimozione delle parti ferrose in modo che sia possibile eseguire un recupero completo di tutte le frazioni di materiale.

Le analisi sono state condotte su un campione del peso complessivo di 540.33 g, costituito da tre schede di personal computer, come mostrato in Figura 19.



**Figura 19** Campione n. 3, di scheda elettronica, sottoposto a macinazione e analisi

Dopo aver eliminato i componenti elettronici dalle schede, utilizzando una fonte di calore che ne ha facilitato la rimozione senza danneggiare la superficie delle schede, i campioni sono stati sottoposti a macinazione per mezzo di un mulino a coltelli, modello SM Retsch 2000, equipaggiato con un vaglio di 10 mm. Successivamente i campioni sono stati sottoposti a vagliatura per determinare la dimensione caratteristica delle parti macinate; l'analisi granulometrica è stata effettuata utilizzando un vibro setaccio di tipo Endecotts, modello Octagon. L'approccio impiegato è stato quello di utilizzare cinque setacci, con le seguenti dimensioni: i) <math><4-4\text{ mm}</math>, ii) <math><4-2\text{ mm}</math>, iii) <math><2-1\text{ mm}</math>, iv) <math><1-0.500\text{ mm}</math>, v) <math><0,500\text{ mm}</math>. Allo scopo di determinare il grado di assortimento granulometrico che rappresenta il campione investigato, l'analisi granulometrica è stata associata con la curva granulometrica cumulativa.

In base alla tipologia di materiale sottoposto a vagliatura, l'analisi granulometrica ha permesso una prima separazione per dimensione del materiale. Le analisi si sono focalizzate solo su una classe granulometrica, nello specifico è stata scelta la classe <math><4-2\text{mm}</math>, riportata in Figura 20.



**Figura 20** Classe granulometrica <math><4-2\text{mm}</math>, di una scheda elettronica di personal computer, sottoposta a macinazione

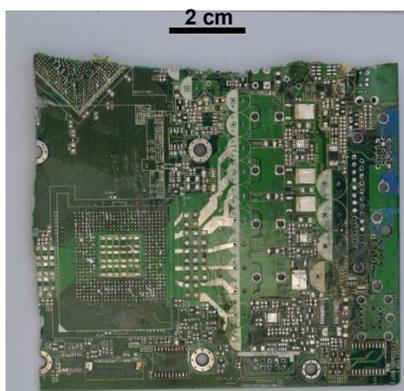
Dopo aver individuato la classe di riferimento su cui sviluppare le analisi, il passo successivo è stato quello selezionare manualmente 56 particelle di PCB per

sottoporle ad un'analisi analitica con la  $\mu$ XRF, pertanto in Tabella 7 si riportano i parametri e le informazioni delle acquisizioni effettuate.

**Tabella 7 Informazioni dell'acquisizione  $\mu$ XRF**

<b>Map Information</b>	
Width	141.7 mm (710 pixel)
Height	81.6 mm (408 pixel)
Pixel Size	200 $\mu$ m
<b>Acquisition Parameters</b>	
Pixel time	5 ms/pixel
High voltage	50 kV
Anode current	199 $\mu$ A
Filter	Empty
Optric	Lens
Chamber	25 mBar

Prima di analizzare le singole particelle è stata effettuata un'analisi preliminare, sulla sezione di una scheda, come mostrato in Figura 21, al fine di verificare la reale capacità del dispositivo di investigare il campione.

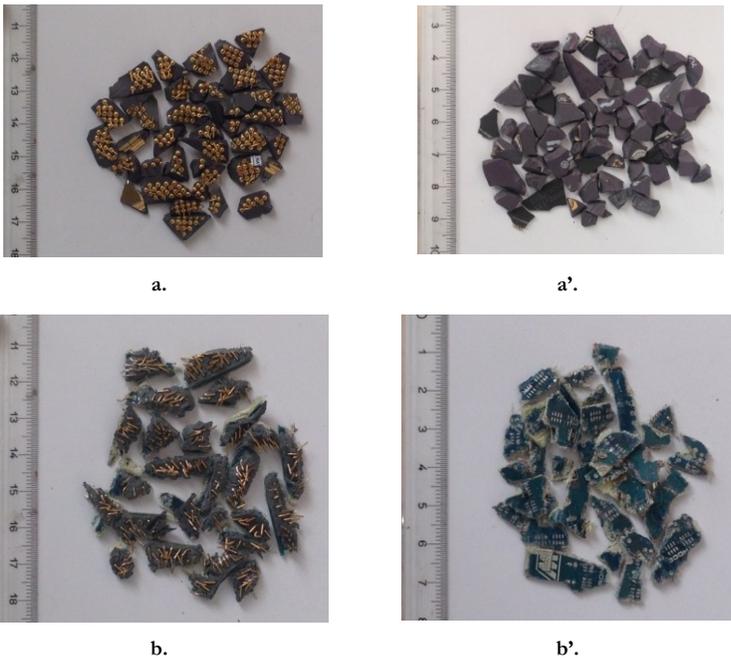


**Figura 21 Sezione di una scheda, sottoposta ad analisi preliminare  $\mu$ XRF**

Successivamente i 56 campioni sono stati sottoposti ad analisi d'immagine iperspettrale, sviluppata tramite la piattaforma Specim SISUChem XL, equipaggiata con un inspector N25E (Specim Ltd, Finlandia) che agisce nel range di lunghezza d'onda di 1000-2500 nm, con uno spettro di campionamento per pixel di 6.3 nm, accoppiato con una fotocamera MCT (320  $\times$  240 pixel), con risoluzione del pixel di 14 bits. Quindi le acquisizioni sono state sviluppate equipaggiando il SISUChem XL con una ottica di tipo Macro che dispone di una risoluzione pari a 30 $\mu$ m/pixel. Le immagini sono state acquisite mediante la scansione riga per riga del campione indagato [58].

### 4.3 Integrated Circuit Components

In un'altra fase della ricerca sono stati raccolti circa 50 differenti tipi di ICC (acronimo di Integrated Circuit Components), successivamente distinti in due macro tipologie: 1) ICC ceramico e 2) ICC plastico; questi componenti sono stati rimossi manualmente dalla scheda elettronica e privati del dissipatore di calore in alluminio che era ancorato alla loro superficie. I diversi campioni sono stati preliminarmente pesati e successivamente avviati ad una fase di macinazione e vagliatura per determinare la dimensione caratteristica del campione. Il processo di comminuzione, durato circa 10 minuti, è stato sviluppato utilizzando un mulino a coltelli modello SM Retsch 2000, equipaggiato con un vaglio di 20 mm. Il processo di macinazione ha permesso una facile e migliore investigazione del campione, permettendo il rilascio di materiale che altrimenti non avrebbe potuto essere facilmente liberato ed individuato. È stata successivamente eseguita un'analisi granulometrica del campione, per un totale di 5 classi granulometriche; è stata selezionata la classe granulometrica <math><8.00\text{ al }4.00\text{mm}</math>, rispettivamente del campione ICC ceramico Figura 22a e ICC plastico Figura 22b.

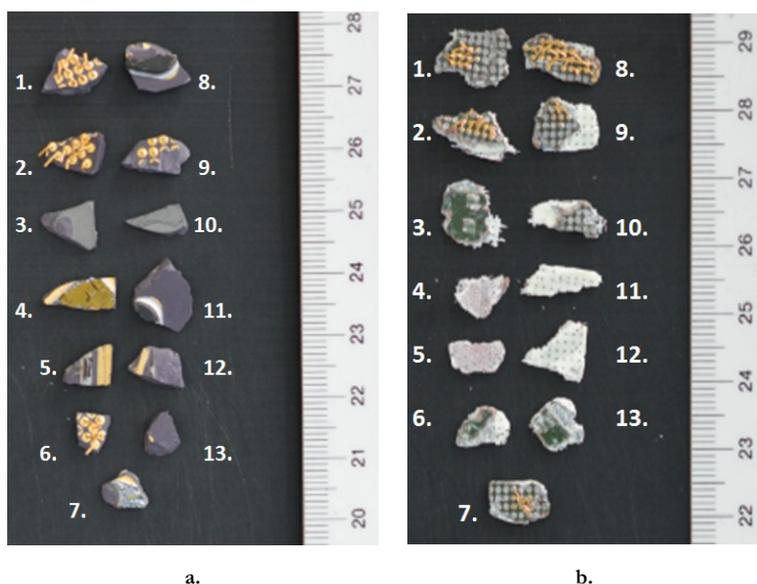


**Figura 22** Classe granulometrica <math><8.00\text{ al }4.00\text{mm}</math>, del campione ICC ceramico (a) magnetico, (a') non magnetico e ICC plastico (b) magnetico, (b') non magnetico

I campioni sono stati successivamente sottoposti a separazione magnetica di tipo manuale, e quindi le successive analisi sono state condotte rispettivamente sulla frazione magnetica e non magnetica. Dopo la fase di macinazione e il processo di

separazione magnetica del materiale è stata sviluppato un controllo online mediante sistemi ottici VIS-NIR, così da certificare il processo di separazione magnetica e quindi rendere più efficiente il successivo processo di lisciviazione chimica. Le particelle selezionate manualmente per lo sviluppo delle successive analisi, sono riportate in Figura 23, rispettivamente per il tipo ceramico (Figura 23a) e plastico (Figura 23b). Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad analisi SEM,  $\mu$ XRF e analisi d'immagine iperspettrale. Inoltre dall'analisi  $\mu$ XRF è stata effettuata un'analisi semi-quantitativa (attraverso la deconvoluzione degli spettri ricavati) per determinare la tipologia degli elementi presenti.

La classe granulometrica individuata, è stata prima sottoposta ad analisi SEM e successivamente ad analisi  $\mu$ XRF, mentre l'utilizzo dell'analisi iperspettrale VIS-NIR, non distruttiva e non invasiva, ci ha permesso di individuare e riconoscere alcuni metalli. I dati acquisiti dall'analisi VIS-NIR sono stati elaborati mediante analisi PCA con la successiva classificazione dei campioni tramite analisi PLS-DA, rispettivamente per le analisi PCA e PLS-DA è stata adottata la seguente combinazione di algoritmi: Standard Normal Variate (SNV), Detrend e Mean Centering (MC).



**Figura 23** Particelle ICC (a) ceramiche e (b) plastiche selezionate manualmente e sottoposte ad analisi

Più nel dettaglio, per l'analisi dei dati sono stati sviluppati due modelli di classificazione, uno per riconoscere i materiali ceramici e il secondo per i materiali plastici. Quindi sono stati sviluppati due diversi set di dati per la fase di training, rispettivamente per i campioni ICC ceramico (Figura 24a) e ICC plastico (Figura 24b), utilizzati per la costruzione del modello e la successiva classificazione, per

convalidare le due immagini diverse dei campioni investigati: i. singole particella (ICC ceramico e plastico Figura 24a, b), e ii. insieme di particelle in massa (bulk).

Successivamente i campioni sono stati sottoposti a lisciviazione chimica e analisi ICP-OES per determinare quantitativamente la presenza di materiali economicamente vantaggiosi. In Figura 24 viene riportato il diagramma di flusso delle operazioni e analisi effettuate in ogni fase del processo.

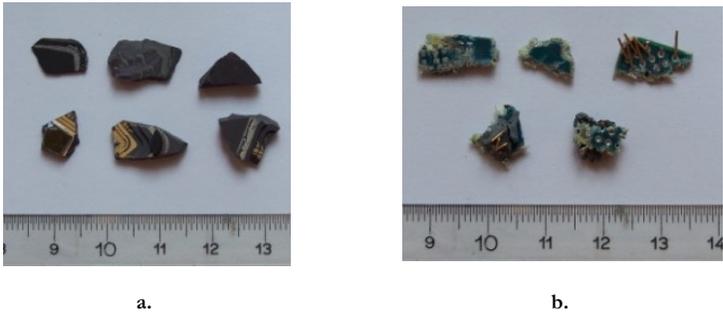


Figura 24 Campioni utilizzati per la fase di training/addestramento, dei campioni ICC (a) ceramico e (b) plastico



Figura 25 Campioni utilizzati per l'analisi PLS-DA del modello: ICC (a) ceramico e (b) plastico.

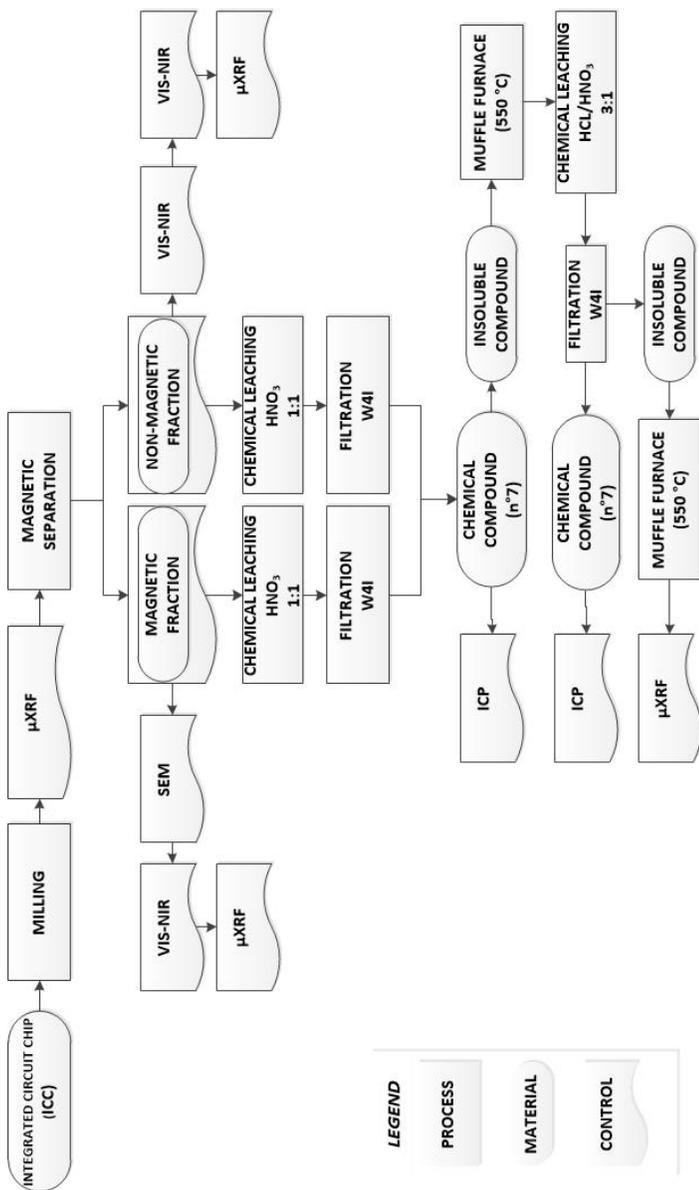


Figura 26 Diagramma di flusso delle operazioni effettuate sul materiale sottoposto ad analisi per ogni fase del processo

## 4.4 Schede elettroniche di iPhone

Per il seguente studio, sono stati analizzate tre differenti schede di smartphone, precisamente sono state sottoposte ad analisi le schede dei modelli di: iPhone 4, iPhone 4S e iPhone 5. In Figura 27a viene riportata una immagine rappresentativa del campione iPhone 4. Per ogni modello si disponeva di due campioni che sono stati analizzati separatamente. Pertanto una parte dei campioni è stata interamente sottoposta a lisciviazione chimica e analisi ICP-OES. Mentre la seconda serie di campioni è stata prima sottoposta a macinazione e successivamente analizzata mediante SEM,  $\mu$ XRF e analisi iperspettrale nel campo del medio infrarosso con range di 1000 – 2500 nm (ShortWave Infrared - SWIR). In Figura 27b si mostra una immagine rappresentativa del campione posizionato sullo *stab*, in Appendice D sono riportate le immagini complete del campione investigato.

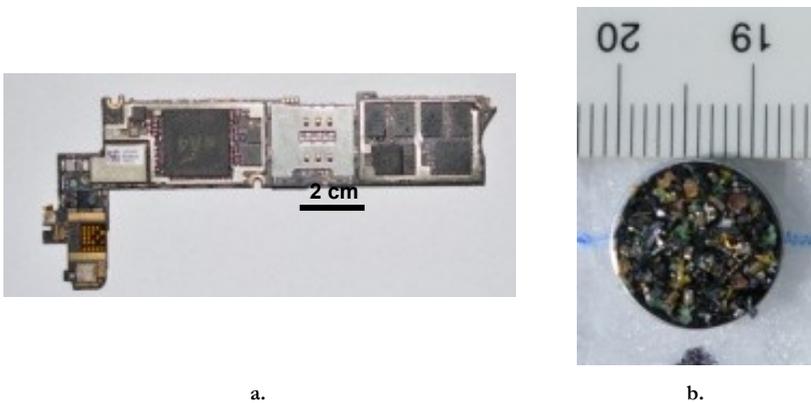


Figura 27 Esempio di una scheda elettronica, (a) iPhone 4 e (b) e di una frazione del materiale sottoposto a macinazione

# 5 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE IMPIEGATE

## 5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

La spettroscopia FT-IR (acronimo di Fourier Transform Infrared Spectroscopy) è una tecnica chimica analitica, che misura l'intensità infrarossa rispetto alla lunghezza d'onda (numero d'onda) di luce. Questa tecnica viene impiegata per lo studio e l'analisi dei materiali organici, mentre solo in pochi casi viene impiegata per materiali inorganici. Si riporta in Figura 28 uno spettro MID-IR (acronimo di Middle Infrared) con la relativa regione spettrale.

Pertanto sulla base del numero d'onda, la luce infrarossa viene classificata in: i) lontano infrarosso (tra 4 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  circa), ii) medio infrarosso (tra 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$  circa) e iii) vicino infrarosso (tra 4.000 circa 14000  $\text{cm}^{-1}$  circa).

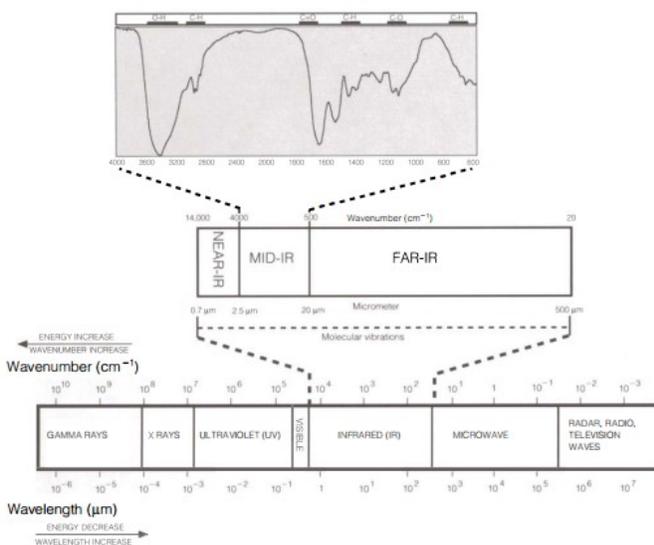


Figura 28 Regioni spettrali di radiazione elettromagnetica, con espansione della regione di IR [59]

Ogni materiale emette o assorbe in modo differente la radiazione a cui è soggetto, quindi le caratteristiche vibrazioni molecolari che si creano sono definite come *stretching* (stiramento) e *bending* (piegamento).

Lo stretching corrisponde alla continua variazione delle distanze del legame molecolare, mentre il bending corrisponde alla variazione dell'angolo del legame molecolare che può avvenire sullo stesso piano o fuori dal piano in cui le molecole

sono disposte. Si determinano quindi le caratteristiche di vibrazione dei gruppi funzionali chimici in un campione. Lo strumento per l'FT-IR utilizzato per le analisi è un Perkin Elmer, Spectrum 100 mostrato in Figura 29.

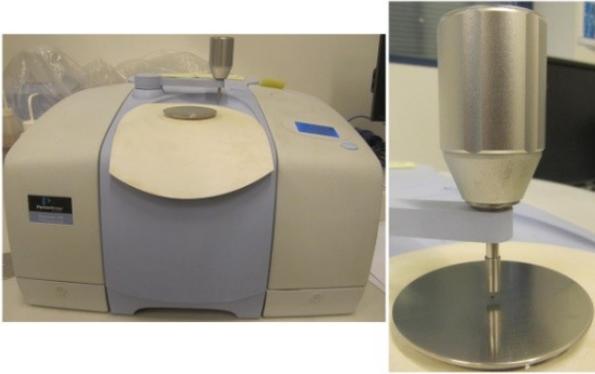


Figura 29 Spettrometro FT-IR Perkin Elmer, Spectrum 100

## 5.2 Analisi d'immagine iperspettrale nel campo del NIR e VIS-NIR

L'analisi d'immagine iperspettrale (HSI), è una tecnica innovativa che combina la classica analisi d'immagine con la spettroscopia. Viene utilizzata con successo in diversi settori produttivi come quelli industriale e agricolo per effettuare il controllo di qualità dei materiali [60]; il suo principale problema risulta la sensibilità alle impurità presenti sulla superficie dei campioni investigati. Molte sono le aziende che utilizzano macchine automatizzate equipaggiate con tecnologia NIR per il monitoraggio in tempo reale dei processi. L'analisi HSI è basata sull'uso di architetture hardware e software che hanno la possibilità di catturare l'immagine ed elaborare in modo veloce gli spettri di riflettanza dei materiali investigati. Infatti si possono estrapolare informazioni di tipo spaziale e spettrale che sono contenute in un data set 3D, chiamato *ipercubo* (composto da due dimensioni spaziali e una dimensione spettrale). Tale tipologia di analisi è di tipo non distruttivo e permette di analizzare ogni singolo pixel dell'immagine catturata, ricavando informazioni dettagliate ed accurate. In funzione della camera utilizzata, è possibile ricavare molteplici informazioni di tipo fisico e chimico in base alle sole lunghezze d'onda emesse dalla fonte di luce che colpisce il campione investigato. Le loro caratteristiche di funzionamento fanno sì che le tecniche iperspettrali rappresentino una valida soluzione per la caratterizzazione, la classificazione e il controllo di qualità di differenti materiali; infatti vengono impiegate nell'industria alimentare nei processi di controllo di un vasto range di prodotti quali: frutta e ortaggi, carne, pesce, uova e cereali [61, 62, 63]. Alcuni degli altri campi di applicazione sono l'industria farmaceutica [64, 65], i beni culturali [66], la scienza dei polimeri [67], degli studi sono stati portati avanti anche nel campo del riciclo di rifiuti solidi, come carta [68], vetro [69], fluff [70], bottom ash da inceneritori [71], compost [72],

polimeri e poliolefine [73]. L'applicazione di questa tecnologia rappresenta un'ottima soluzione per il controllo di qualità dei prodotti, con lo sviluppo di molteplici studi che vedono l'uso e l'analisi delle immagini iperspettrali, una metodologia consolidata per la classificazione e l'ispezione dei materiali. Tuttavia è necessario considerare che l'enorme quantità di dati di cui un'immagine iperspettrale è costituita, necessita di un elevato tempo di elaborazione, e quindi un'applicazione on-line sistematica di tipo industriale risulta ancora difficile; è necessario un veloce processamento dei dati e delle informazioni raccolte, perciò la ricerca per l'applicazione della tecnica HSI a livello industriale deve essere incentrata su diversi obiettivi come: 1) nuove applicazioni, 2) ottimizzazione dei processi di analisi/elaborazione, 3) velocità di acquisizione e 4) una migliore analisi chemiometrica dei dati. L'analisi dei campioni è stata condotta presso il Laboratorio per la Caratterizzazione dei Materiali Particolati del Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali ed Ambiente (presso la sede di Latina della Sapienza Università di Roma). Il sistema è installato sulla piattaforma progettata dalla società Italiana DV srl (mostrato in Figura 30), progettato sia per uso industriale che di ricerca in grado di misurare contemporaneamente le componenti dello spettro e la posizione spaziale di una superficie.



a.



b.

**Figura 30** Sistema di acquisizione HSI con (a) ImSpectorTM N17 e (b) Piattaforma HSI

Il dispositivo è completamente controllato da un'unità PC dotata del software di acquisizione v.2.3 Spectral ScannerTM/pre-trattamento [74], inoltre la piattaforma è stata progettata in modo da ottenere una facile comunicazione tra tutte le differenti unità hardware, e i campioni si muovono sopra un nastro trasportatore.

La piattaforma HSI è costituita da un banco equipaggiato con un nastro trasportatore (il quale ha larghezza di 26 cm e lunghezza di 160 cm) con velocità variabile tra 0 mm/s e 50 mm/s.

Il sistema di acquisizione HSI-NIR è basato su uno spettrometro ImSpector N17, mostrato in Figura 30a, inserito nella Spectral Camera che lavora nel vicino

infrarosso (1000-1700 nm) e prodotto dalla SPECIM Ltd. Mentre per il sistema VIS-NIR il sistema acquisisce immagini nel range 400-1000nm [75]. Le caratteristiche tecniche del sistema sono riportate in Tabella 8.

<b>Tabella 8 Caratteristiche tecniche del sistema di acquisizione utilizzato</b>	
<i>Spectral camera NIR</i>	
Spettrometro	ImSpector N17E
Sensore	-TE-cooled INGaAs photodiode array 640x512 - 14 bit, USB2, LVDS, CameraLink
Range spettrale	900 – 1000 nm $\pm$ 10nm
Risoluzione spettrale	5 nm
Risoluzione spaziale	rms spot radius < 15 $\mu$ m
Aberrazioni	Insignificant astigmatism
Apertura numerica	F/2.0

L'intero sistema di acquisizione, come mostrato in Figura 30 dispone di diversi componenti: spettrometro, telecamera e ottica, sistema di illuminazione, nastro trasportatore, console dei comandi, PC e monitor.

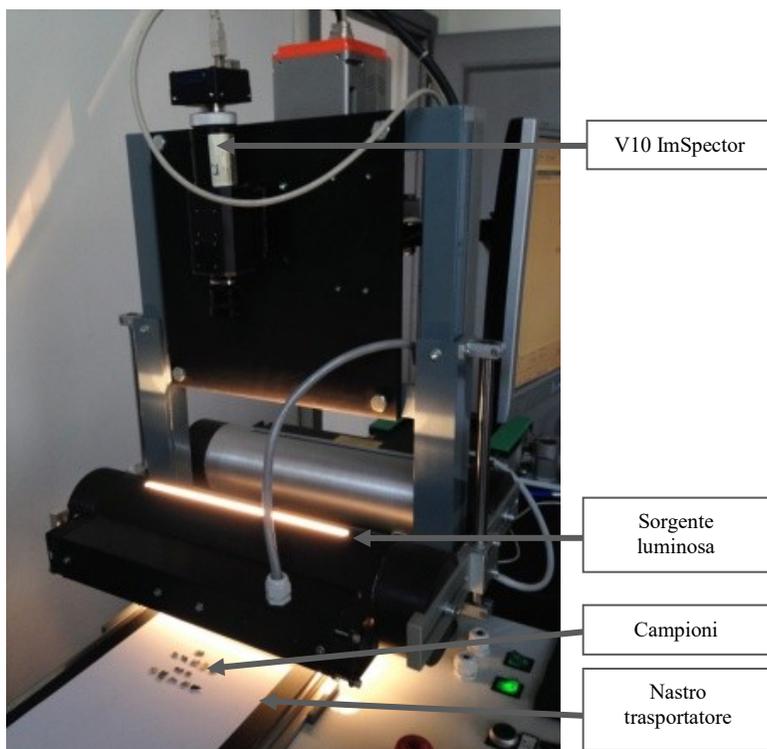
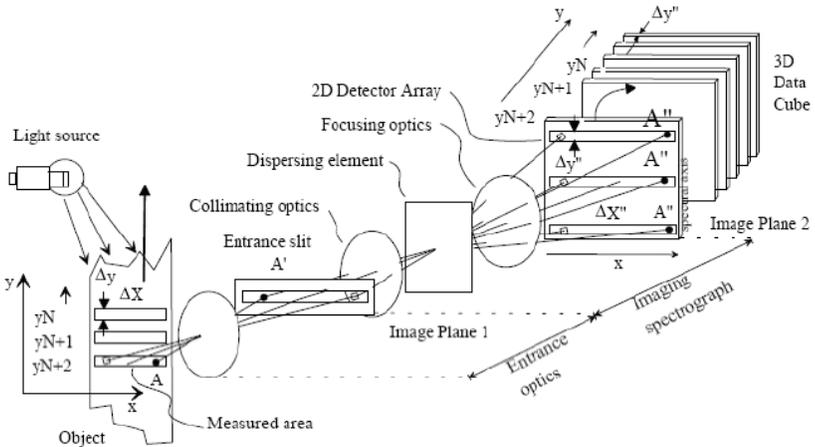


Figura 31 Spectral scanner equipaggiato con Spectral Camera VIS-NIR

Le lampade utilizzate sono di tipo alogeno e le prove sono state eseguite in condizioni di riflettanza, adoperando un diffusore cilindrico in grado di fornire una luce diffusa sulle superfici da analizzare evitando fenomeni di riflessione indesiderata nell'ottica.

L'attrezzatura utilizzata, per l'analisi d'immagine nel vicino infrarosso, è costituita da uno spettrometro V10 ImSpector equipaggiato con una lente VF 12,5 mm. Genericamente uno spettrometro d'immagine è caratterizzato dai costituenti fondamentali riportati in Figura 32.



**Figura 32** Composizione base di uno spettrometro, con ingresso ottico e generazione del cubo di dati 3D

L'oggetto o il campione da analizzare viene illuminato da una sorgente luminosa la cui radiazione emessa, viene raccolta dall'ottica e forma una immagine piana corrispondente alla fenditura di accesso di cui ogni spettrografo è dotato, operando un taglio spaziale. La radiazione viene collimata da una lente e dispersa attraverso un prisma o una griglia che direziona il raggio in base alla lunghezza d'onda. In tal modo la radiazione viene divisa nelle sue componenti principali e messa a fuoco mediante una successiva ottica, così che il detector bidimensionale (come un Charge Coupled Device – CCD, oppure un Complementary Metal Oxide Semiconductor – CMOS) possa acquisire l'immagine. Quindi ogni elemento  $I$  presente sull'oggetto avrà una sua proiezione  $I'$  presente sulla fenditura di cui lo strumento è dotato ed una ulteriore proiezione  $I''$  sulla matrice del detector. È importante rammentare inoltre, che con l'impiego di strumenti classici, costituiti da un sensore bidimensionale, sarà possibile misurare solo posizione e intensità di luce riflessa dal campione investigato. Queste considerazioni hanno pertanto portato a misurare l'informazione spettrale nella direzione opposta alla linea di scansione, indicata con  $Y$  in Figura 32, leggendo le relative lunghezze d'onda nella direzione opposta e quindi su lunghezze d'onda lungo l'asse  $X$ . Mentre l'intensità è misurata lungo un asse  $Z$  rilevando i toni di grigio corrispondenti. Si avrà quindi una registrazione tridimensionale dello spazio acquisito, realizzato da una comune videocamera.

L'utilizzo dell'analisi d'immagine iperspettrale raggruppa numerose ed interessanti soluzioni come il ridotto tempo di misura e la possibilità di acquisire in modo simultaneo diversi campioni senza ulteriori movimentazioni o manipolazioni del campione stesso.

Uno dei vantaggi che si riscontrano nell'uso di questa tecnologia è la possibilità di evitare l'impiego simultaneo di una serie di sensori o strumenti di analisi di tipo puntuale per raccogliere lo stesso numero di informazioni, a totale vantaggio dell'abbattimento dei costi e dello spazio richiesto per la strumentazione. L'ImSpector utilizza una configurazione ottica in asse ed una griglia a trasmissione olografica (come mostrato nella Figura 33) che ha lo scopo di minimizzare le irregolarità geometriche, sia nella direzione spaziale che in quella spettrale, apportando una elevata efficienza di diffrazione che arriva a valori di circa l'80 - 90%.

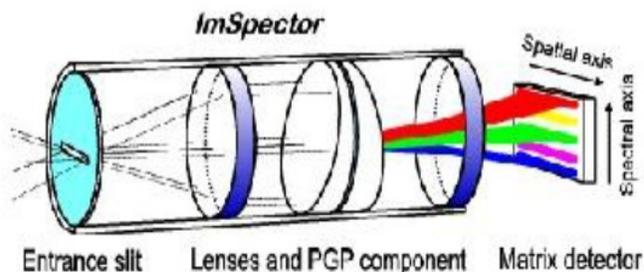


Figura 33 Schema dello spettrometro che mostra la mappatura spaziale e spettrale sulla superficie su cui sono disposti i sensori CCD

Inoltre il ruolo e la scelta dell'illuminante risulta un elemento di fondamentale importanza nel set-up del sistema che risponde a stringenti requisiti, sia in termini di spettro di emissione continuo, sia di geometria della sorgente e di accoppiamento con il gruppo spettrometro-camera.

### 5.3 Analisi ShortWave Infrared,

Per la seguente fase di analisi, è stato utilizzato il sistema SisuCHEMA XL (Specim Ltd.), mostrato in Figura 34, che permette acquisizioni nel range dello SWIR (1000-2500 nm) in riflettanza diffusa. Tra i numerosi vantaggi offerti dall'alta risoluzione che caratterizza questo strumento di analisi, c'è la capacità di ottenere informazioni sulla composizione chimica e sulla distribuzione spaziale dei campioni sottoposti a investigazione. Il sistema è dotato di una piattaforma mobile su cui i campioni vengono posizionati, inoltre dispone di un impianto di illuminazione a fonte alogena con un sistema integrato di calibrazione del bianco che permette l'ottimizzazione della messa a fuoco dell'obiettivo. Lo strumento è dotato di tre ottiche intercambiabili, che vengono utilizzate in funzione del diametro del campo che si vuole investigare e del relativo ingrandimento. Il SisuCHEMA XL è

equipaggiato con uno spettrofotometro N17E che combinato a una CCD ad alta velocità, la quale permette acquisizioni veloci in modalità push-broom, fa in modo che il sistema di lavori come un vero e proprio scanner che acquisisce e costruisce una immagine spettrale, linea per linea, acquisendo tutte le lunghezze d'onda per ogni linea. Questa configurazione permette di usare il sistema per un controllo online dei campioni per processi di produzione e controllo qualità. In Tabella 9 sono riportate le specifiche tecniche dello strumento [76].

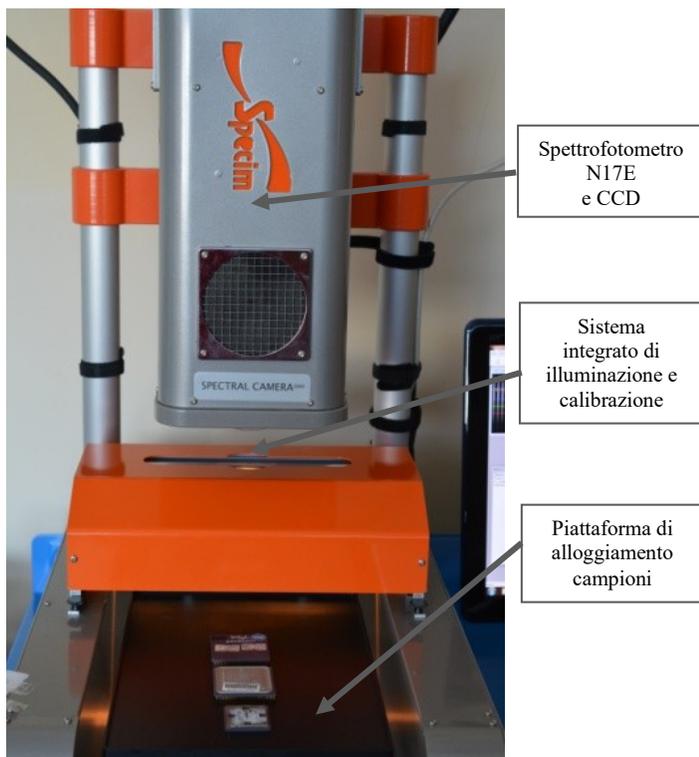


Figura 34 Sistema SISUCHEMA XL (SWIR) durante l'acquisizione di un campione

Tabella 9 Specifiche operative del SISUCHEMA XL

	Specification	
<b>Characteristics</b>		SWIR
<b>Operation mode</b>	High speed push-broom hyperspectral	
<b>Spectral range</b>		1000-2500nm
<b>Spectral sampling/pixel</b>		6.3 nm
<b>Spectral resolution FWHM</b>		10 nm
<b># spatial pixels/line</b>		384
<b>Pixel size on sample</b>		24-600 nm
<b>Field of view on sample</b>		10-200 mm
<b>Scanning rate</b>	100 hyperspectral line images/ s(max), corresponding to – 3 mm/s with 30 micron pixel -30 mm/s with 300 micron pixel -60 mm/s with 600 micron	
<b>Typical scanning time</b>	<7 s for single 320 x 320 pixel image capture with 256 spectral bands	
<b>Illumination</b>	Specim's diffuse line illumination	
<b>Data format</b>	BIL file format, Breeze and ENVI compatible	
<b>Instrument calibration</b>	Instrument is delivered with spectral calibration. Image data is automatically calibrated to reflectance by measuring an international standard references target before each sample	

## 5.4 La spettrofotometria a radiazione di fluorescenza X

La tecnica che sfrutta lo studio della radiazione di fluorescenza X, ci permette di conoscere la composizione elementare di un campione, sia esso liquido o solido. Il metodo è basato sul modello di Bohr in cui l'energia di legame tra elettroni e nucleo risulta strettamente dipendente dal guscio in cui gli elettroni sono localizzati e dal numero atomico dell'elemento nel sistema periodico. Facendo riferimento ai gusci in cui sono localizzati gli elettroni, le collisioni delle particelle o dei raggi X possono produrre la rimozione di questi elettroni lasciando delle lacune in tali posizioni, effetto noto anche come *effetto fotoelettrico*. A questo punto l'instabilità dell'atomo e il successivo riempimento delle lacune da parte di altri elettroni, comporta un rilascio di energia in eccesso, la quale viene emessa sotto forma di raggi X di energia inferiore, e quindi di lunghezza d'onda maggiore, rispetto a quella della radiazione incidente. Questa emissione è chiamata *fluorescenza a raggi X*. Ogni elemento emette delle specifiche radiazioni, in funzione del suo numero atomico dove è quindi possibile individuare la presenza di un elemento mediante una indagine spettroscopica, consentendo di effettuare analisi di tipo qualitativo e quantitativo. Le energie generalmente utilizzate nella spettrofotometria XRF (decine di KeV) coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di core o del guscio interno, ossia gli elettroni dell'atomo che non sono di valenza e che conseguentemente non partecipano al legame chimico, il che giustifica la non distruttività della tecnica [77].

### 5.4.1 Applicazione della micro-fluorescenza a raggi X

L'analisi a micro-fluorescenza a raggi X ( $\mu$ XRF) risulta essere altamente sensibile e permette l'analisi elementare e non distruttiva di differenti tipologie di materiali.

Molti studi hanno dimostrato la sua validità in molteplici campi come lo studio dei terreni per l'individuazione della presenza di metalli [78], l'analisi di campioni ambientali [79] e nei diversi campi dell'archeologia e della scienza forense [80,81,82].

Oltre all'analisi di metalli ed elementi nocivi presenti nei rifiuti elettronici (come il piombo), un interessante studio condotto da Aldrian et. al. [83], ha evidenziato come questa analisi sia stata utilizzata anche per determinare il contenuto di bromo presente nelle plastiche dei rifiuti elettronici, per determinare e controllare il contenuto dei relativi ritardanti di fiamma.

#### 5.4.2 Spettrometro M4 Tornado – Bruker

L'analisi  $\mu$ XRF è stata effettuata attraverso lo strumento di microanalisi mostrato nella Figura 35a, M4 Tornado prodotto dalla ditta Bruker, il quale ha permesso di analizzare i campioni senza alcuna preparazione preliminare o particolari processi degli stessi.

Tale strumento è uno spettrometro a dispersione di energia (ED-XRF) ed è utilizzato sia per l'analisi elementare di campioni solidi, liquidi e granulari (polverulenti), sia per le analisi di rivestimenti. Lo strumento è dotato di una camera sottovuoto equipaggiata con una pompa a diaframma, in cui i campioni vengono inseriti, che permette di effettuare acquisizioni veloci ( $<1$  ms per pixel).

Inoltre il campione può essere facilmente posizionato grazie alla presenza di due videocamere interne per il posizionamento, con messa a fuoco automatica ed equipaggiate con microscopi ottici, per la visione ottimale del campione, come mostrato nella Figura 35b.

La risoluzione spaziale massima pari a  $25\ \mu\text{m}$  è ottenuta grazie all'ottica policapillare a raggi X (Figura 35c), che permette l'analisi di piccole particelle, ma permette anche di determinare la distribuzione degli elementi lungo una linea detta linea di scansione, oppure su un'area.

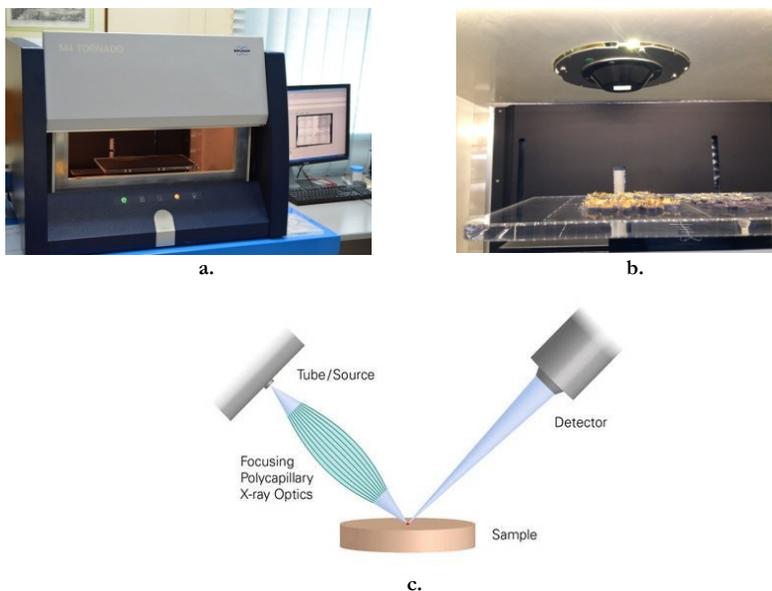


Figura 35 (a) Spettrometro M4 Tornado, (b) particolare della camera interna, (c) schema di funzionamento ottica capillare e detector

L'analisi quantitativa, che permette di rilevare concentrazioni degli elementi presenti fino allo 0.01%, viene effettuata con un modello *standardless* a parametri fondamentali per campioni omogenei e con un modello a parametri fondamentali per i campioni stratificati. Il tubo per l'emissione dei raggi X di cui lo strumento è dotato di un rivelatore *silicon drift* (SDD), in grado di fornire limiti di rivedibilità degli elementi più bassi, risoluzione energetica <145 eV, e consente una elevata capacità di tasso di conteggio pari a 310 kcps.

Il dispositivo è gestito e controllato da un PC equipaggiato con il software omonimo basato sul pacchetto ESPRIT (suite proprietaria Bruker) che consente di:

- impostare i parametri quali la dimensione e il tempo di acquisizione dei pixel, la tensione, la corrente all'anodo, i filtri e la pressione all'interno della camera di acquisizione;
- controllare la posizione dello stage dove sono collocati i campioni e le telecamere;
- analizzare punti, linee o aree dell'immagine acquisita;
- generare report delle analisi eseguite.

## 5.5 Scanning Electron Microscope - SEM

Per questo lavoro di ricerca è stato inoltre utilizzato il microscopio SEM, Hitachi S-2500 mostrato in Figura 36.



**Figura 36 SEM model Hitachi S-2500**

Le immagini ottenute dall'analisi al microscopio elettronico sono il risultato delle emissioni Back-Scattered Electron (BSE) o emissioni Secondary Electron (SE). L'analisi è stata effettuata su campioni aventi dimensioni inferiori a 1 cm, funzionante a 25 kV con acquisizione di 20 secondi. I risultati ottenuti in tempo reale dalla microanalisi a Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), mostrano gli elementi contenuti nella porzione del campione indagato. Il modello analitico utilizzato è il KeveX. I campioni sono stati metallizzati con la grafite allo scopo di fornire una migliorata, se non eccellente, interazione tra il campione e il fascio di elettroni; il processo è stato eseguito utilizzando un Leica EM SCD 005, illustrato nella Figura 37.



Figura 37 Metalizer model Leica EM SCD 005

## 5.6 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Altre analisi sono state effettuate usando un ICP-OES, Perkin Elmer Plasma 400 (Figura 38), in cui il campione che deve essere sottoposto ad analisi, viene inserito nello strumento mediante una soluzione liquida.



Figura 38 ICP-OES Plasma 400 della Perkin Elmer

All'interno dello strumento il liquido viene convertito in un aerosol attraverso un processo di nebulizzazione. Il campione di aerosol viene quindi dissolto, vaporizzato, atomizzato e/o ionizzato attraverso l'applicazione del plasma.

Gli atomi e gli ioni eccitati, emettono le loro radiazioni caratteristiche che vengono raccolte da un dispositivo in grado di leggere le rispettive lunghezze d'onda. Lo strumento impiegato per le analisi è dotato di: campo spettrale di 160 – 800 nm coperto da due reticoli, monocromatore di tipo Czerny-Turner, nebulizzatore *cross-flow* in assetto radiale e generatore da 40.64 MHz tipo *free-running*.

## 5.7 Processo di lisciviazione chimica degli scarti elettronici

Dei processi di lisciviazione chimica sono stati implementati allo scopo di determinare la presenza di metalli negli scarti elettronici, per poi recuperarli; in accordo con Sheng et al. [84] il 39% degli scarti elettronici è composto da metalli quali ferro, nichel, stagno, piombo, alluminio, zinco e metalli preziosi come argento e oro.

### 5.7.1 Lisciviazione ICC

Il processo di lisciviazione effettuato per i componenti elettronici è stato eseguito in più fasi successive, su un campione rappresentativo del peso di 50 g. Per la prima lisciviazione chimica è stata utilizzata una soluzione di 30 ml di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ , 1:1), il successivo filtraggio del prodotto della lisciviazione ha avuto come prodotti secondari sette soluzioni che sono state poi analizzate tramite ICP-OES, con i relativi residui. Successivamente è stata effettuata una seconda lisciviazione sui residui ottenuti, avendo prima riscaldato i campioni a  $550^\circ\text{C}$ , con 20 ml di soluzione composta da una parte di acido cloridrico e tre parti di acido nitrico ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ , 1:3). Dopo questa seconda lisciviazione, il prodotto è stato filtrato ottenendo nuovamente sette soluzioni e un residuo.

Le soluzioni sono state analizzate con l'ICP-OES, mentre il residuo è stato sottoposto ad analisi puntuale con il  $\mu\text{XRF}$ , dopo un processo di riscaldamento a  $550^\circ\text{C}$ .

### 5.7.2 Lisciviazione schede elettroniche di iPhone

La fase di lisciviazione eseguita sulle schede degli smartphone è stata eseguita su un campione rappresentativo di 10g, lisciviato con 40 ml  $\text{HNO}_3$  diluito in rapporto volumetrico 1:1 (volume:volume), per estrarre i metalli principali e quelli che possono precipitare in presenza di cloruri, come per esempio l'argento; quindi la soluzione è stata filtrata e messa da parte.

Il residuo della lisciviazione è stato trattato con 40 ml di acqua regia ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3 v:v), la cui soluzione è stata nuovamente filtrata. Successivamente il residuo è stato sottoposto a calcinazione ad una temperatura di  $550^\circ\text{C}$ , per eliminare i polimeri presenti e trattato con 20 ml di acqua regia ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3 v:v), la cui soluzione è stata nuovamente filtrata. L'acqua regia ha quindi permesso l'estrazione di oro, ferro e altri metalli nobili da un residuo già in parte pulito: pertanto la soluzione di  $\text{HNO}_3$  attacca Ag, Cu, Ni, e altri materiali.

## 5.8 Processo di separazione sperimentale, Reflux Classifier

Per il processo di separazione è stato utilizzato un separatore a letto fluido, modello Reflux Classifier – RC [85] opportunamente modificato, che consente di separare le particelle secondo la loro dimensione e densità [86]. È un dispositivo innovativo, utilizzato tipicamente nel settore minerario per la separazione del

carbone e delle ceneri [87], e offre vantaggi sia nella classificazione granulometrica delle particelle sia nella separazione per gravità.

Il dispositivo, grazie ad alcune piastre inclinate removibili, aumenta il grado di segregazione delle particelle facendole precipitare verso il basso del letto fluido, pertanto questo movimento genera un importante miglioramento di prestazioni e facilita la fase di separazione [86]. L'approccio cinematico proposto da Ponder [88], e Nakamura et al. [89] attribuisce l'aumento del tasso di separazione delle particelle all'aumento dell'area della proiezione orizzontale delle superfici inclinate. L'area  $A_h$ , data dalla proiezione orizzontale del canale inclinato nell' RC è data da:

$$A_h = \omega D + DL \cos\theta \quad (\text{Eq. 3})$$

La profondità del separatore RC è definita con la lettera D, ossia la spaziatura orizzontale, mentre è L la lunghezza della lastra, come mostrato in Figura 39.

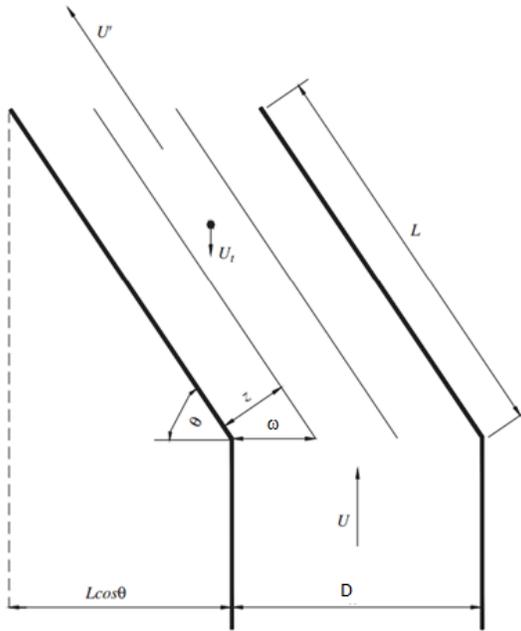


Figura 39 Rappresentazione schematica bidimensionale del canale inclinato [90]

L'area orizzontale data dalla proiezione del canale verticale è pari a D, quindi il tasso del volume di attraversamento diventa:

$$F = \frac{\omega + L \cos\theta}{\omega} \quad (\text{Eq. 4})$$

Considerando che  $z = \sin\theta$ , l'eq. (Eq. 4) può essere scritta in termini di rapporto larghezza come segue:

$$F = 1 + \left(\frac{L}{z}\right) \sin\theta\cos\theta \quad (\text{Eq. 5})$$

Si consideri ora un sistema a bassa concentrazione di solidi, in cui la velocità di scorrimento della particella sia pari alla velocità finale della particella. Il sistema è fluidificato attraverso il sistema verticale alla velocità  $U$ , e sia la velocità attraverso il canale inclinato  $U'$ , allora la velocità netta della particella lungo il canale è  $U' - U_t \sin\theta$ , mentre la velocità in direzione normale alla superficie del piano inclinato è  $U_t \cos\theta$ . Si assuma ora che questo approccio cinematico possa essere usato per descrivere la separazione che avviene. Si è assunto che non ci sia ri-sospensione della particella, e quindi l'efficienza della segregazione è 1.0. La particella più grande che riesce a sfuggire al sistema e a dirigersi verso il basso dello strumento avrà una traiettoria che inizia dal punto più lontano possibile subito al di sotto di un piano prestabilito, e si depositerà sulla superficie inclinata più in basso, vicino al punto di uscita. La distanza totale lungo i canali inclinati è  $L+z/\tan\theta$ , mentre la distanza nella direzione perpendicolare è  $z$ . I tempi di sedimentazione normale e tangenziale sono uguali, e quindi:

$$t = \frac{L + z/\tan\theta}{U' - U_t \sin\theta} = \frac{z}{U_t \cos\theta} \quad (\text{Eq. 6})$$

Dall'Eq. 6, consegue che per una efficienza di separazione pari a 1.0 [91] si ha:

$$\frac{U}{U_t} = 1 + \left(\frac{L}{z}\right) \cos\theta \sin\theta \quad (\text{Eq. 7})$$

Considerata l'efficienza di segregazione pari a 1,0, corrispondente al risultato  $F = U / U_t$ , allora l'efficienza di separazione è definita:

$$\tau = \frac{U/U_t}{F} \quad (\text{Eq. 8})$$

Per questo studio, il dispositivo di separazione è stato modificato e adattato al materiale trattato. La frazione sink, cioè rifiuti di imballaggi in plastica, risultanti dalla lavorazione di imballaggi in plastica, è stata preliminarmente ridotta di dimensioni usando un mulino a lame ed è stata successivamente separata utilizzando il Reflux Classifier (RC). In Figura 40 si riporta il campione dopo la fase di macinazione a coltelli. La macinazione preventiva della frazione sink è stata impiegata per rendere il materiale più omogeneo e aumentare il grado di liberazione delle particelle aggregate tra loro come plastica, carta, fibre e metalli. Il dispositivo da laboratorio è mostrato in Figura 40a; come anticipato, il dispositivo è stato modificato in modo che si potesse facilitare la disaggregazione delle particelle, e per

raggiungere questo obiettivo è stata appositamente creata una zona di turbolenza nella parte bassa, dedicata all'alimentazione, dello strumento (Figura 40b).



Figura 40 Campione sottoposto a macinazione a coltelli



Figura 41 Reflux Classifier (RC) (a) e un particolare della zona di turbolenza massima (b).

Come risultato del processo di separazione, sono stati ottenuti 3 prodotti: i) frazione CSS (cioè fibre naturali, carta e PVC), ii) materiale leggero (vale a dire in particolare film poliolefinici) e iii) frazione *pesante* (vale a dire principalmente fiocchi di materie plastiche e metalli).

Dopo la separazione, è stata svolta un'analisi FT-IR per realizzare una completa identificazione dei diversi polimeri presenti nel campione, e quindi valutare quantitativamente la loro presenza.

Quindi i polimeri plastici sono stati selezionati manualmente, mentre il campione con il più alto contenuto di carta e fibre è stato testato attraverso un'analisi calorimetrica per determinare l'emissione di cloro.

Ogni particella è stata successivamente analizzata mediante analisi HSI al fine di identificare la firma spettrale in base alle lunghezze d'onda del VIS-NIR (1000-1700 nm) e quindi costruire successivamente una libreria *ad hoc* con i relativi spettri di riferimento da utilizzare per la successiva classificazione con HSI. È stata inoltre svolta una prova per determinare l'esatto contenuto di cloro nel campione rappresentativo.

La prova è stata effettuata secondo le norme le norme DIN EN ISO/IEC 17025 “*Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura*”. La classificazione del CSS è stata effettuata secondo le norme UNI EN 15359 (in sostituzione della UNI CEN/TS 15359:2006), che rappresenta il documento che fornisce le specifiche per i CSS ottenuti dal trattamento meccanico dei rifiuti non pericolosi. In Tabella 10 si riporta la classificazione dei CSS definiti dalla norma di riferimento.

**Tabella 10 Classificazione dei CSS, in accordo con la norma UNI EN 15359**

Caratteristiche classificazione	Misura statistica	Unità	Classe				
			1	2	3	4	5
Cloro (Cl)	Media	%	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3

## 6 ANALISI E ACQUISIZIONE DELLE IMMAGINI IPERSPETTRALI

Le immagini iperspettrali sono state acquisite in uno spettro tra 1000-1700 nm, con una risoluzione spettrale di 7 nm, per un totale di 131 lunghezze d'onda scansionando il campione linea per linea. La larghezza delle immagini è fissa e pari a 320 pixel con un campo di acquisizione di 19.5 cm, mentre la lunghezza varia a seconda del numero di frame acquisiti e della velocità del nastro trasportatore. La calibrazione del sensore viene eseguita acquisendo due immagini, una per la calibrazione del bianco ed una per la calibrazione del nero. L'immagine di riferimento del bianco (W) viene ottenuta utilizzando una mattonella di ceramica (rappresentativa di un bianco standard), mentre il riferimento del nero (B) è stato ottenuto coprendo l'obiettivo della camera con un coperchio nero. La correzione delle immagini è stata quindi eseguita seguendo la seguente espressione:

$$I = \frac{I_0 - B}{W - B} * 100 \quad (1)$$

dove l'indicatore I rappresenta l'immagine iperspettrale corretta nell'unità di riflettanza relativa (%);  $I_0$  rappresenta l'immagine iperspettrale originale; B è il riferimento del nero (riflettanza  $\approx 0\%$ ) ed in fine l'indicatore W rappresenta l'immagine di riferimento del bianco (riflettanza  $\approx 99\%$ ).

Tutte le immagini corrette sono state utilizzate per eseguire le successive analisi come l'estrazione delle informazioni spettrali, la selezione delle lunghezze d'onda e la classificazione finale.

L'analisi degli spettri acquisiti è stata condotta attraverso l'applicazione di metodi chemiometrici standard [92], utilizzando il software PLS\_toolbox (Versione 7.5, Eingevector Research, Inc.) installato nel software Matlab (Versione 7.11.1, The Mathworks, Inc.).

Pertanto le analisi sui dati iperspettrali acquisiti, hanno seguito il seguente sviluppo di elaborazione:

- raccolta delle firme spettrali dei diversi materiali acquisiti dal sistema;
- rimozione del rumore all'inizio e alla fine dell'intervallo iperspettrale esplorato, rimuovendo le lunghezze d'onda prima di 1000 nm e dopo 1650 nm, l'intervallo spettrale finale è da 1000 a 1650 nm, ovvero 131 lunghezze d'onda;
- pre-processamento preliminare degli spettri per evidenziare le differenze tra le diverse classi di materiali;
- esplorazione dei dati attraverso Principal Component Analysis (PCA);
- selezione delle lunghezze d'onda significative;
- costruzione di un modello di classificazione a partire da un set di addestramento attraverso Partial Least Square Discriminant Analysis (PLS-DA) e validazione del modello.

## 6.1 Principal Component Analysis e pre-processamenti

Per enfatizzare le differenze esistenti tra gli spettri acquisiti, appartenenti a materiali diversi, i relativi dati associati sono stati preprocessati. Pertanto sono stati applicati diversi tipi di algoritmi, che hanno permesso di preprocessare gli spettri grezzi in esame, e inoltre le seguenti combinazioni hanno portato a migliori risultati:

- è stata utilizzata la sequenza 2nd Derivate + Standard Normal Variate + Mean Centering (MC);
- l'algoritmo *2nd Derivative* enfatizza gli intervalli spettrali aventi alti livelli di informazioni caratterizzanti;
- l'algoritmo *Mean Center (MC)* consiste nel calcolare la media di ogni colonna e sottrarre questo dalla colonna. L'MC di una serie di dati multivariati in  $X$  e  $Y$  in un modello di regressione consente in modo efficace, per valori diversi da zero, di determinare l'intercetta della retta di regressione [93];
- l'algoritmo *Standard Normal Variate (SNV)* è stato sviluppato da Barnes et al. [94] ed è usato per eliminare le interferenze dovute agli effetti moltiplicativi dello scattering e per tenere conto delle variazioni nello spostamento della linea di base degli spettri di riflettanza diffusa. Per funzionare su spettri individuali del campione, ogni spettro viene centrato e bilanciato sulla propria deviazione standard, mentre il Mean Center stressa la deviazione spettrale dei campioni;
- l'algoritmo *Generalized Least Square Weighting (GLSW)*, calcola una matrice filtro basata sulla differenza tra gruppi di campioni che altrimenti risulterebbero simili [95].

Il passo successivo all'applicazione dei pre-processamenti è la procedura di analisi dei componenti principali. In questa fase i dati vengono compressi e proiettati in un sub-spazio con un numero di Componenti Principali – PC (numero di dimensioni) che risulta inferiore a quello di partenza, che corrisponde al numero di lunghezze d'onda, dove la massima varianza dei dati è caratterizzata dall'orientamento degli assi (Figura 42). Pertanto il raggruppamento dei dati e la loro caratterizzazione vengono dedotti dalla distribuzione dei relativi dati nello spazio PC. Quindi dalla analisi PCA si determinano gli aspetti più comuni dei campioni analizzati, mediante il raggruppamento di spettri simili nella stessa regione dello score plot, mentre quelli aventi spettri non simili si troveranno in zone diverse dello score plot.

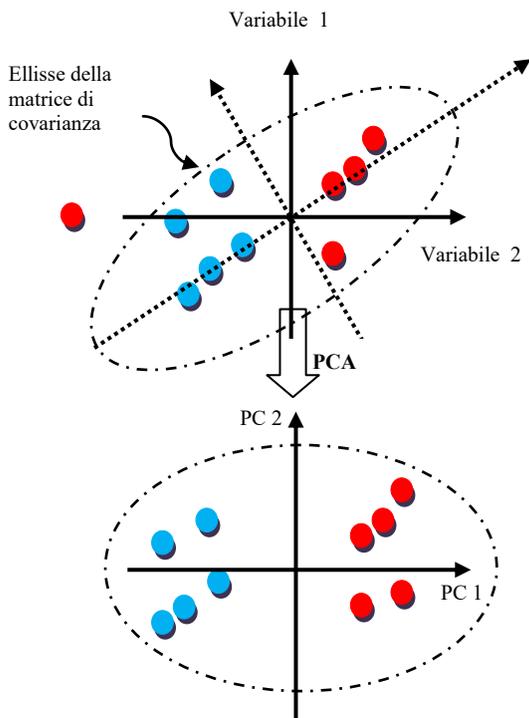


Figura 42 Proiezione ortogonale dello spazio originario, nello spazio delle componenti principali PC1 e PC2

## 6.2 Selezione delle lunghezze d'onda

In funzione dei diversi materiali che possono essere sottoposti ad analisi, ci si può trovare in casi in cui i materiali siano caratterizzati da un forte grado di ridondanza, dovuto ad un numero elevato di variabili continue (le lunghezze d'onda). Quindi la selezione delle lunghezze d'onda risulta di fondamentale importanza per facilitare e velocizzare i tempi di classificazione dei materiali investigati. Pertanto la selezione delle lunghezze d'onda viene effettuata dopo l'analisi PCA, dove i loadings risultanti sono considerati degli indicatori discriminanti del materiale investigato. Le lunghezze d'onda selezionate sono quelle che contribuiscono di più ai valori dei loadings delle varie Componenti Principali [96].

## 6.3 Partial Least Square Discriminant Analysis

L'analisi PCA permette un'efficace esplorazione del dato acquisito, riuscendo ad evidenziare la presenza di trend o cluster tra i materiali investigati, ma non può essere utilizzata come modello predittivo, per esempio per classificare i campioni in una categoria. Quindi per ottenere un modello in grado di una discriminazione

ottimale tra le classi di campioni e per classificare nuove immagini, è stata utilizzata un'analisi Partial Least Square Discriminant Analysis (PLS-DA). La presente tecnica di classificazione è di tipo supervisionato, e richiede una conoscenza pregressa dei dati che si vanno ad analizzare [97]. Viene utilizzata per classificare, in gruppi predefiniti, attraverso funzioni discriminanti che trasformano le variabili di input (le lunghezze d'onda) in un nuovo set di valori trasformati che forniscono una discriminazione più accurata di ogni variabile presa singolarmente, infatti come evidenziato dal nome stesso PLS-DA è l'uso della tecnica di regressione Partial Least Square (PLS) [98], la quale opera una decomposizione lineare degli spazi X ed Y, sotto l'assunzione che esiste una relazione tra i due spazi interni per computare i parametri del modello. Dato che la tecnica PLS-DA implica la proiezione dei dati in un sub spazio di variabili astratte (o "latenti"), in modo analogo a quanto accade nella PCA, c'è la necessità di stimare la dimensione ottimale di tale sub spazio. Per questo motivo il modello viene cross-validato utilizzando l'algoritmo contiguous block, che separa il dataset originale in subset continuo usato alternativamente per costruire e validare il modello. Il numero delle variabili latenti da utilizzare corrisponde al minimo della curva di errore della cross-validation [99].

## 7 RISULTATI PLASTICHE POST-IMBALLAGGIO A FINE VITA

Il materiale in esame è costituito dalla frazione pesante derivante da un impianto di smistamento rifiuti di plastica, che processa circa 120.000 ton/anno di materiale. In diverse fasi del processo di lavorazione, viene applicato sistematicamente un riconoscimento on-line del materiale, che si basa principalmente sull'utilizzo di camere ad alta risoluzione che lavorano nel range del vicino infrarosso (NIR). Quindi il riconoscimento dei materiali è basato sulla diversa composizione dei polimeri plastici, mentre per il PET viene raccolta anche l'informazione del colore delle particelle. Pertanto questo approccio consente di avere una elevata purezza del materiale smistato. La frazione di materiale che non viene riconosciuta dal sistema basato sul NIR, viene inviato in vasche di sedimentazione, dove la frazione più leggera viene raccolta e riciclata, mentre la frazione pesante precipita sul fondo.

Se la frazione pesante di materiale contiene basse percentuali di polimeri clorurati può essere conferita ad impianti per il recupero energetico. Questo scarto, definito Combustibile Solido Secondario (CSS), per quanto possibile deve rispettare determinati parametri di qualità, come una bassa produzione di diossine e bassa emissione di acido cloridrico, questa ultima caratteristica è fortemente legata alla presenza di polimeri in PVC.

### 7.1 Analisi sink-float polimeri plastici

I risultati dell'analisi sink-float sono riportati nella Tabella 11. È importante sottolineare che questo campione è già una frazione sink proveniente da un serbatoio di sedimentazione dell'impianto di selezione industriale. Come si evince dal risultato dell'analisi sink-float, il processo dell'impianto può essere migliorato recuperando almeno il 10% in più di materiale nella frazione float, ciò significa che il materiale diretto al recupero energetico può essere ridotto del 10%.

Tabella 11 Risultato dell'analisi sink-float

	Peso campione secco (g)	% Peso campione bagnato
Float	91.45	62.21
Sink	803.40	57.06

### 7.2 Analisi FT-IR dei polimeri plastici

L'analisi FT-IR, è stata utilizzata per eseguire una completa identificazione e valutazione quantitativa della presenza dei diversi polimeri. Le particelle sono state analizzate singolarmente, eliminando i materiali non plastici.

Ogni particella è stata poi investigata mediante HSI per identificare la firma spettrale caratteristica e costruire una libreria degli spettri di riferimento *ad hoc*, per utilizzarla successivamente nella fase di riconoscimento e classificazione. Come dispositivo di rilevamento è stato utilizzato un ImSpectorTM N17 (Specim,

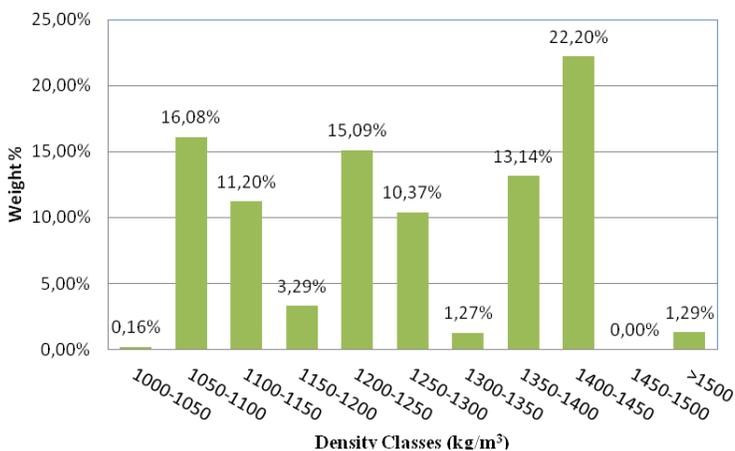
Finlandia) che lavora nel campo del vicino infrarosso (1000-1700 nm) con una risoluzione spettrale di 5 nm per un totale di 131 lunghezze d'onda. L'analisi FT-IR è stata effettuata su un campione rappresentativo di 125 polimeri. Confrontando gli spettri acquisiti con una libreria di spettri caratteristici è stato possibile individuare quali particelle contengono cloro; pertanto è stato individuato un totale di 22 polimeri di PVC/clorurati che corrispondono al 16,08% in peso del campione originale. Si riporta in Tabella 12 il risultato delle analisi effettuate.

**Tabella 12 Risultato analisi FT-IR**

% PET	% PE	% PP	% PS	% PVC/cloro	% Altro
51.68	5.13	2.92	7.42	16.08	6.61

### 7.3 Analisi per densità polimeri plastici

La distribuzione per densità delle 125 particelle analizzate con l'FT-IR è riportata in Figura 43. La maggior parte delle particelle in PVC/cloro, sono concentrate nella gamma delle densità tra 1150 kg/m<sup>3</sup> e 1300 kg/m<sup>3</sup>, pertanto circa l'80% del totale delle particelle che corrispondono a PVC/cloro si trovano in questo intervallo, come mostrato nella Figura 44. Il risultato della classificazione per densità delle particelle, evidenzia la possibilità di poter separare la maggior parte del PVC presente dal resto del campione, utilizzando un taglio di densità a 1150 kg/m<sup>3</sup> e 1300 kg/m<sup>3</sup>. La separazione di questo materiale può essere effettuata attraverso l'applicazione di un separatore Magnetic Density Separator (MDS) [100].



**Figura 43 Distribuzione per densità delle particelle selezionate dalla frazione sink**

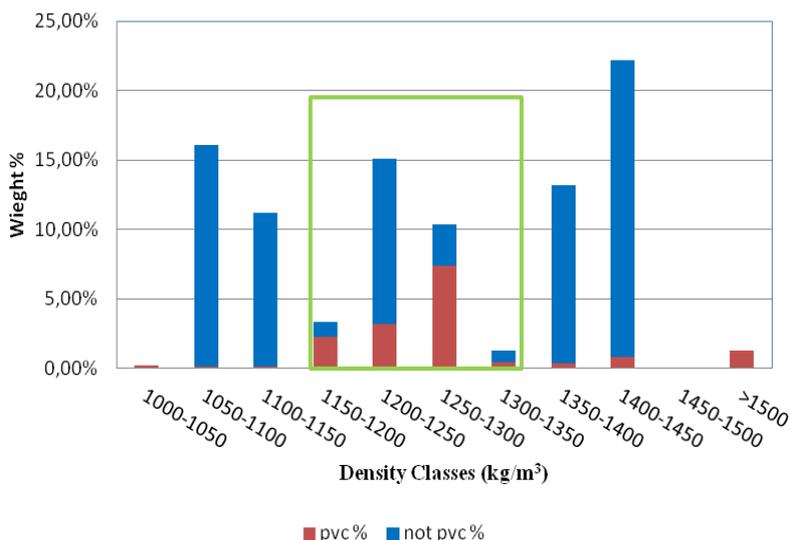


Figura 44 Distribuzione per densità delle particelle selezionate dalla frazione sink, in rosso si evidenzia la distribuzione delle particelle in PVC rispetto al resto del campione

## 7.4 Determinazione dello spessore dei polimeri plastici

È stato misurato lo spessore delle 125 particelle per determinare quante di esse possano essere classificate come “film”, perché hanno uno spessore inferiore a 0.3 mm, come riportato nella Tabella 13. Questo in prospettiva di una possibile selezione a monte del materiale, rimuovendo la carta/fibre presenti attraverso la centrifugazione del campione e l'utilizzo di un separatore balistico per rimuovere le particelle con spessore <0,3 mm così da poter utilizzare una separazione selettiva con l'utilizzo dell'MDS.

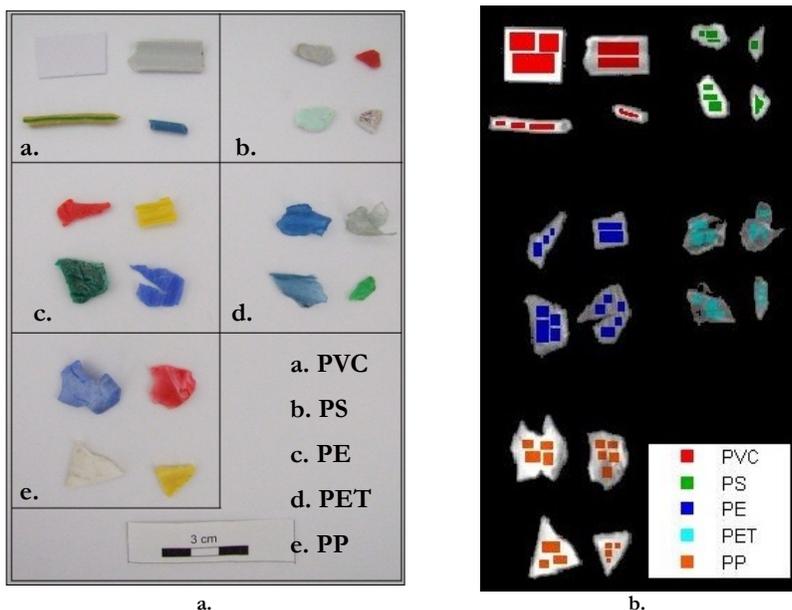
Tabella 13 Classificazione in base allo spessore dei polimeri

Tot. Peso particelle (g)	Peso con spessore <0.3 mm (g)	Peso con spessore >0.3mm (g)	Spessore <0.3mm %	Spessore >0.3mm %
9.08	4.17	4.91	46%	54%

## 7.5 Analisi d'immagine iperspettrale dei polimeri plastici

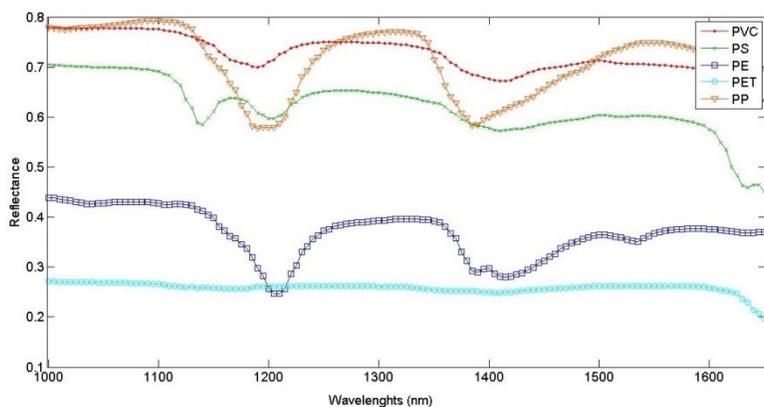
Le particelle sono state acquisite tramite il dispositivo HSI con l'obiettivo di sviluppare un riconoscimento automatico delle stesse.

Pertanto è stato definito un set di campioni rappresentativo, costituito da cinque tipologie di polimeri plastici: PP, PE, PET, PS e PVC (Figura 45a); proprio per creare una libreria di riferimento con firme caratteristiche nel range del NIR (1000 – 1700nm). Pertanto sono stati acquisiti gli spettri di riferimento a partire dalla selezione di Regioni d'Interesse (ROI) selezionate all'interno del ipercubo (Figura 45b), essendo ciascun polimero caratterizzato da una sua firma specifica.

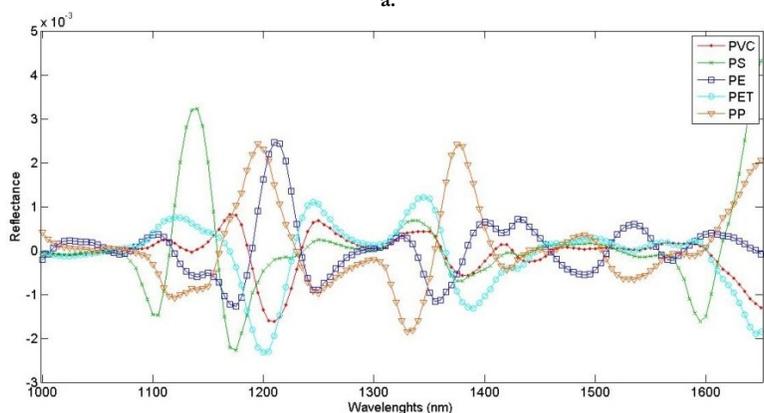


**Figura 45** Campioni di riferimento (a) dei polimeri plastici: (a.), PS (b.), PE (c.), PET (d.), PP (e.); Selezione delle ROI sulle particelle (b.)

Le firme spettrali dei polimeri PE e PP possono essere chiaramente identificati, in quanto sono caratterizzati da una forma specifica nelle rispettive lunghezze d'onda. I processi che si verificano nella regione del NIR si verificano anche nella regione del IR, particolarmente utile per distinguere diversi polimeri che corrispondono a toni di assorbimento differenti e a combinazioni di vibrazioni (vibrazioni multiple). In particolare le regioni armoniche CH sono circa 1150-1250 nm, 1350-1450 nm e 1650-1750 nm. La forma degli spettri delle particelle PE e PP è differente in tutte le suddette regioni, in base alla loro differente formula chimica e struttura dei polimeri, pertanto si osserva una differenza di forma anche nella regione a 1500-1550 nm [101]. Gli spettri di riferimento dei polimeri PS, selezionati come campione di riferimento, sono riportati in Figura 46a, dove si individuano due avvallamenti caratteristici nel range 1100-1250 nm. Il PVC, a causa di lievi *sfumature* di CH è caratterizzato da avvallamenti nelle regioni intorno a 1150-1250 nm, 1350-1450 nm, Figura 46a. Per le particelle di PET, ci sono due piccole avvallamenti caratteristici nel range 1100-1200 nm e un altro punto di picco evidente alla lunghezza d'onda del 1656 nm (Figura 46a). Si riportano gli spettri grezzi acquisiti e quelli preprocessati, nel campo del NIR delle rispettive lunghezze d'onda dei 20 polimeri, nella Figura 46a, b. È stata utilizzata una combinazione di 3 algoritmi per evidenziare le diverse firme spettrali dei polimeri, e sono: 2nd derivate, SNV and Mean Centering come riportato in Figura 46b.



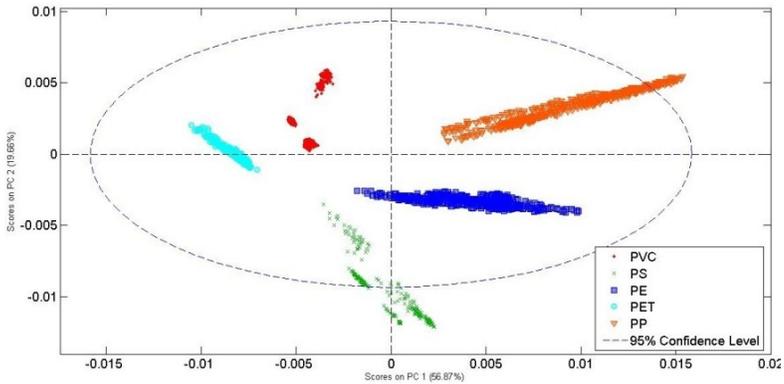
a.



b.

Figura 46 Acquisizione (8a) e preprocessato (8b) spettri di 5 diversi tipi di polimeri analizzati, nel campo NIR (1000-1650 nm). L'elaborazione degli spettri è stata effettuata applicando i seguenti preprocessamenti: 2nd derivate, SNV and Mean Centering

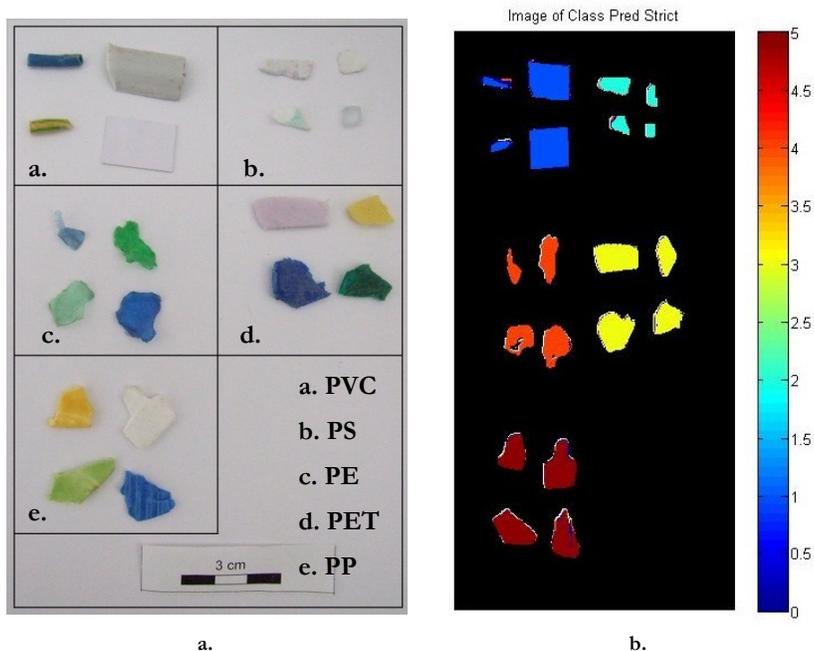
I risultati della PCA, applicata agli spettri raccolti da ciascuna ROI selezionata di ciascun polimero sono mostrati in Figura 47. La varianza è stata catturata dai primi due PC, come mostrato nello score plot, dove PC1 e PC2 mostrano rispettivamente il 56,87% e 19,66% della varianza. I dati spettrali dei 20 campioni di riferimento sono raggruppati in cinque gruppi distinti in base alle loro firme spettrali.



**Figura 47** Score plot (PC1 vs PC2), basato sulle 131 lunghezze d'onda, sulla base delle firme spettrali dei 20 campioni analizzati nella regione con lunghezze d'onda nel NIR (1000-1650 nm)

Per distinguere tra loro i diversi campioni dei polimeri è stato sviluppato un modello PLS-DA, per la previsione dei polimeri sconosciuti. Per la classificazione PLS-DA sono state adottate le stesse tecniche di pre-trattamento che sono state adottate per eseguire l'analisi PCA, in base alla definizione delle classi di riferimento.

A partire da 20 nuovi campioni di polimeri, prelevati dalla frazione sink, è stato applicato lo stesso approccio precedentemente descritto, costruendo un'immagine in falsi colori per verificare il modello PLS-DA, combinando sessanta differenti ROI selezionate all'interno dei polimeri rappresentativi. I risultati, riportati in termini di immagini di predizione, sono portati in Figura 48, e indicano che il modello PLS-DA ha permesso di realizzare una buona classificazione di tutti i campioni investigati.



**Figura 48** Immagini dei campioni investigati per sviluppare la classificazione PLS-DA. 10a: immagini acquisite con indicazione delle ROI selezionate e utilizzate per combinare un'immagine a mosaico e 10b: immagini mosaico con la classificazione, ottenuta combinando i sessanta differenti ROI selezionate all'interno dei 20 diversi campioni, e utilizzato per eseguire la validazione PLS-DA del modello con HSI. Si mostra inoltre l'immagine previsione con le classi basata su PLS-DA

I risultati ottenuti, possono essere valutati tenendo conto dei valori di sensibilità e specificità ottenuti per il modello di classificazione. Questi parametri sono compresi tra 0 e 1. In Tabella 14 è riportata la sensibilità e la specificità del modello per le 5 classi, sia per la fase di calibrazione (CAL) e di cross validazione (CV). La sensibilità e la specificità sono misure statistiche della performance di un test di classificazione binaria. La sensibilità misura la proporzione di valori positivi che sono correttamente classificati come tali, mentre la specificità misura la proporzione di valori negativi che sono correttamente identificati. Un predittore perfetto dovrebbe avere valori di sensibilità e specificità pari a 1. Modello costruito per classificare le strutture polimeriche basate su tutte le 131 lunghezze d'onda, viene riportata sia la calibrazione che la Cross-Validation. I valori di tutti i campioni sono buoni e confermano l'accuratezza del modello PLS-DA.

In conclusione, il controllo di qualità con NIR HSI conferma i risultati ottenuti dall'analisi FT-IR, che riportava il contenuto di PVC/cloro al 16.08% come già visto nella Tabella 12

**Tabella 14** La sensibilità e la specificità per il modello PLS-DA, costruito per i diversi polimeri, basato su 131 lunghezze d'onda.

		Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
		PVC	PS	PE	PET	PP
Sensitivity	Cal.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	C.V.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Specificity	Cal.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	C.V.	1.000	1.000	0.998	1.000	1.000

*Cal. = Calibration, C.V. = Cross Validation*

## 7.6 Separazione per gravità e controllo di qualità

Nel seguente paragrafo si descrive in che modo è stata sviluppata la separazione per gravità del materiale già investigato nel paragrafo precedente. L'obiettivo è diminuire la presenza di PVC presente nel campione e quindi certificare il materiale come un Combustibile Solido Secondario – CSS, secondo la normativa UNI EN 15359. Pertanto per raggiungere l'obiettivo è stato utilizzato un separatore RC opportunamente modificato e sviluppato un processo on-line per il controllo di classificazione e riconoscimento del materiale. È stato utilizzato un campione di riferimento di circa 700 grammi. Il processo di separazione ha prodotto 3 frazioni di materiale: i) frazione leggera, ii) frazione CSS e iii) frazione pesante. In Figura 49 si riportano i due prodotti che rappresentano più del 90% dell'intero peso complessivo del campione di rifiuti in plastica post-imballaggio.



**Figura 49** I risultati della separazione tramite RC: (a) Combustibile Solido Secondario (CSS) e (b) la frazione pesante. Il CSS è principalmente costituito da carta, fibre e piccole quantità di residui plastici. Mentre la frazione pesante è composta principalmente plastica

## 7.7 Analisi FT-IR della frazione pesante

L'analisi FT-IR ha permesso di quantificare i differenti polimeri plastici presenti e che costituivano la frazione pesante del campione ottenuta dalla separazione sink-float avvenuta in laboratorio della frazione pesante di materiale proveniente dal processo di trattamento industriale.

In Tabella 15 si riporta il risultato dell'analisi FT-IR che mostra come le particelle di PVC coattuiscono circa il 12,54% w/w del campione investigato.

**Tabella 15 Risultati delle analisi FT-IR eseguite su particelle/aggregati provenienti dalla frazione sink risultante dal test di laboratorio.**

PET	PE	PP	PS	PVC	Altro
Peso (%)					
50.50	1.42	2.30	2.97	12.54	30.28

## 7.8 Analisi d'immagine iperspettrale, PCA e PLS-DA

Le particelle sono state acquisite tramite il dispositivo HSI con l'obiettivo di sviluppare un riconoscimento automatico delle stesse. Pertanto è stato definito un set di campioni rappresentativo, costituito da cinque tipologie di polimeri plastici: PP, PE, PET, PS e PVC (Figura 45a); proprio per creare una libreria di riferimento con firme caratteristiche nel range del NIR (1000 – 1700nm). Pertanto sono stati acquisiti gli spettri di riferimento a partire dalla selezione di Regioni d'Interesse (ROI) selezionate all'interno del ipercubo (Figura 45b), essendo ciascun polimero caratterizzato da una sua firma specifica.

Le firme spettrali dei polimeri PE e PP possono essere chiaramente identificate, in quanto sono caratterizzati da una forma specifica nelle rispettive lunghezze d'onda. I processi che si verificano nella regione del NIR si verificano anche nella regione del IR, particolarmente utile per distinguere diversi polimeri che corrispondono a toni di assorbimento differenti e a combinazioni di vibrazioni (vibrazioni multiple). In particolare le regioni armoniche CH sono circa 1150-1250 nm, 1350-1450 nm e 1650-1750 nm.

La forma degli spettri delle particelle PE e PP sono differenti in tutte le suddette regioni, in base alle differenze della loro formula chimica e della struttura dei polimeri, inoltre si osserva una differenza di forma anche nella regione a 1500-1550 nm [101].

Gli spettri di riferimento dei polimeri PS, selezionati come campione di riferimento, sono riportati in Figura 46a, dove si individuano due valli caratteristiche nel range 1100-1250 nm. Il PVC, a causa di lievi "sfumature" di CH sono caratterizzate da valli nelle regioni intorno a 1150-1250 nm, 1350-1450 nm, Figura 46a. Per le particelle di PET, ci sono due piccole valli nella regione 1100-1200 nm e un altro punto di picco evidente alla lunghezza d'onda del 1656 nm (Figura 46a). Pertanto si riportano gli spettri grezzi acquisiti e quelli preprocessati, nel campo del NIR delle rispettive lunghezze d'onda dei 20 polimeri, nella Figura 46a, b. È stata utilizzata una combinazione di 3 algoritmi per evidenziare le diverse firme spettrali dei polimeri, e sono: 2nd derivate, SNV and Mean Centering e sono riportati in Figura 46b.

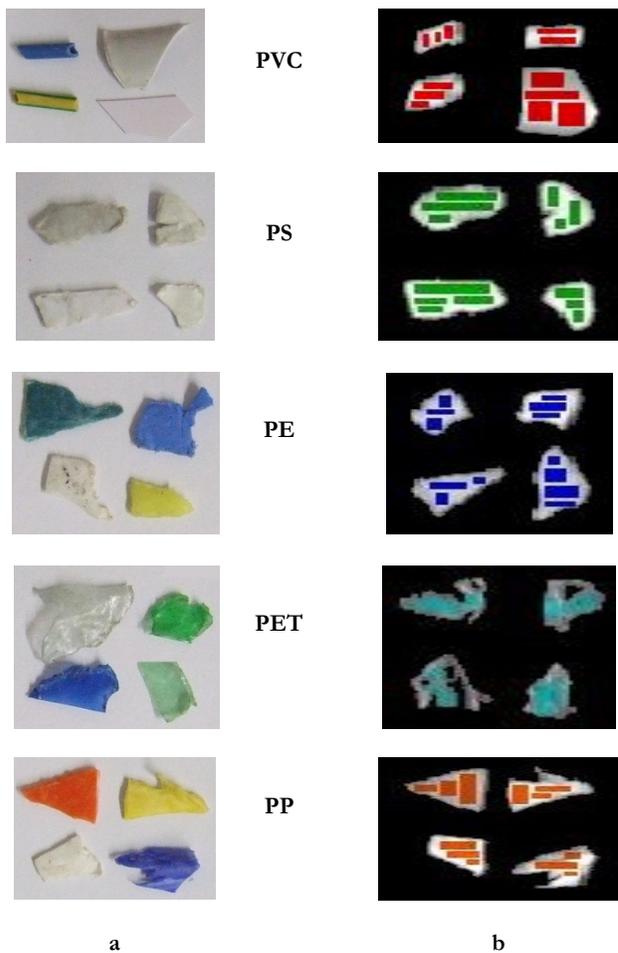
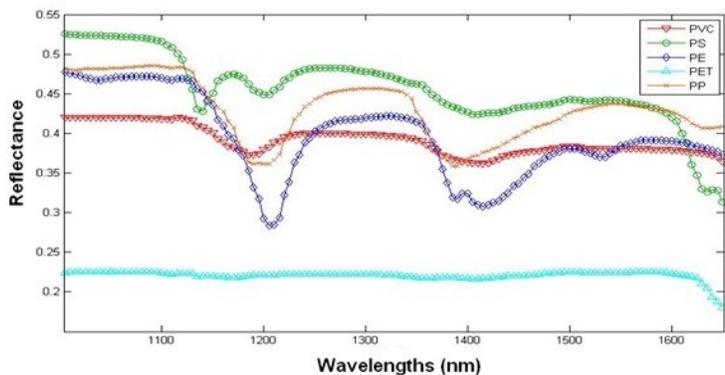
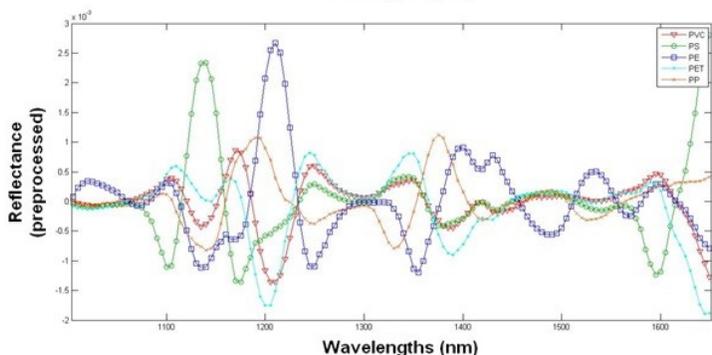


Figura 50 Campioni di riferimento (a) dei polimeri plastici: (a.), PS (b.), PE (c.), PET (d.), PP (e.); Selezione delle ROI sulle particelle (b)



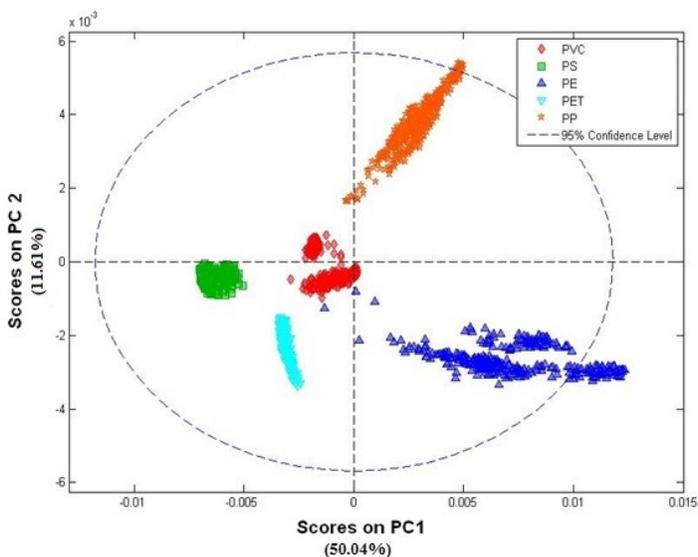
a.



b.

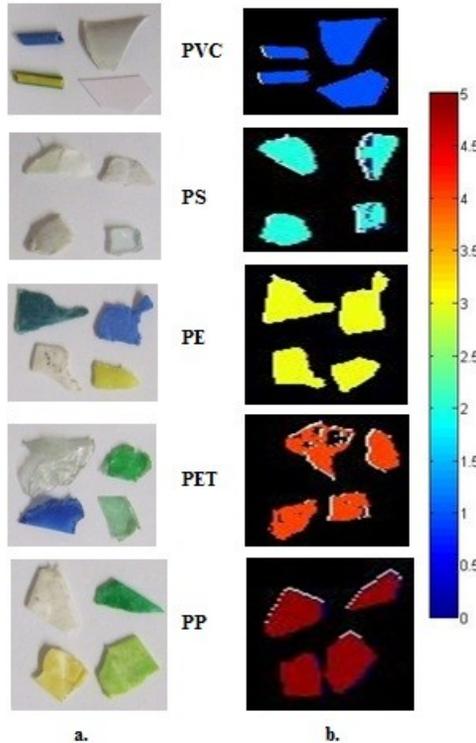
**Figura 51** Acquisizione (8a) e pre-processato (8b) spettri di 5 diversi tipi di polimeri analizzati, nel campo NIR (1000-1650 nm). L'elaborazione degli spettri è stata effettuata applicando i seguenti preprocessamenti: 2nd derivate, SNV and Mean Centering

I risultati della PCA, applicata agli spettri raccolti da ciascuna ROI selezionata di ciascun polimero sono mostrati in Figura 47. La varianza catturata dai primi due PC, come mostrato nello score plot dove PC1 e PC3 mostrano rispettivamente il 50.04% e 11.61% della varianza. I dati spettrali dei 20 campioni di riferimento sono raggruppati in cinque gruppi distinti in base alle loro firme spettrali.



**Figura 52** Score plot (PC1 vs PC2), basato sulle 13 lunghezze d'onda, sulla base delle firme spettrali dei 20 campioni analizzati nella regione con lunghezze d'onda nel NIR (1000-1650 nm)

Per discriminare i diversi campioni dei polimeri è stato sviluppato un modello PLS-DA, per la previsione dei polimeri sconosciuti. Per la classificazione PLS-DA sono state adottate le stesse tecniche di pre-trattamento che sono state adottate per eseguire l'analisi PCA, in base alla definizione delle classi di riferimento. A partire da 20 nuovi campioni di polimeri, prelevati dalla frazione sink, è stato così applicato lo stesso approccio precedentemente descritto costruendo una immagine in falsi colori per verificare il modello PLS-DA, combinando sessanta differenti ROI selezionate all'interno dei polimeri rappresentativi. I risultati, riportati in termini di immagini di predizione è riportata in Figura 48, indicando che il modello PLS-DA ha permesso di realizzare una buona classificazione di tutti i campioni investigati.



**Figura 53** Immagini dei campioni investigati per sviluppare la classificazione PLS-DA. 10a: immagini acquisite con indicazione delle ROI selezionate e utilizzate per combinare un'immagine a mosaico e 10b: immagini mosaico con la classificazione, ottenuta combinando i sessanta differenti ROI selezionati all'interno dei 20 diversi campioni, e utilizzato per eseguire la validazione PLS-DA del modello con HSI. Si mostra inoltre l'immagine previsione con le classi basata su PLS-DA.

I risultati ricavati possono essere valutati tenendo conto dei valori di sensibilità e specificità ottenuti per il modello di classificazione. Questi parametri sono compresi tra 0 e 1, assumendo 1 il valore ideale per un modello di previsione. La specificità del modello (numero di campioni previsto, non nella classe, diviso per il numero effettivo, non nella classe) e la sensibilità (numero di campioni previsto, come nella classe diviso per il numero effettivo nella classe). I risultati riportati in Tabella 14 mostrano i valori di sensibilità e specificità per le 5 classi, nonché i risultati incrociati di calibrazione e validazione. Costruito per classificare le strutture polimeriche basate su tutte le 131 lunghezze d'onda viene riportata sia la calibrazione che la Cross-Validation.

I valori di tutti i campioni sono buoni e confermano l'accuratezza del modello PLS-DA. In conclusione, il controllo di qualità con NIR HSI conferma i risultati ottenuti dall'analisi FT-IR, che riportava il contenuto di PVC/cloro al 16.08% riportato nella Tabella 12.

**Tabella 16** La sensibilità e la specificità per il modello PLS-DA, costruito per i diversi polimeri, basato su 131 lunghezze d'onda

		Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
		PVC	PS	PE	PET	PP
Sensitivity	Cal.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	C.V.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Specificity	Cal.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	C.V.	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

*Cal. = Calibration, C.V. = Cross Validation*

## 7.9 Analisi Calorimetrica

Il test calorimetrico (Tabella 17) ha mostrato come la frazione CSS può essere classificato in classe 5, secondo la direttiva UNI EN 15359 (Massarini et al. [102]). Questo risultato è decisamente positivo avendo una presenza di cloro inferiore al 3%, pertanto questo valore soddisfa il requisito di qualità per un prodotti CSS, che acquisisce un valore economico rilevante. Questo risultato positivo ha permesso di raggiungere uno degli obiettivi principali dello studio, che è quello di eseguire un ulteriore recupero della frazione dei rifiuti derivanti da un impianto di smistamento di rifiuti in plastica.

**Tabella 17** Contenuto di cloro presente nei prodotti in uscita dal dispositivo RC

	RC Feed	RC heavy fraction	RC SRF fraction
Chlorine content (% w/w)	3.8	5.0	3.0

## 8 RISULTATI PRINTED CIRCUIT BOARDS

### 8.1 Analisi granulometrica

L'analisi granulometrica è stata effettuata per determinare la gamma dimensionale delle particelle. Il campione 1 è caratterizzato da un peso trattenuto nel vaglio di 185.75g, il campione 2 ha un peso di 168.50g e il campione 3 di 186.08g. La distribuzione granulometrica, riportata nel grafico della Figura 54, mostra chiaramente le somiglianze della distribuzione e dell'andamento delle curve rappresentate. Il valore di D50 distribuito per il campione 1 è di circa 0,250 millimetri, il campione 2 è di circa 1000 mm, mentre il campione 3 è di circa 0.500 mm. Secondo Cui et al [103] gli scarti dei circuiti stampati, dopo due fasi di comminuzione la frazione che corrisponde a -5mm ha un grado di liberazione (dei metalli principali presenti) tra il 96,5 e il 99,5%.

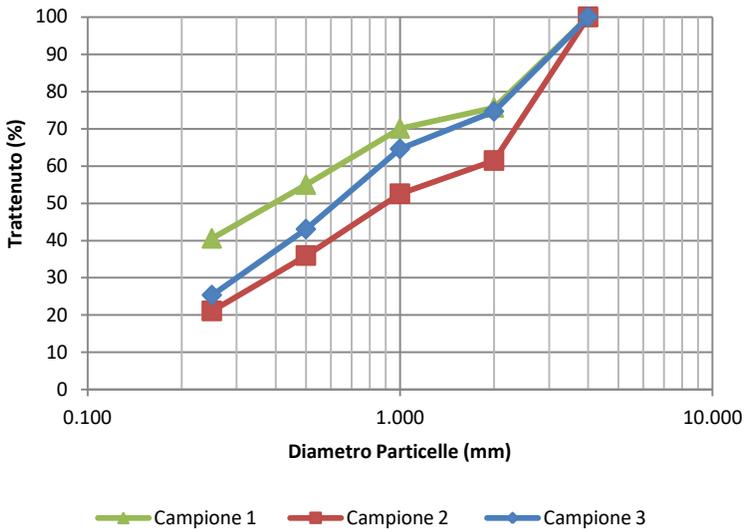


Figura 54 Curva granulometrica cumulata dei campioni investigati 1, 2, 3

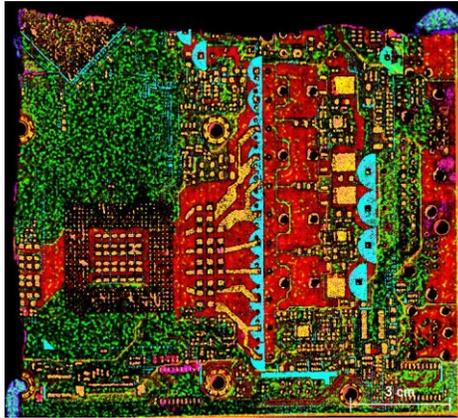
### 8.2 Analisi $\mu$ XRF

L'analisi è stata inizialmente effettuata sulla porzione di una scheda elettronica priva di componenti, mostrata in Figura 55a, mentre il relativo risultato dell'analisi effettuata sul campione, che indica la somma degli elementi, è mostrato in Figura 55b.

La successiva mappatura completa del campione ha individuato gli elementi mostrati singolarmente in Figura 56 ossia: (a) Si, (b) Pb, (c) Ti (d) Sn (e) Br (f) Cu.



a.



b.

Figura 55 (a) Sezione di una scheda elettronica, priva di componenti e (b) somma degli elementi individuati con l'analisi  $\mu$ XRF

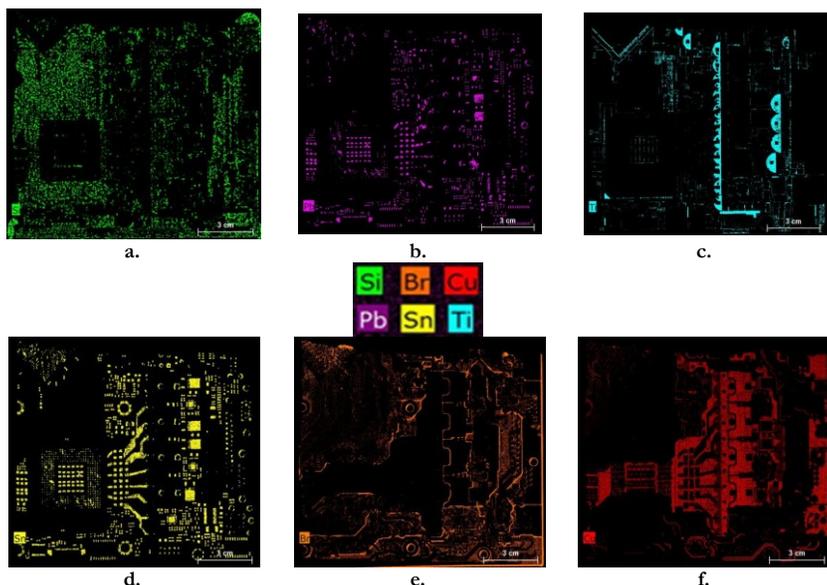


Figura 56 Mappa dei singoli elementi individuati tramite analisi  $\mu$ XRF: (a) Si, (b) Pb, (c) Ti (d) Sn (e) Br (f) Cu

Pertanto si determina la presenza diffusa di piombo usato per la saldatura e la presenza di titanio utilizzato per le incisioni.

A partire dalla distribuzione degli elementi è quindi facile abbinare la presenza di titanio alla presenza di rame e stagno, individuando le zone libere da metalli che potranno essere recuperati in un secondo momento.

Pertanto questa analisi, ha permesso una successiva e rapida caratterizzazione mediante l'utilizzo di metodi iperspettrali per il riconoscimento d'immagine, per una rapida selezione e/o classificazione online del materiale investigato.

Successivamente i tre campioni, sono stati sottoposti a comminuzione. Lo spettro degli elementi individuati è riportato in Figura 57.

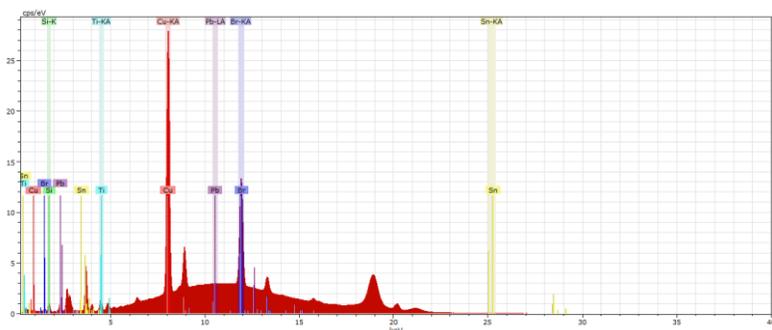


Figura 57 Spettro dell'analisi  $\mu$ XRF degli elementi individuati nelle schede elettroniche di personal computer

Inoltre sono state investigate singolarmente alcune zone della scheda, se ne riporta un esempio specifico della sezione in cui era alloggiato il processore ICC, la cui zona è stata investigata per determinare nello specifico gli elementi presenti. Pertanto in Figura 58a si mostra la zona d'interesse e il risultato della mappatura realizzata con l'analisi  $\mu$ XRF, dove il rame è evidenziato in giallo (Figura 58 b), il titanio in verde (Figura 58c), il bromo in viola (Figura 58d), il silicio in verde chiaro (Figura 58e), lo stagno in verde scuro (Figura 58f) e il piombo in rosso (Figura 58g).

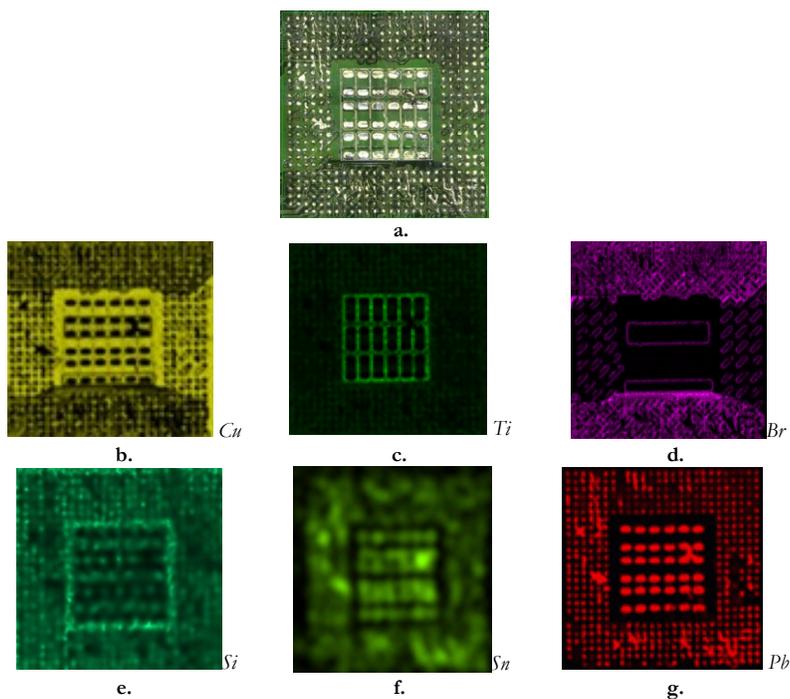


Figura 58 Mappa degli elementi, della zona in cui era alloggiato il processore ICC

Successivamente sono stati analizzati i campioni provenienti dalla fase di macinazione delle singole schede; l'analisi  $\mu$ XRF fornisce la mappatura degli elementi e permette l'individuazione dei materiali che possono essere interessanti per il recupero e degli elementi inquinanti come il bromo.

In Figura 59a si mostrano le 18 particelle investigate del campione numero 1 e nella Figura 59b si riporta la mappa degli elementi (Si, Br, Cu, Pb, Sn e Ti) presenti che evidenzia la presenza di 5 particelle che contengono evidenti tracce di bromo e 6 particelle di rame e titanio che possono essere recuperate e inviate a trattamento per il recupero del rame.

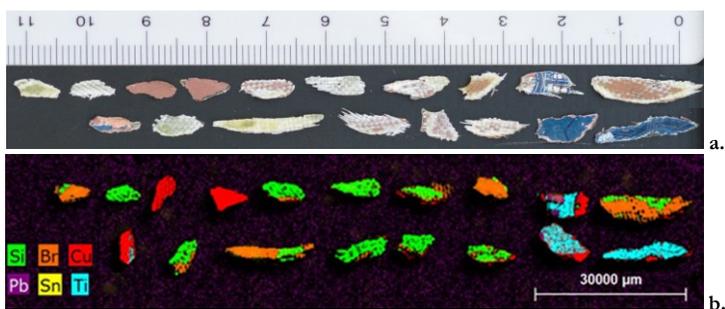


Figura 59 (a) Campione 1 rappresentativo n. 1 e (b) mappa degli elementi individuati con l'analisi  $\mu$ XRF

Per il campione numero 2, mostrato in Figura 59a si riportano le diciannove particelle investigate e nella Figura 59b si riporta la mappa degli elementi presenti (Si, Br, Cu, Pb, Sn e Ti), che evidenzia la presenza di 10 particelle che contengono evidenti tracce di bromo, nonché di 8 particelle di rame e titanio che possono essere recuperate.

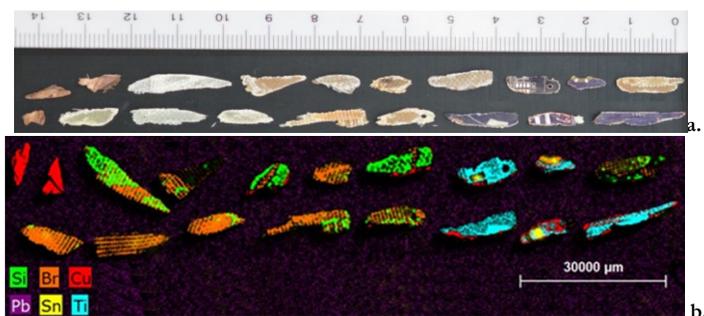


Figura 60 (a) Campione 2 rappresentativo n. 1 e (b) mappa degli elementi individuati con l'analisi  $\mu$ XRF

Per il campione numero 3, riportato in Figura 59a si mostrano le 19 particelle investigate, mentre nella Figura 59b si riporta la mappa degli elementi presenti (Si, Br, Cu, Pb, Sn e Ti) che mette in evidenza la presenza di 3 particelle che contengono evidenti tracce di bromo e di 4 particelle di rame che possono essere recuperate.

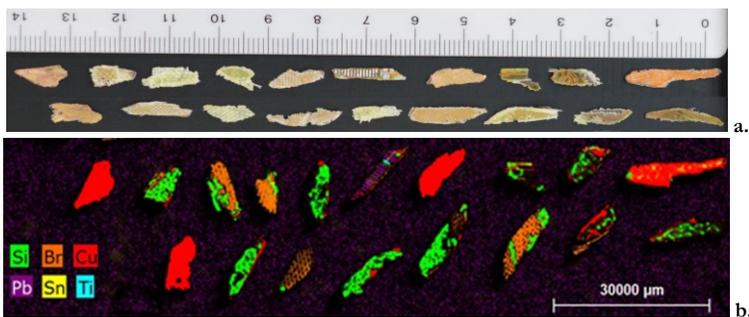


Figura 61 Campione (a) rappresentativo n. 1 e (b) mappa degli elementi individuati con l'analisi  $\mu$ XRF

Risulta inoltre interessante mostrare la mappa (Figura 62) di ogni elemento individuato, così da determinare l'effettiva presenza e distribuzione degli elementi. L'analisi mostra un basso contenuto di piombo nelle schede, evidenziando la presenza di questo elemento solo in alcuni punti dove sono presenti le saldature, come mostrato nella Figura 62e. Ovviamente gli elementi che sono presenti in concentrazioni più elevate sono il silicio (Figura 62a), il rame (Figura 62c) e il bromo (Figura 62b).

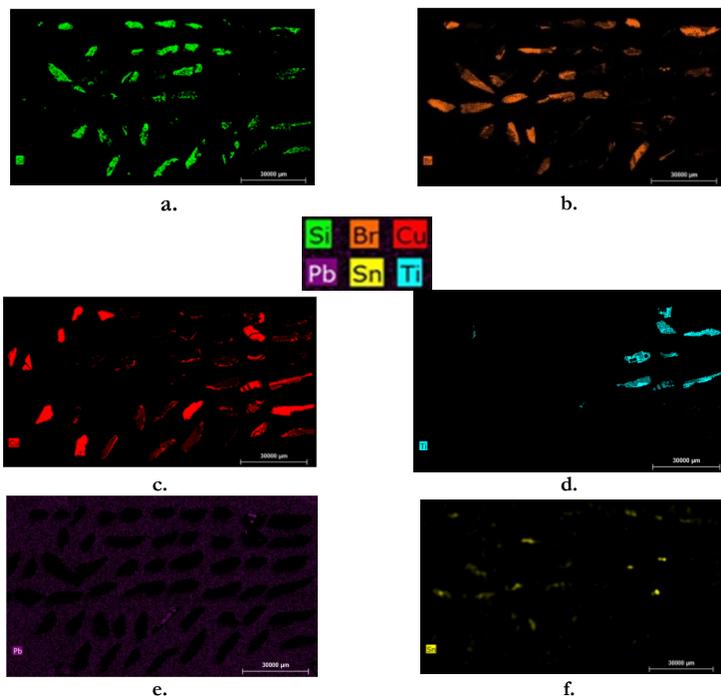


Figura 62 Mappa dei singoli elementi individuati tramite analisi  $\mu$ XRF: (a) Si, (b) Br, (c) Cu (d) Ti (e) Pb (f) Sn

### 8.3 Analisi SWIR

Le particelle già analizzate nel paragrafo precedente sono state caratterizzate allo scopo di definire una serie di campioni di riferimento, su cui effettuare le successive analisi di riconoscimento e classificazione. Quindi attraverso le 4 diverse particelle riportate in Figura 63, è stata costruita una libreria di spettri su cui sono state impostate le relative classi di riferimento.

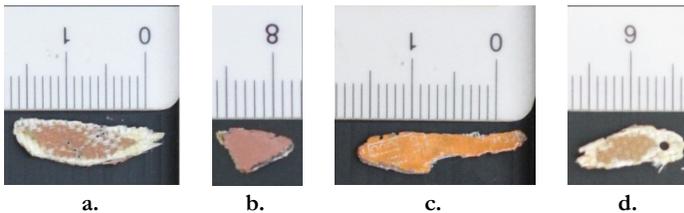


Figura 63 Campioni acquisiti per la creazione del data set

Le regioni armoniche CH possono essere identificate intorno a 1100 – 1200nm e 1400 – 1500nm. Quindi è stata applicata una combinazione dei due algoritmi Detrend e Mean Centering (MC), per evidenziare le differenze tra le particelle grazie alla loro firma spettrale. Una delle principali fasi di addestramento, è stata sviluppata sui due campioni caratteristici, mostrati nelle figure Figura 63b e Figura 63d, costituiti principalmente da silicio, rame e bromo, come confermato anche dall'analisi  $\mu$ XRF. La fase di elaborazione dei dati ha visto un ridimensionamento del dato, in quanto la sua elevata dimensione impediva la fase di calcolo, quindi il range di lunghezze d'onda è compreso tra 1000 e 1650 nm. In Figura 64a e Figura 64b, si riportano l'immagine in falsi colori dell'acquisizione di alcune zone dei due campioni utilizzati per l'addestramento, e la selezione delle ROI nei punti di interesse dove sono presenti il rame, il silicio e il bromo.

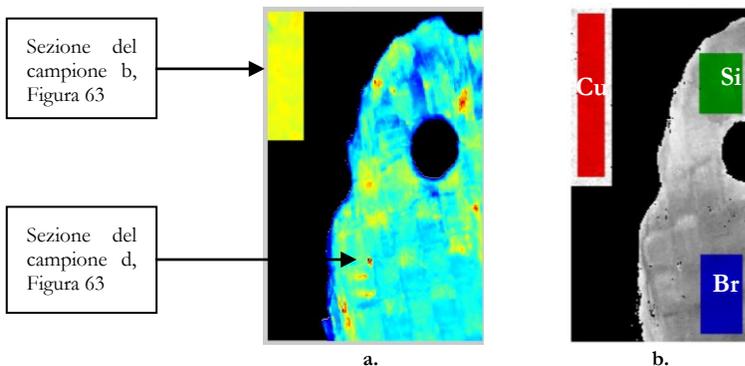
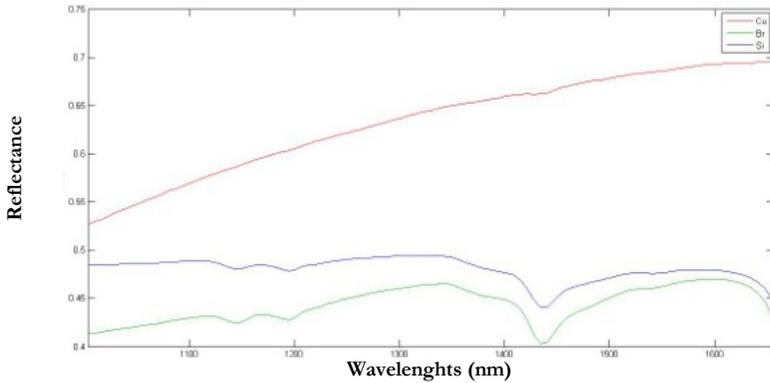
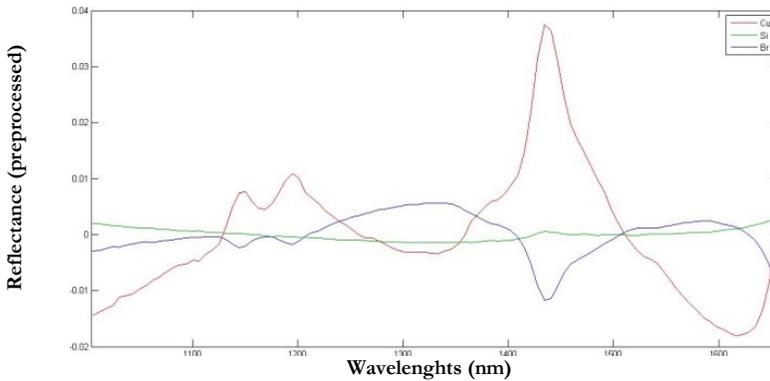


Figura 64 Campioni (a) acquisiti tramite SWIR e (b) selezione delle ROI d'interesse costituite dalla presenza di rame, silicio e bromo.

Si riportano di seguito gli spettri grezzi e preprocessati con le relative classi selezionate (Cu – rosso, Br – verde e Si – blu), mostrati rispettivamente in Figura 65a e Figura 65b, successivamente si riporta la varianza catturata PCA mostrata nello score plot riportato in Figura 66, con varianza PC1 e PC2 rispettivamente di 97.32% e 2.36%.



a.



b.

Figura 65 Spettri grezzi acquisiti e preprocessati di 3 classi, rispettivamente Cu, Si e Br. L'elaborazione degli spettri è stata effettuata applicando i seguenti preprocessamenti: Detrend e Mean Centering (MC)

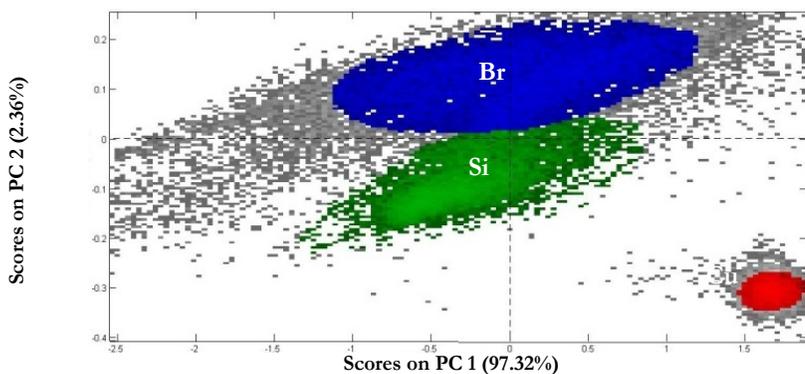


Figura 66 Score plot (PC1 vs PC2), basato sulle firme spettrali dei campioni utilizzati per l'addestramento, dove si evidenziano le zone dei rispettivi elementi individuate: Si, Cu e Br

È stato successivamente sviluppato un modello PLS-DA per discriminare i diversi campioni acquisiti e quindi sviluppare una previsione e un riconoscimento delle particelle che potranno essere acquisite in modalità continuativa on-line. Nell'Appendice A sono riportati gli spettri dei campioni investigati con la relativa analisi PCA.

## 8.4 Modello PLS-DA applicato alle schede

### 8.4.1 Prima prova di Classificazione

È stato sviluppato un modello PLSDA per discriminare i diversi campioni di particelle e eseguire una previsione su quelli conosciuti. Le stesse tecniche di pretrattamento utilizzate per l'analisi PCA sono state adottate anche per definire le classi di riferimento e quindi classificare i campioni, che sono mostrati in Figura 67a. Inoltre si riporta un confronto delle stesse immagini analizzate con l' $\mu$ XRF, così da determinare la distribuzione degli elementi presenti (A, B, D).

I risultati riportati in termini di immagini predittive sono mostrati in Figura 67, dove uno specifico set-up del modello PLSDA ha permesso una classificazione di buona qualità dei campioni analizzati. Questi risultati possono essere valutati tenendo conto dei valori di sensibilità e specificità ottenuti per il modello di classificazione. I parametri vanno da 0 a 1, essendo 1 il valore ideale per un modello di previsione. I valori assunti da entrambi i parametri, per ognuna delle quattro classi di particelle, in calibrazione e validazione incrociata, sono riportati in

Tabella 18 per il campione A (Figura 67a),

Tabella 18 per il campione B (Figura 67a),

Tabella 18 per il campione C (Figura 67c).

Essendo sensibilità e specificità pari a 1 in quasi tutti i casi, il modello PLSDA risulta particolarmente adatto per eseguire la discriminazione delle particelle. Le altre immagini relative alla classificazione e relative curve, PCA e PLSDA sono riportate nell'Appendice A.

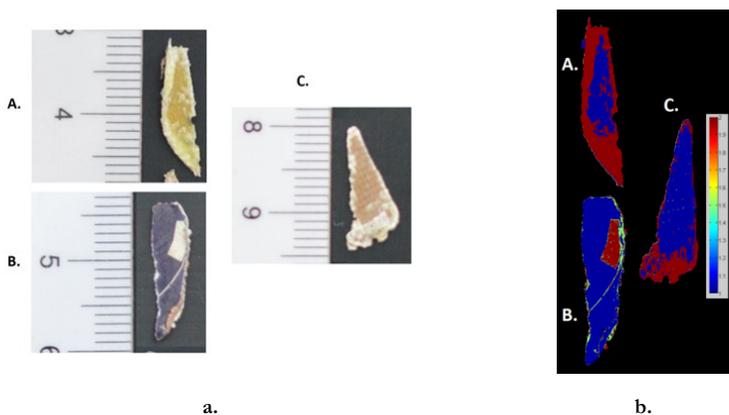


Figura 67 Campioni investigati per sviluppare la classificazione PLSDA; a) immagini acquisite e utilizzate per combinare un'immagine a mosaico e b) immagini mosaico con la classificazione, ottenuta combinando le ROI selezionate

Tabella 18 Valori di sensibilità e specificità delle classi PLS-DA costruiti per il campione A

		Campione A, Figura 63a		
		Class 1	Class 2	Class 3
		Non classificato	Cu	Ti
Sensitivity	<i>Calibration</i>	1.000	0.948	0.996
Specificity	<i>Cross Validation</i>	1.000	0.992	0.992
Sensitivity	<i>Calibration</i>	1.000	0.969	0.994
Specificity	<i>Cross Validation</i>	1.000	0.962	0.988

Tabella 19 Valori di sensibilità e specificità delle classi PLS-DA costruiti per il campione B

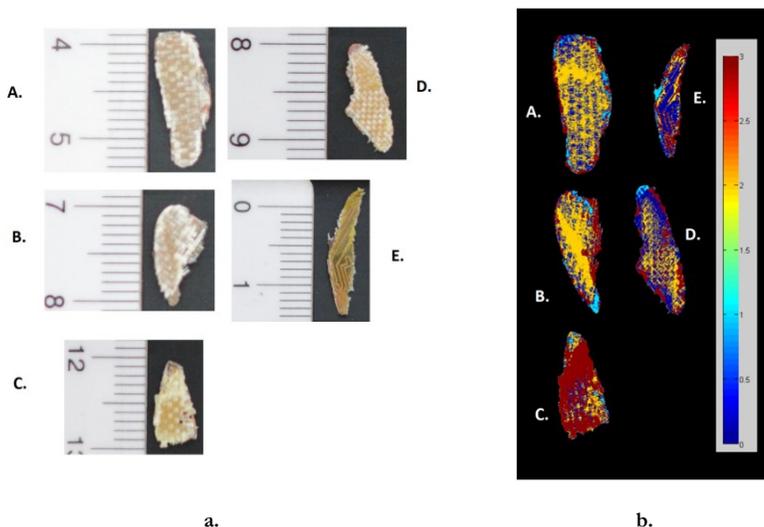
		Campione B, Figura 63a	
		Class 1	Class 2
		Br	Si
Sensitivity	<i>Calibration</i>	0.953	0.980
Specificity	<i>Cross Validation</i>	0.980	0.953
Sensitivity	<i>Calibration</i>	0.946	0.981
Specificity	<i>Cross Validation</i>	0.981	0.946

Tabella 20 Valori di sensibilità e specificità delle classi PLS-DA costruiti per il campione C

		Campione C, Figura 63a	
		Class 1	Class 2
		Br	Si
Sensitivity	<i>Calibration</i>	1.000	1.000
Specificity	<i>Cross Validation</i>	1.000	1.000
Sensitivity	<i>Calibration</i>	1.000	1.000

### 8.4.2 Seconda prova di Classificazione

Per la discriminazione dei campioni è stato sviluppato un modello PLS-DA, per la previsione dei campioni sconosciuti. Viene riportata anche in Figura 68 il risultato delle analisi  $\mu$ XRF dei campioni investigati, per effettuare un confronto diretto con la classificazione. Per la classificazione PLS-DA sono state adottate le stesse tecniche di pre-trattamento che sono state adottate per eseguire l'analisi PCA, in base alla definizione delle classi di riferimento. A partire da 11 nuovi campioni di PCB, è stato applicato lo stesso approccio precedentemente descritto, costruendo un'immagine in falsi colori per verificare il modello PLS-DA.



**Figura 68** Campioni investigati per sviluppare la classificazione PLS-DA; a) immagini acquisite e utilizzate per combinare un'immagine a mosaico e b) immagini mosaico con la classificazione, ottenuta combinando le ROI selezionate

Il modello PLS-DA ha permesso di realizzare una buona classificazione di tutti i campioni investigati. I risultati ricavati possono essere valutati tenendo conto dei valori di sensibilità e specificità ottenuti per il modello di classificazione. Questi parametri sono compresi tra 0 e 1, assumendo 1 il valore ideale per un modello di previsione. I risultati riportati in Tabella 14 mostrano i valori di sensibilità e specificità per le 3 classi, nonché i risultati incrociati di calibrazione e validazione. I valori di tutti i campioni confermano l'accuratezza del modello PLS-DA.

In conclusione, il controllo di qualità con il sistema HSI conferma i risultati ottenuti dall'analisi  $\mu$ XRF. Nell'Appendice A, sono riportate gli spettri dei campioni investigati con la relativa analisi PCA e una terza prova di classificazione eseguita su particelle della classe granulometrica  $<6-4\text{mm}$ .

Tabella 21 La sensibilità e la specificità per il modello PLS-DA, per le tre classi individuate

		Class 1	Class 2	Class 3
		Cu	Br	Si
<b>Sensitivity</b>	<i>Calibration</i>	1.000	0.981	0.974
	<i>Cross Validation</i>	1.000	0.992	0.973
<b>Specificity</b>	<i>Calibration</i>	0.999	0.979	0.994
	<i>Cross Validation</i>	1.000	0.810	0.994

## 9 ICC CERAMICO E PLASTICO

### 9.1 Macinazione e separazione magnetica

Il processo di macinazione ha mostrato una separazione degli elementi più che soddisfacente, in quanto i materiali utilizzati nei componenti elettronici hanno bassi legami di interfaccia [104]. La fase di macinazione del materiale ha permesso di migliorare la fase di separazione magnetica che ha poi permesso di caratterizzare due frazioni di materiale, rispettivamente magnetico e non magnetico. I risultati della separazione magnetica sono riportati in Tabella 22 dove si evidenzia come la frazione non magnetica costituisca l'80% del campione totale sottoposto a processo.

Tabella 22 Risultato della separazione magnetica del campione ICC

	ICC Ceramico		ICC Plastico	
	Magnetico (g)	Non magnetico (g)	Magnetico (g)	Non magnetico (g)
1	3.15	17.08	2.36	6.79
2	4.14	19.00	-	-

### 9.2 Analisi granulometrica

L'analisi granulometrica è stata sviluppata per verificare la gamma dimensionale delle particelle. Su un campione ceramico del peso totale di 131.45 g e per il campione plastico del peso di 185.75 g; per un totale di cinque classi granulometriche. Dal grafico mostrato in Figura 69 è possibile determinare il parametro D50 rispettivamente per i due campioni: i. 0,500 mm (ICC ceramico) e ii. 2,000 mm (ICC plastico). Pertanto la classe granulometrica di interesse per le analisi è la classe che va da <8.00 a 4.00mm.

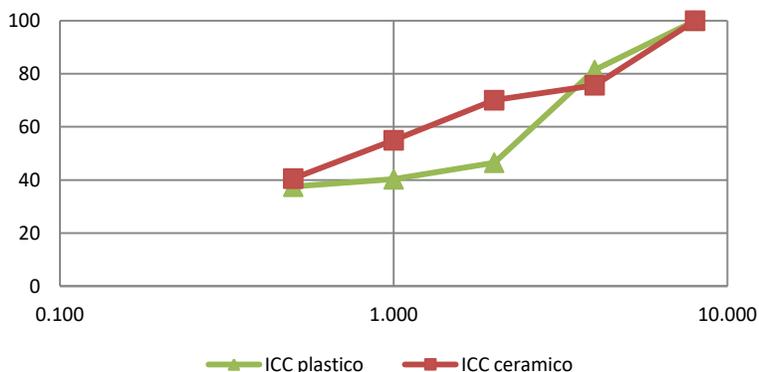


Figura 69 Analisi granulometrica dei campioni ICC, ceramico e plastico

### 9.3 Caratterizzazione e analisi SEM

L'analisi SEM è stata condotta su cinque campioni ICC cerami e sei campioni ICC plastici, conducendo analisi puntuali e quantitative.

Per ogni campione investigato, è stato inoltre costruito un istogramma cumulativo corrispondente, riportando la percentuale in peso degli elementi individuati. In Figura 70 si riporta l'esempio di una analisi puntuale effettuata su una particella del campione ICC ceramico dove sono state investigate tre zone individuabili con i punti da 1 a 4.

Il punto 4 mostra una elevata presenza di allumina ( $Al_2O_3$ ), punti 1 e 2 sono caratterizzati da piombo (Pb) e il punto 3 è caratterizzato da Mn, Al, Si, Zn e Cu; inoltre nel grafico di Figura 71 viene mostrata la percentuale atomica degli elementi individuati, e si evidenzia per il punto 1 una elevata concentrazione di piombo, mentre l'alluminio è presente nelle zone 1, 3 e 4.

Nell'Appendice B, vengono riportate ulteriori immagini della caratterizzazione SEM, con i rispettivi spettri e immagini riferiti ai campioni ICC ceramico e plastico sottoposti ad analisi.

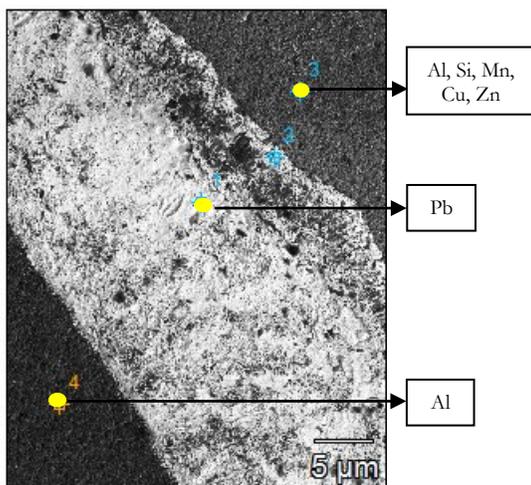


Figura 70 Campione ICC ceramico rappresentativo, con indicazione delle zone investigate

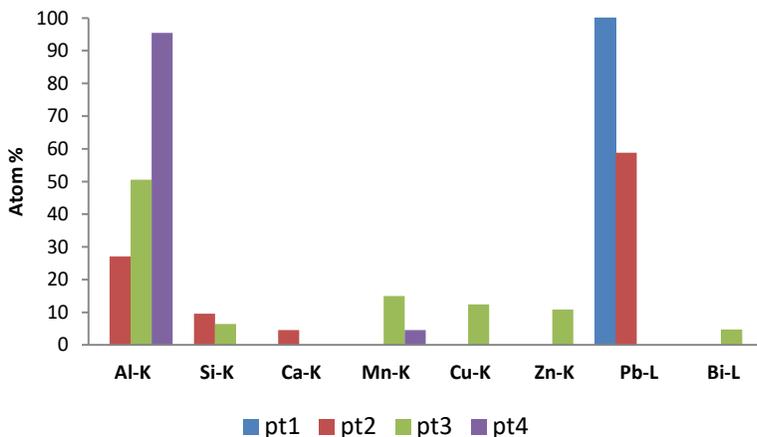


Figura 71 Percentuale atomica degli elementi individuati per i punti di analisi: 1, 2, 3, 4

A seguire è riportata l'analisi puntuale di un campione ICC plastico, mostrato in Figura 72, composto principalmente da silicio, bario e zolfo. Mentre il materiale utilizzato per le connessioni è composto da nichel, oro (punto 9) e rame (punto 8). Le zone investigate sono riportate in Figura 72, dove si evidenziano le analisi puntuali, mentre la percentuale atomica relativa ad ogni elemento è mostrata in Figura 73.

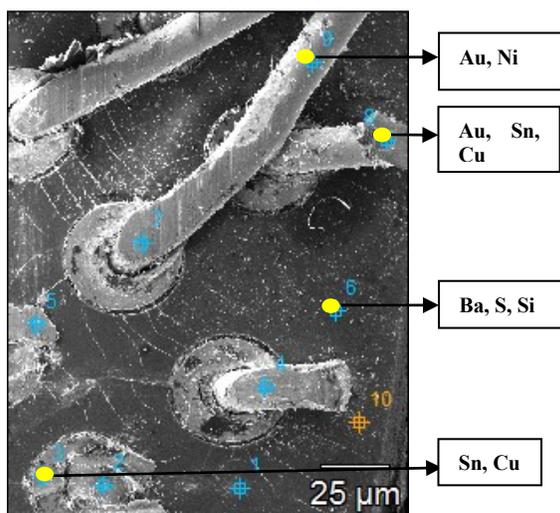
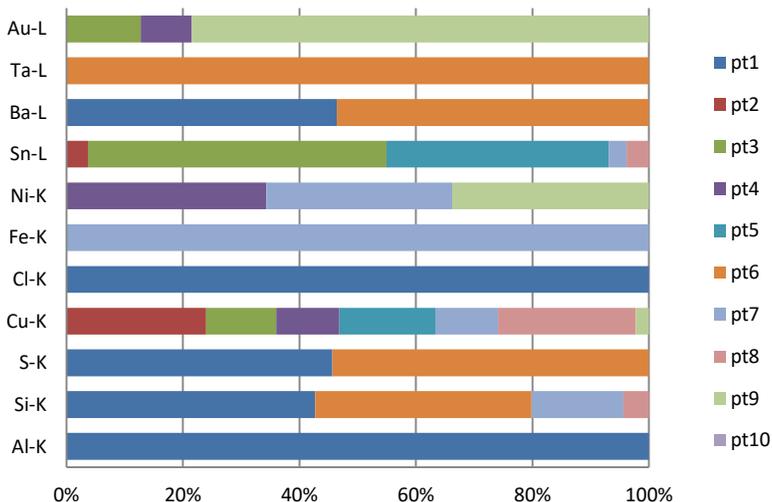


Figura 72 Campione ICC plastico rappresentativo, con indicazione delle zone investigate



**Figura 73 Percentuale atomica degli elementi individuati per i punti di analisi: 1 a 10**

Vista la composizione estremamente eterogenea dei campioni, sono state effettuate ulteriori analisi per studiare la struttura del campione. Pertanto si mostrano alcune immagini dei campioni ICC ceramici investigati, dove si evidenzia la composizione regolare del campione. In Figura 74a si evidenzia il circuito interno del processore ceramico con un ingrandimento di  $700\mu\text{m}$  che permette di individuare alcune zone distinte e separate in modo quasi lineare; è stata poi presa in considerazione la zona di investigazione (evidenziata in rosso) con un ulteriore ingrandimento di  $70\mu\text{m}$  (Figura 74b) dove si evidenzia la presenza di due aree ben distinte, rispettivamente evidenziate da un rettangolo in verde (A) e arancione (B). Quindi la zona superiore del campione, mostrata in Figura 74b ed evidenziata da un rettangolo verde (A), è composta prevalentemente da oro (Figura 74c-A) mentre la zona inferiore del campione, evidenziata da un rettangolo arancione (B) è composta in prevalenza da argento (Figura 74c-B).

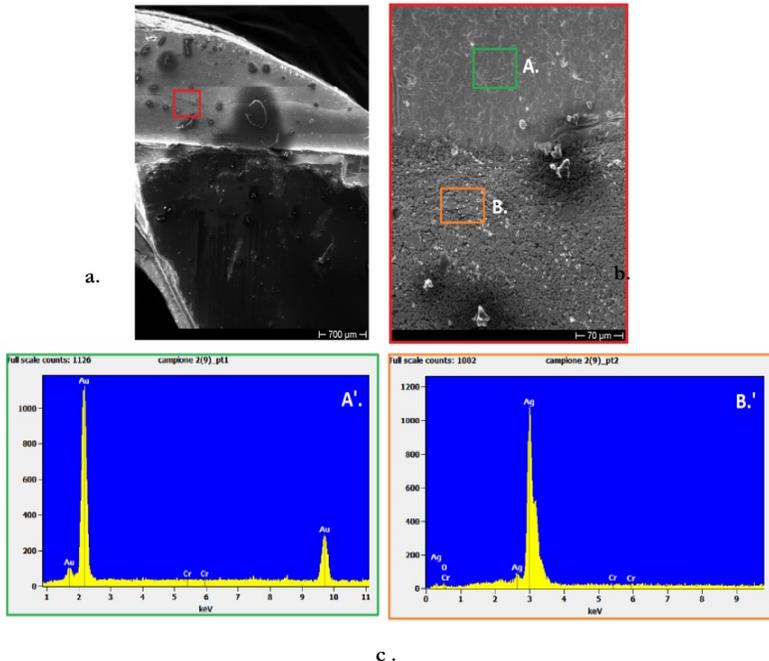
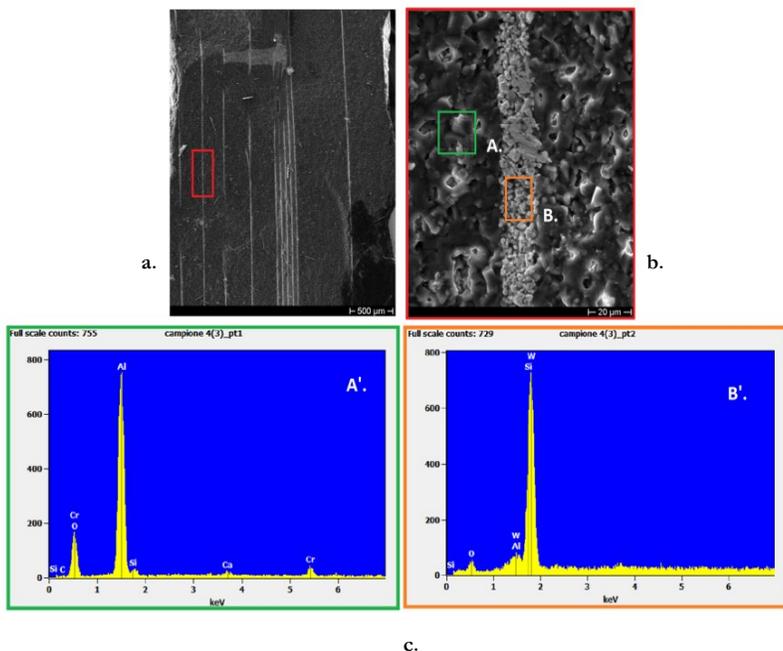


Figura 74 Analisi SEM di un campione (a) ICC ceramico, con particolare del (b) circuito interno e (c) composizione chimica del campione A-A' oro e B-B' argento

Risulta interessante studiare la stratigrafia del campione ICC ceramico, dove si evidenzia la forma simmetrica e ripetitiva della struttura interna.

Pertanto il campione ICC ceramico investigato con un ingrandimento di  $500\mu\text{m}$  (Figura 74a) evidenzia la sua forma regolare; viene pertanto presa in considerazione una zona d'interesse, evidenziata da un rettangolo rosso, dove è stato effettuato un successivo ingrandimento a  $20\mu\text{m}$  (Figura 74b) dove si evidenziano delle zone distinte ed evidenziate da un rettangolo verde (A') e arancione (B').

Nelle zone individuate ed evidenziate le analisi hanno riscontrato la presenza di allumina nella zona A e tungsteno nella zona B; inoltre si mostrano i picchi di riferimento delle zone A e B, mostrati in Figura 74c.



**Figura 75** Analisi SEM di un campione (a) ICC ceramico, con particolare della (b) stratigrafia interna e (c) composizione chimica del campione A-A' alluminio e B-B' tungsteno

Dopo aver investigato il circuito interno del processore e la sua sezione, è stata investigata la sua superficie esterna che viene mostrata in Figura 76a ad un ingrandimento di  $900\mu\text{m}$ . Anche su questo campione sono state prese in considerazione due zone di interesse, rispettivamente evidenziate da un rettangolo rosso (A) e arancione (B) mostrati in Figura 76a, b.

Nella prima zona d'interesse, evidenziata in rosso (A), l'analisi mostra la presenza di tungsteno mentre nella seconda zona in arancione (B) si evidenzia la presenza di alluminio.

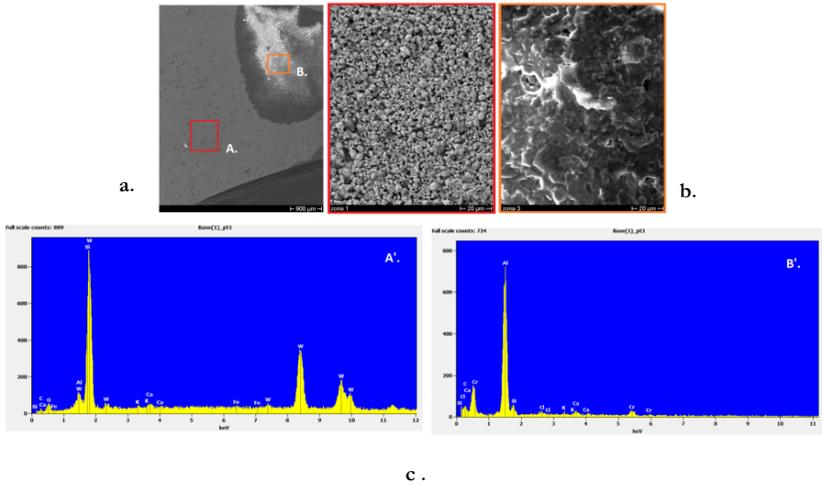


Figura 76 Analisi SEM di un campione (a) ICC ceramico, con particolare della (b) superficie esterna (c) composizione chimica del campione A-A' tungsteno e B-B' alluminio

## 9.4 Aanalisi $\mu$ XRF dei campioni ICC investigate

L'insieme dei dati di validazione è stato inizialmente analizzato mediante analisi  $\mu$ XRF per verificare la composizione delle particelle che saranno successivamente analizzate tramite HSI per la fase di validazione e classificazione. Sono stati analizzati un totale di 44 campioni, pertanto si mostra la mappatura di alcune particelle del campione ICC ceramico e plastico in Figura 77 e Figura 78. La risoluzione in pixel-size corrisponde a 100 micron. Per i campioni ICC selezionati si mostra una distribuzione uniforme di Ti, Si, (Fe), W e Mn. L'argento e l'oro sono presenti in aree specifiche, per esempio all'interno del circuito a microprocessore, come mostrato in Figura 77a. Completamente diversa è la distribuzione chimica del campione ICC plastico mostrato in Figura 78; dove il Ba, Br, S e Cl sono distribuiti in modo omogeneo.

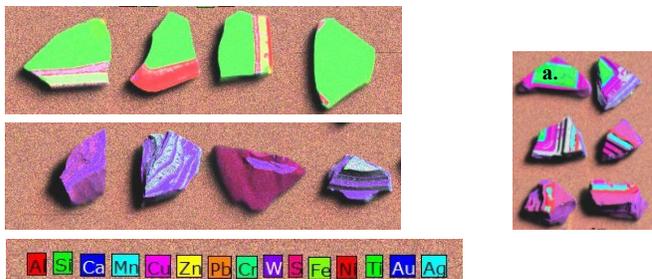


Figura 77 Distribuzione degli elementi individuati per il campione ICC ceramico

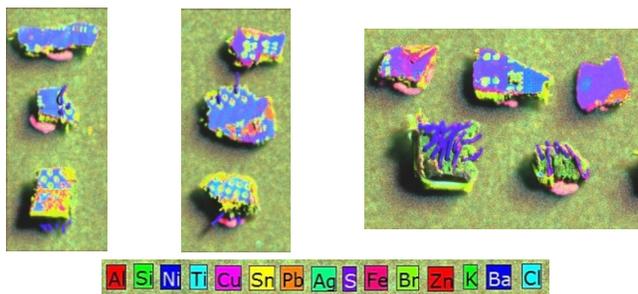
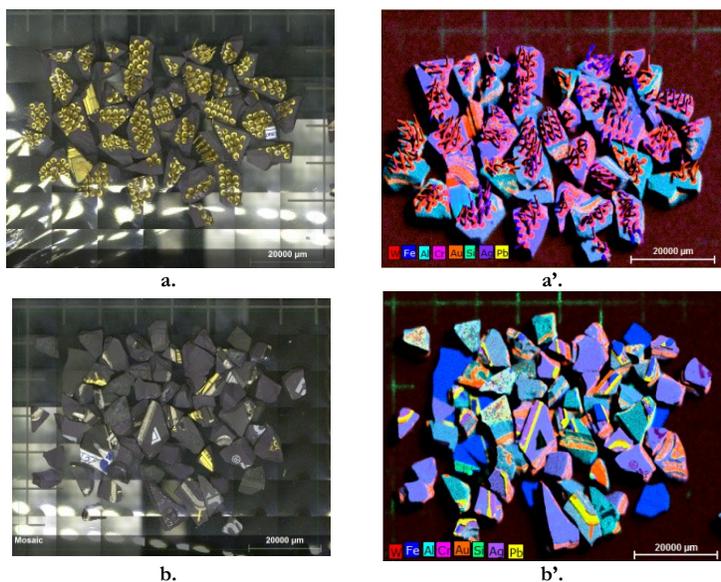


Figura 78 Distribuzione degli elementi individuati per il campione ICC plastico

La stessa analisi è stata eseguita su campioni posizionati in modo disomogeneo cercando di formare dei cumuli, come se il materiale fosse depositato su un nastro trasportatore. In Figura 79 si riporta l'immagine di riferimento dei campioni e il relativo risultato dell'analisi  $\mu$ XRF. Sia la presente distribuzione del campione (bulk) che la precedente sono state sviluppate per procedere con il successivo confronto dei risultati con l'analisi d'immagine in VIS-NIR per passare poi al loro riconoscimento e classificazione. I campioni sono analizzati per le due frazioni, rispettivamente di tipo magnetico (Figura 79 a-a') e non magnetico (Figura 79 b-b', d-d').

Dalle immagini si evidenzia, per le frazioni magnetiche, la permanenza del ferro che non è stato separato da primo processo, molto probabilmente perché in traccia e quindi difficile da intercettare. Possiamo comunque affermare che la separazione magnetica ha fornito dei buoni risultati.



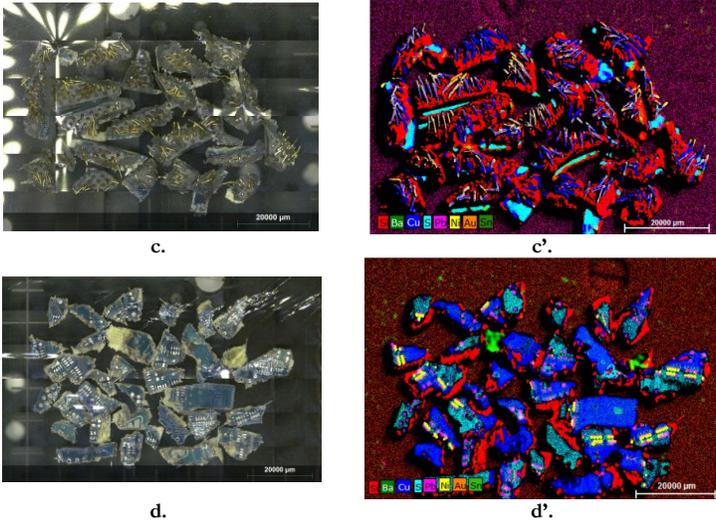


Figura 79 Analisi  $\mu$ XRF dei campioni ICC (a, b) ceramico e (c, d) plastico per le frazioni di materiale (a',c') magnetico e non magnetico (b', d')

## 9.5 Analisi iperspettrale VIS-NIR e creazione data-set

La fase di addestramento, e quindi la creazione del data-set, è la stessa per entrambi i campioni che si vogliono classificare e che sono disposti in modo omogeneo e in cumuli (bulk). La fase di addestramento è stata sviluppata selezionando delle ROI sugli stessi campioni e zone su cui è stata effettuata l'analisi SEM e l'analisi  $\mu$ XRF.

Le indagini SEM sono state eseguite per verificare la presenza di materie prime, e successivamente la fase di caratterizzazione è stata sviluppata mediante HSI per procedere con la correlazione degli spettri acquisiti nell'area investigata ed i risultati ottenuti dall'indagine SEM. Si riporta un esempio in (Figura 80a), in cui si mostra uno dei campioni utilizzati per l'addestramento (sottoposto ad acquisizione), la relativa immagine spettrale (Figura 80b) e la selezione delle ROI (Figura 80c) nelle zone dove già è stata eseguita una caratterizzazione mediante analisi SEM e  $\mu$ XRF per avere una diretta correlazione con l'immagine iperspettrale; pertanto il campione risulta ricco di W, Al e Pb.

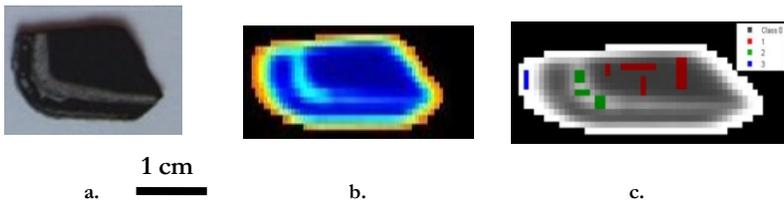


Figura 80 Campione rappresentativo (a) ICC ceramico con relativa (b) acquisizione dell'immagine iperspettrale e la (c) selezione delle ROI

In Figura 81 si riporta lo spettro medio grezzo corrispondente alle tre classi selezionate mediante le ROI. Le classi selezionate sono rispettivamente per il campione ICC ceramico: 1 (Au, Ag, Pb), 2 (W, Si, Al, Mn) e 3 (effetto bordo); mentre per il campione ICC plastico le classi individuate sono: 1 (Au, Cu), 2 (Ba, S, Br) e 3 (effetto di bordo).

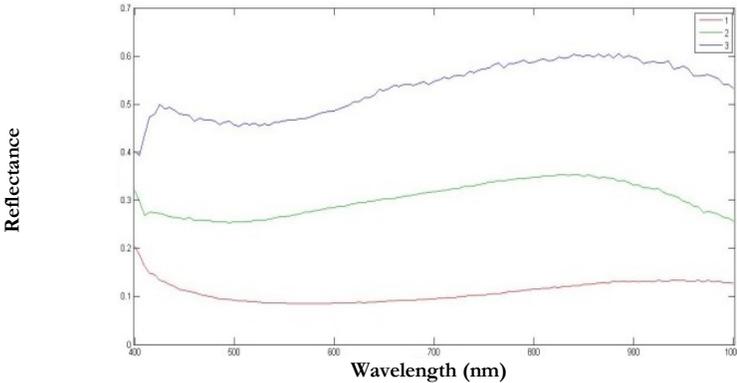


Figura 81 Spettri acquisiti mediante la selezione delle ROI selezionata nel VIS-NIR (400-1000 nm)

Dalle analisi d'immagine iperspettrale effettuate sui campioni ICC ceramico e plastico è stato selezionato, per ogni campione, un training set per le tre classi identificate (Figura 82a per il campione ceramico e Figura 82b per il plastico) successivamente utilizzato per la fase di classificazione. Pertanto la classe corrispondente per il campione ICC ceramico, Figura 82a, è costituito da: 1. Au, Ag, Pb, 2. W, Si, Al, Mn e 3. effetto bordo mentre per il campione ICC plastico la classe corrispondente è: 1. Au, Cu, 2. Ba, S, Br e 3. effetto di bordo. L'addestramento ottenuto è stato sviluppato mediante l'applicazione della seguente combinazione di algoritmi: Baseline, Standard Normal Variate (SNV), Detrend and Mean Centering (MC).

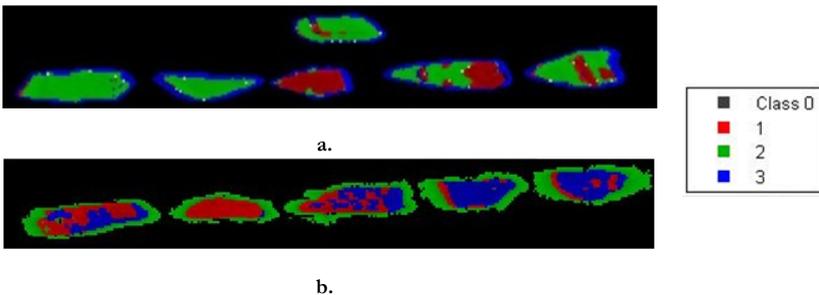


Figura 82 Si evidenzia il campione ICC (a) ceramico e (b) plastico. La classe corrispondente per il campione ICC ceramico è: 1 (Au, Ag, Pb), 2 (W, Si, Al, Mn) e 3 (effetto bordo), mentre per il campione ICC plastico: 1 (Au, Cu), 2 (Ba, S, Br) e 3 (effetto di bordo)

## 9.6 Analisi PCA e classificazione PLS-DA per campioni omogenei

Come esempio si riporta l'analisi PCA del campione ICC ceramico che mostra lo score plot PC1 vs PC2. Pertanto i valori determinati sono per lo score PC1, il 53.21% e lo score PC2 con il 18.71%, come mostrato in Figura 83.

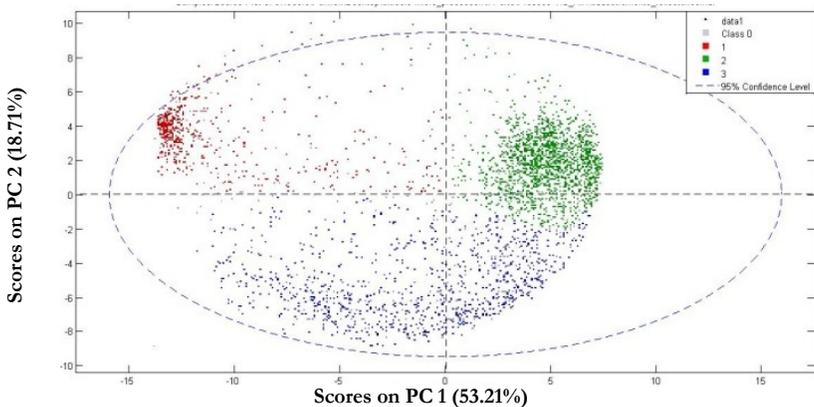


Figura 83 Score plot (PC1 vs PC2), basato sulla firma spettrale nella regione delle lunghezze d'onda VIS-NIR (400 - 1000 nm), dei campioni ICC analizzati

I risultati della PLS-DA applicati alle differenti particelle provenienti da campioni ICC processati, sono riportati in Figura 84, e in termini di immagine di previsione si mostra una soddisfacente classificazione per le tre classi individuate e inoltre i valori di sensibilità e specificità mostrano un risultato soddisfacente e i relativi valori sono riportati in Tabella 23.

Pertanto la dimensione delle particelle risulta sufficiente ed adeguata per sviluppare una più profonda analisi per lo sviluppo di analisi mediante applicazioni on-line. Al momento questo approccio risulta vantaggioso ed interessante per un utilizzo in tempo reale per il riconoscimento e la classificazione di particelle che hanno dimensioni di circa 2 cm.

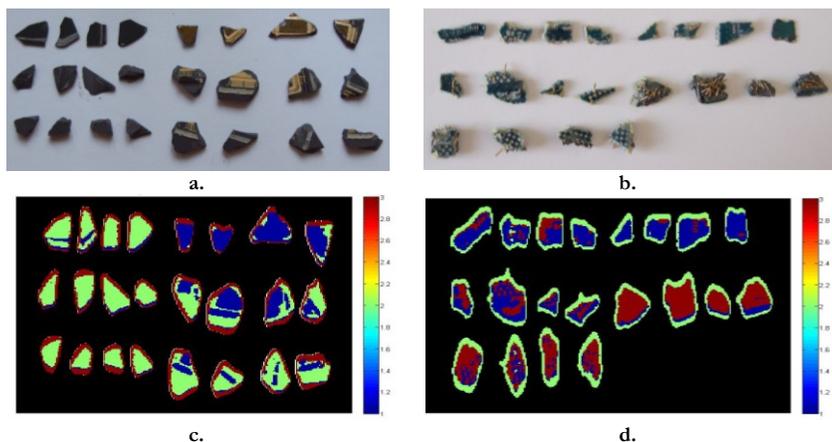


Figura 84 Particelle rappresentative dei campioni ICC (a) ceramico e (b) plastico. Previsioni ottenute mediante PLS-DA dei relativi campioni (c) ceramico e (d) plastico

Tabella 23 Sensibilità e specificità del modello PLS-DA costruito per le tre classi, sulla base di 120 lunghezze d'onda

		Class 1	Class 2	Class 3
Sensitivity	<i>Calibration</i>	0.930	0.944	0.952
	<i>Cross Validation</i>	0.930	0.944	0.952
Specificity	<i>Calibration</i>	0.970	0.945	0.981
	<i>Cross Validation</i>	0.970	0.943	0.981

### 9.6.1 Analisi PCA e classificazione PLS-DA per campioni bulk

Il sistema di monitoraggio iperspettrale online VIS-NIR ha permesso di classificare e analizzare i campioni ICC ceramico e plastico per individuare la presenza di oro e altri metalli preziosi, pertanto l'analisi PCA ha determinato tre gruppi: i. oro (metallo), ii. ceramica e iii. effetto bordo. Quindi le particelle sono state acquisite mediante il dispositivo basato sul VIS-NIR, al fine di effettuare un riconoscimento e monitoraggio dei campioni.

Pertanto per raggiungere questo obiettivo, essendo ogni particella caratterizzata da una firma spettrale specifica, è stata definita una fase di addestramento, realizzata con 10 particelle del campione ICC ceramico e 6 del campione ICC plastico, così da costruire una libreria di spettri di riferimento nella gamma di lunghezze d'onda di 400 – 1000nm.

In figura Figura 85a e Figura 85b vengono riportati rispettivamente gli spettri grezzi acquisiti e gli spettri che si riferiscono al campione ICC ceramico e ICC plastico sottoposti ad investigazione e addestramento, i quali sono stati pre-processati mediante la l'applicazione di una combinazione di algoritmi (Mean Centering (MC) and 2nd Derivate (30)), i cui spettri, per il campione ICC ceramico e plastico, sono rispettivamente riportati dalla Figura 86a, b e Figura 86a, b. L'addestramento è stata sviluppato mediante l'applicazione della seguente combinazione di algoritmi: Mean Centering (MC) and 2nd Derivate (30).

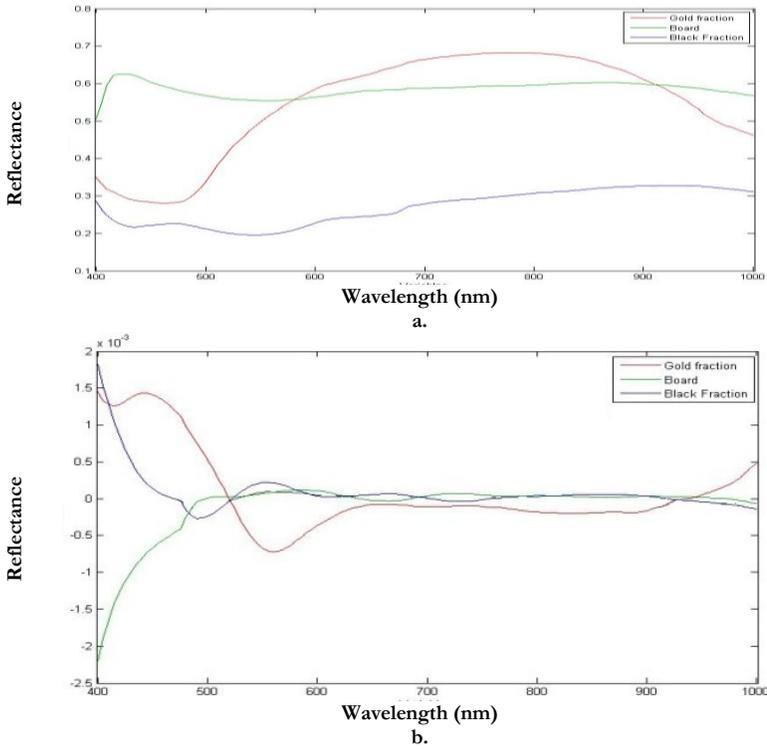
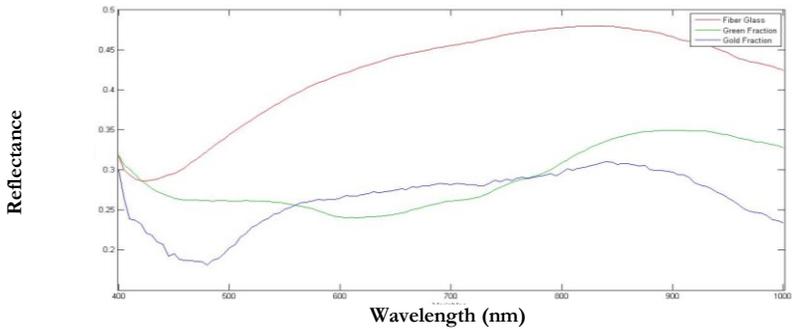
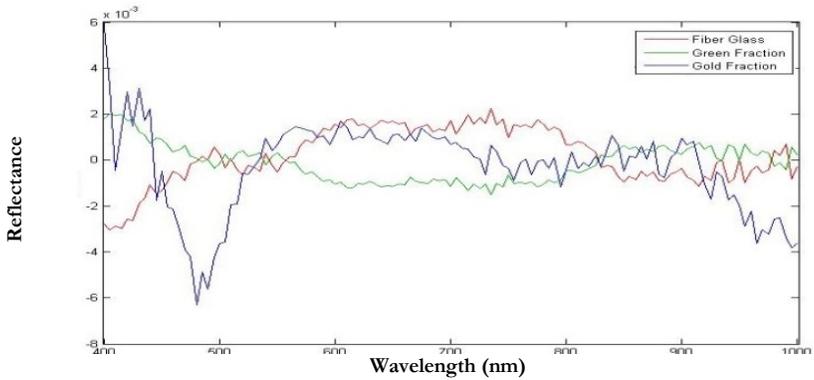


Figura 85 Spettri (a) grezzi dell'acquisizione e (b) applicazione dei preprocessamenti Mean Centering (MC) and 2nd Derivate (30) per i 10 campioni ICC ceramico acquisiti nel campo VIS-NIR (400-1000 nm)



a.



b.

**Figura 86** Spettri (a) grezzi dell'acquisizione e (b) applicazione dei preprocessamenti Mean Centering (MC) and 2nd Derivate (30) per i 10 campioni ICC plastico acquisiti nel campo VIS-NIR (400-1000 nm)

In Figura 87 e Figura 88, sono riportati i risultati della PCA a cui sono stati sottoposti gli spettri raccolti per ciascun materiale acquisito. La maggior parte della varianza è stata catturata dai primi due PC, come mostrato nello score plot, dove la varianza catturata del campione ceramico corrisponde per la PC1 al 76.45% e la PC2 al 19.93% (Figura 87) mentre per il campione plastico la varianza catturata per le relative componenti principali, corrisponde per la PC1 al 6,50% e la PC2 al 6,50% (Figura 88).

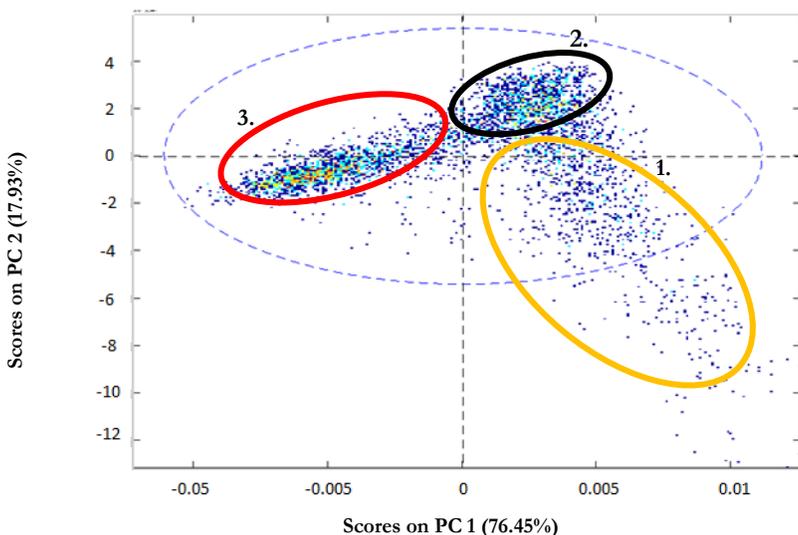


Figura 87 Score plot (PC1 vs PC2), basato sulle firme spettrali acquisite nella regione di lunghezza d'onda 400-1000 nm, riferita ai campioni ICC ceramico acquisiti: PC1 - 76.45% e il 19.93% PC2

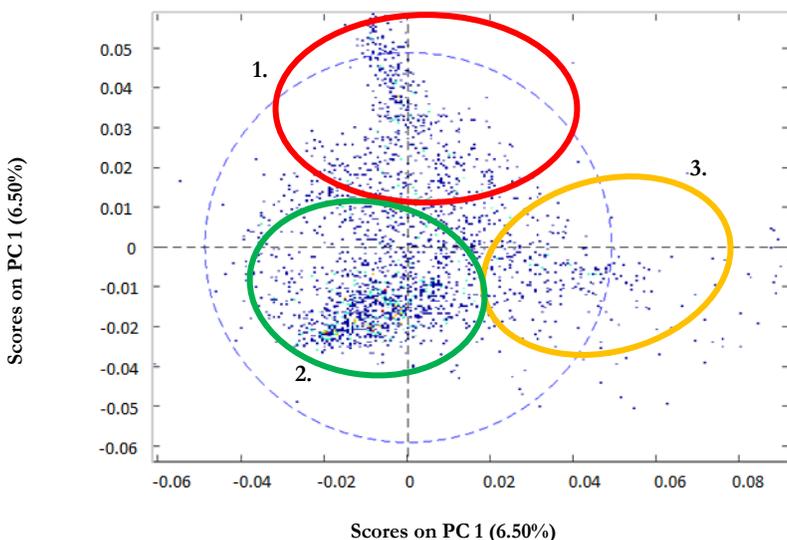


Figura 88 Score plot (PC1 vs PC2), basato sulle firme spettrali acquisite nella regione di lunghezza d'onda 400-1000 nm, riferita ai campioni ICC plastico acquisiti: PC1 - 6,50% e il 6,50% PC2

Il modello PLS-DA è stato sviluppato per discriminare i diversi campioni acquisiti, per eseguire una previsione e classificazione sui campioni sconosciuti. Per l'analisi sono state applicate le stesse tecniche di pre-trattamento utilizzando il set di classi di riferimento adottato per eseguire l'analisi PCA. Pertanto la classificazione

PLS-DA è stata applicata per due diversi dati di training: i. data set impostato per singole particelle e ii. data set impostato per le particelle acquisite in massa (bulk).

Il data-set impostato per le singole particelle, è stato costruito su un nuovo campione composto da 17 particelle, provenienti dalla frazione di materiale sottoposto a separazione magnetica, e quindi è stata costruita una *immagine campione*. I risultati sono riportati in Figura 89 dove si riporta un'immagine predittiva dei campioni investigati, pertanto il modello PLS-DA ha permesso di realizzare una buona classificazione per tutti i campioni. Quindi attraverso i numeri e i colori, la PLS-DA ha permesso di classificare le particelle indagate.

Per esempio per il campione ICC ceramico, riportato in Figura 89a, i numeri corrispondono a: (1) frazione di metallo (ad esempio Ni + Au), (2) effetto di bordo e allumina e (3) silicio e tungsteno; mentre per il campione ICC plastico, mostrato in Figura 89b i numeri corrispondono a: (1) vetroresina (Si), (2) copertura verde (vernice campione) e (3) frazione in metallo (Ni + Au).

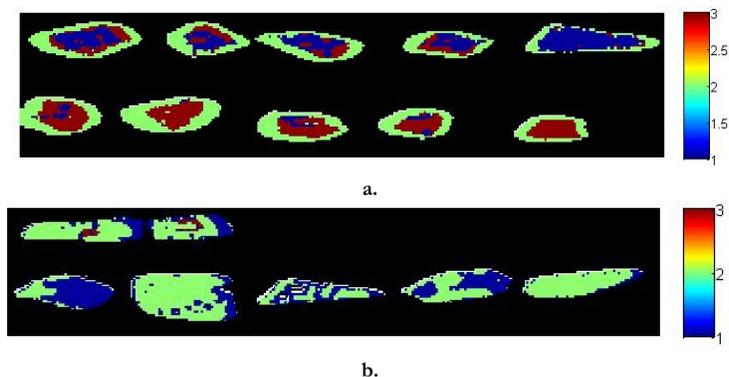
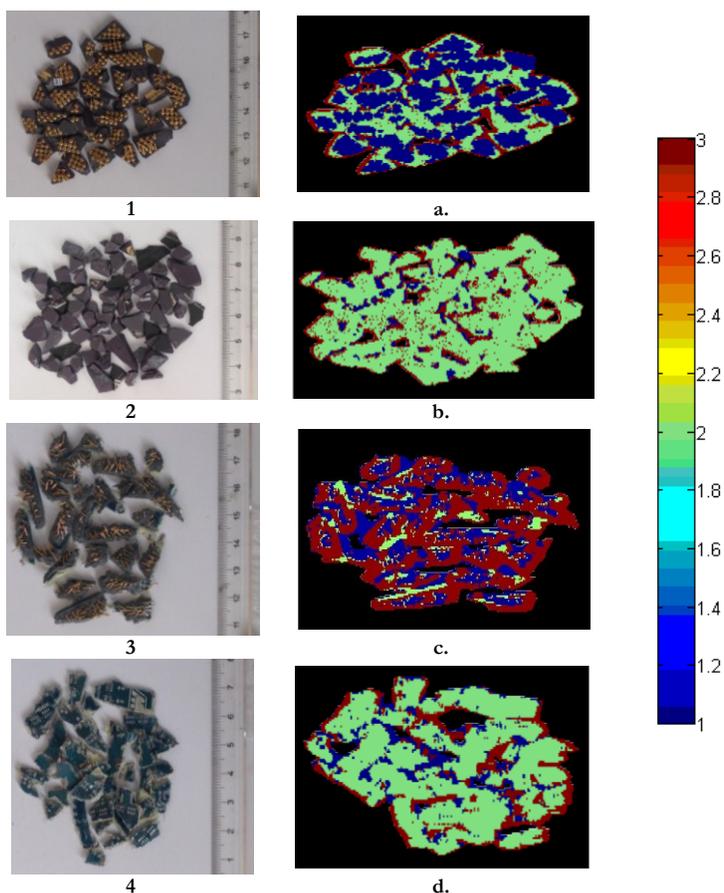


Figura 89 Immagine della previsione effettuata e classificazione PLS-DA riferita alle particelle investigate (a) ICC ceramico e (b) ICC plastico

Con il data-set impostato per le particelle acquisite in massa (bulk), partendo da nuovi campioni, è stata sviluppata una nuova caratterizzazione bulk, rispettivamente dei campioni ICC ceramico e ICC plastico, provenienti dalla separazione magnetica, e pertanto sono presenti entrambe le frazioni magnetica (Figura 90a,c) e non magnetica (Figura 90b,d).



**Figura 90** Immagine previsionale dei magnetico e non magnetico rispettivamente delle frazioni (a)(b) ICC ceramico e (c)(d) ICC plastico riferiti alla classificazione PLS-DA

La sensibilità e specificità del modello PLS-DA, costruito per le tre classi, sono riportate in Tabella 24. Per esempio l'immagine di predizione della classificazione PLS-DA per il campione ICC ceramico è costituita da: (1) frazione di metallo (ad esempio Ni + Au), (2) effetto bordo e allumina e (3) silicio e tungsteno; mentre per il campione ICC plastico l'immagine di predizione è costituita da: (1) vetroresina (Si), (2) copertura verde (vernice campione) e (3) metallo frazione (Ni + Au).

**Tabella 24 Sensibilità e specificità del modello PLS-DA costruito per le tre classi, sulla base di 120 lunghezze d'onda**

		Class 1	Class 2	Class 3
<b>Sensitivity</b>	<i>Calibration</i>	0.950	0.945	0.955
	<i>Cross Validation</i>	0.930	0.944	0.955
<b>Specificity</b>	<i>Calibration</i>	0.971	0.944	0.981
	<i>Cross Validation</i>	0.971	0.943	0.981

## 9.7 Fase di lisciviazione chimica

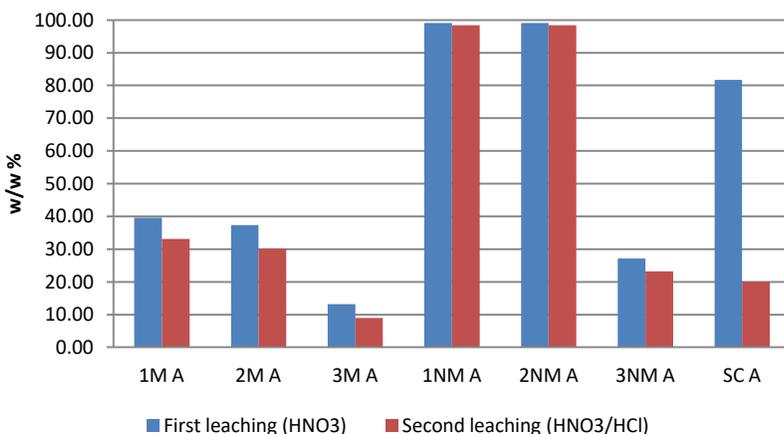
Il processo di lisciviazione è stato realizzato sui campioni provenienti dal processo di separazione magnetica per entrambi i campioni ICC ceramico e plastico, come mostrato in Tabella 25.

**Tabella 25 Residuo insolubile dopo la fase di lisciviazione chimica e calcinazione a 550 ° C calcolato sul peso iniziale**

Frazione di materiale	Massa (g)	Massa (%)	Residuo insolubile (%)
1M	3.15	15.57	33.15
1NM	17.08	84.43	98.36
Campione ricostruito	20.23	100.00	88.21
2M	4.14	17.89	30.11
2NM	19.00	82.11	98.37
Campione ricostruito	23.14	100.00	86.16
3M	3.03	46.62	9.00
3NM	3.47	53.38	23.24
Campione ricostruito	6.50	100.00	16.60
SCR2	0.51		20.06

*M=magnetico NM=non magnetico*

La percentuale del residuo insolubile per entrambi i campioni ICC risulta differente, pertanto per il campione ICC ceramico frazione magnetica ha una quantità insolubile residua di circa il 33%, mentre per la frazione ICC non magnetico si ha una quantità di residuo insolubile di circa 98%. Diversamente per il campione di ICC plastico, la percentuale di residuo insolubile della frazione magnetica è di circa il 9%, mentre la frazione non magnetico ha una quantità insolubile residua di circa il 23%. Nella Figura 91 viene riportata la percentuale in peso del residuo insolubile dopo la fase di lisciviazione chimica e calcinazione a 550 °C.

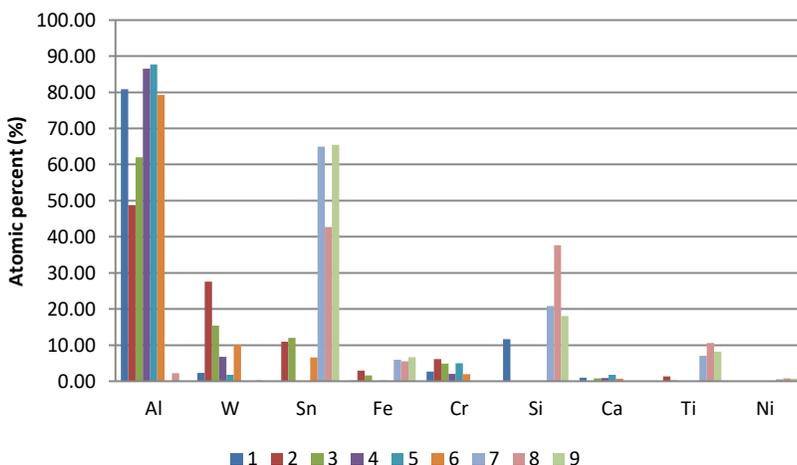


*M = magnetico, NM = non magnetico, SC = scarto*

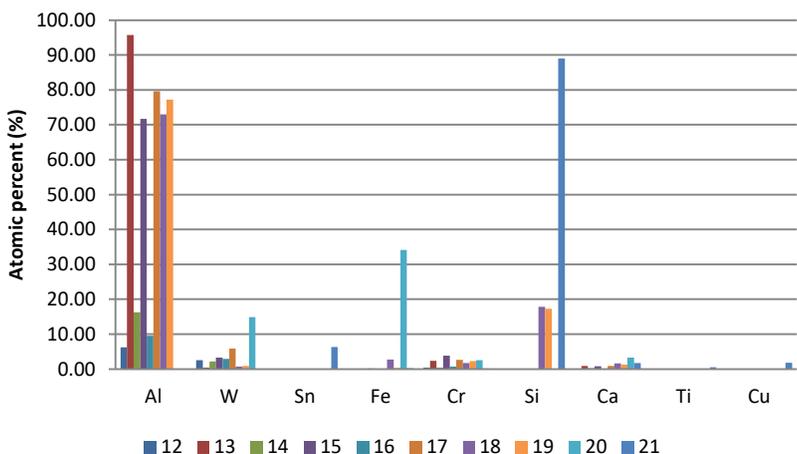
**Figura 91** Percentuale di residuo insolubile dopo lisciviazione chimica e calcinazione a 550 ° C, calcolato sul peso iniziale

Successivamente la frazione residua del campione proveniente dalla lisciviazione chimica è stato sottoposto ad una analisi semiquantitativa  $\mu$ XRF, il cui risultato è mostrato in Figura 92. È stata effettuata una analisi puntuale sul residuo del processo di lisciviazione (tre analisi per ogni campione), ottenendo un'analisi semi quantitativa per il campione ICC magnetico (Figura 92a) e campione ICC non magnetico Figura 92b.

Il residuo del campione magnetico ha una alta percentuale di alluminio, tungsteno, stagno, silicio e titanio. Mentre il campione non magnetico ha una alta percentuale di ferro, silicio e alluminio. Nell'Appendice C, viene riportata l'immagine del campione residuo analizzato e il grafico della percentuale atomica degli elementi individuati.



a.



b.

Figura 92 Analisi semi quantitativa dei residui: (a) i campione ICC magnetico, (b) campione ICC non magnetico

## 9.8 Analisi Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

In Figura 93 viene riportato il valore dell'Unità Metallica (UM) in peso delle frazioni di materiale analizzate dove si evidenzia una presenza prevalente di metalli preziosi nella frazione di materiale ICC magnetico.

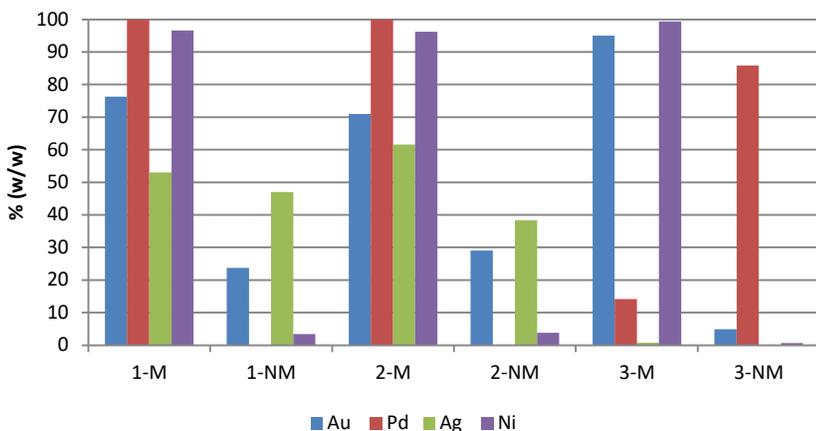


Figura 93 Percentuale di unità metallica (% UM) per il campione magnetico (M) e non magnetico (NM)

Inoltre, solo per il campione 3 (ICC plastico) non si trova la presenza dell'argento. Per la frazione ICC non magnetico, nello specifico per i campioni 1 e 2 si determina circa il 40% di argento e 20% di oro, mentre il campione 3 presenta una bassa percentuale di oro, circa il 5% e 80% palladio, molto probabilmente a causa della presenza dei Condensatori ceramici multistrato (MLCC) mostrati in Figura 94.

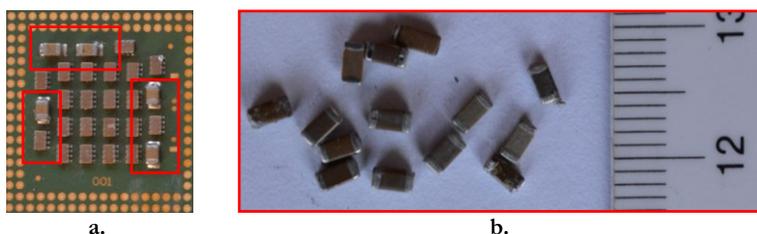
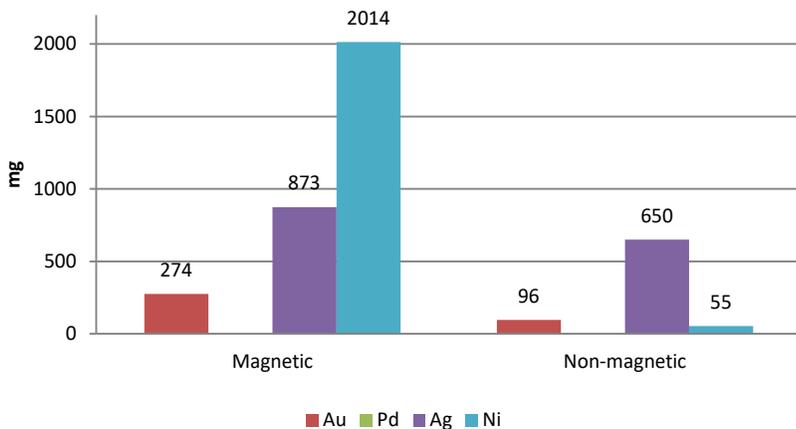


Figura 94 Sezione di una ICC plastico (a) con relativi condensatori MLCC e (b) dettaglio dei singoli componenti MLCC

Per la frazione di materiale che riguarda il campione *ricostruito*, in Figura 95 è mostrata la distribuzione di metalli presenti nella frazione magnetica e non magnetica.



**Figura 95 Bilancio del possibile recupero di metalli in mg, presenti nei campioni magnetico e non magnetico**

Si evidenzia come sia prevalente la presenza di oro (274 mg) e argento (873 mg) nel campione magnetico, mentre nel campione non magnetico viene rilevato una elevata frazione di argento (650 mg) che potrebbe essere recuperata. Pertanto è chiaro che l'argento (57% magnetico e 64% non magnetico) e l'oro (73% magnetica e il 25% non magnetico) sono presenti in entrambi i campioni investigati, anche se l'oro copre i piedini di collegamento dei processori e il loro interno è formato da nichel.

## 10 CARATTERIZZAZIONE SCHEDE DI IPHONE

### 10.1 Analisi $\mu$ XRF delle schede di iPhone

Le analisi sono state effettuate su 3 modelli di schede elettroniche di smartphone (nello specifico dei modelli iPhone 4, 4S e 5). Su ogni campione è stata effettuata una analisi  $\mu$ XRF di modo che fosse possibile individuare la distribuzione degli elementi maggiormente presenti, attraverso la mappatura completa del campione per entrambi i lati, pertanto nella Figura 96a viene mostrato a titolo esemplificativo il campione *iPhone 4*. In Figura 96a si riporta l'immagine di riferimento analizzata, lato A e B, e la relativa mappatura è mostrata in Figura 96b. Gli elementi individuati sono: rame, cromo, zinco, nichel, titanio, ferro, stagno, silicio e alluminio. Il calcio, evidenziato in blu, è presente in alcuni punti della scheda e rappresenta la base di appoggio del campione realizzato in plastica. Il silicio, evidenziato in giallo, è rappresentativo dei semi conduttori presenti, mentre viene eliminato definitivamente l'oro sui contatti che viene sostituito direttamente con il nichel.

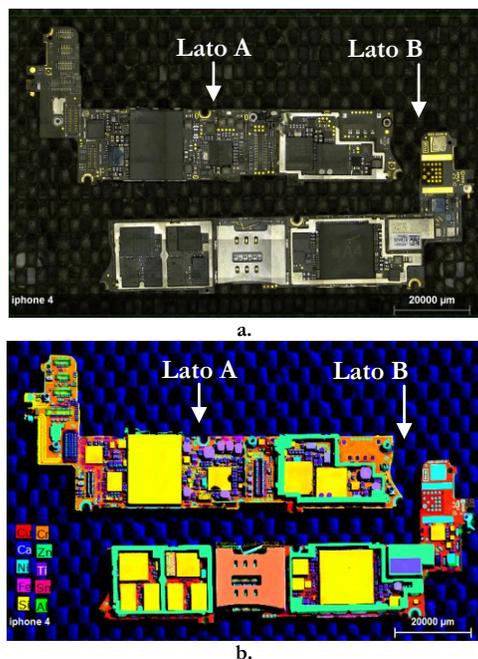


Figura 96 Campione investigato, (a) avanti e indietro, con il (b) risultato dell'analisi  $\mu$ XRF

È stata presa in considerazione come esempio, una zona della scheda, lato B, che viene mostrata in Figura 97a, che evidenzia singolarmente gli elementi presenti.

Nello specifico si evidenzia la presenza del rame, nickel silicio e titanio rispettivamente evidenziati in Figura 97b, c, d, e. Le immagini dei risultati di tutte le mappe effettuate vengono riportate nella Appendice D.

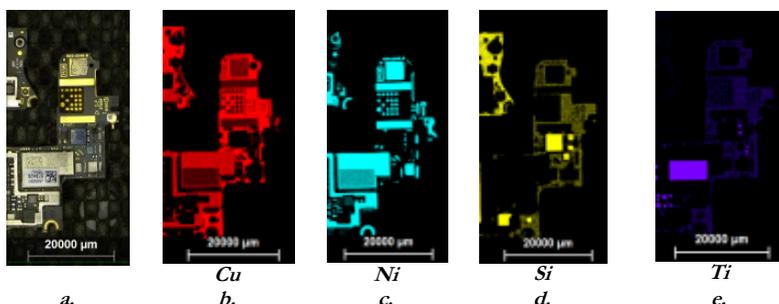


Figura 97 (a) Sezione di scheda con elementi: (b) rame, (c) nickel (d) silicio e (e) titanio

Per determinare la presenza degli elementi di ogni campione investigato e quindi dei tre modelli di schede elettroniche (iPhone 4, 4s e 5) è stato costruito un istogramma, mostrato in Figura 98, che evidenzia la percentuale atomica degli elementi presenti in ogni scheda.

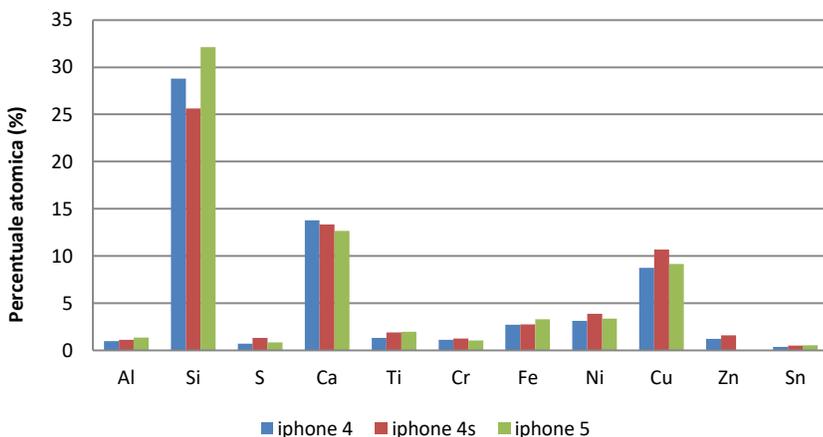


Figura 98 Confronto, in percentuale atomica, degli elementi presenti per ogni modello di scheda elettronica analizzata

Pertanto dal grafico si riesce a determinare la maggiore presenza del silicio, come anche evidenziato dalla fase di mappatura, che costituisce i semi conduttori; la superficie delle scheda non mostra la presenza degli elementi nocivi come il piombo che viene completamente sostituito dallo stagno per la realizzazione delle saldature. Non sembrano esserci grandi differenze percentuali tra i modelli investigati, tranne che per l'aumento di silicio, pari a circa il 10%, nel modello iPhone 5 rispetto al modello iPhone 4s.

Successivamente alla fase di mappatura della superficie del campione investigato, i campioni sono stati sottoposti a macinazione e ad analisi SEM e  $\mu$ XRF. È stata presa in considerazione la classe di dimensione pari a 1 mm per le tre tipologie di schede elettroniche: iPhone 4, iPhone 4S e iPhone 5, le cui immagini sono rispettivamente mostrate in Figura 102a, Figura 102b e Figura 102c.

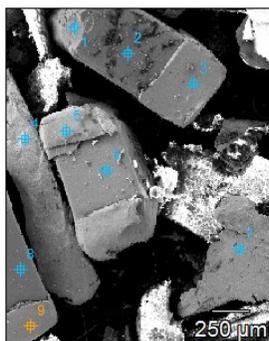


**Figura 99** Campione di schede macinate, classe granulometrica <1mm delle schede elettroniche: (a) iPhone 4, (b) iPhone 4S e (c) iPhone 5

## 10.2 Analisi SEM del campione macinato

L'analisi SEM ha permesso di estrapolare interessanti risultati, pertanto riportiamo alcune immagini relative alle analisi svolte, dove si evidenzia la presenza di oro, stagno e altri elementi che caratterizzano questi campioni.

Nella Figura 100a si mostra una zona del campione *iPhone 4S* in cui si individuano ad un ingrandimento di 250  $\mu$ m, alcuni condensatori MLCC ancora integri, caratterizzati da stagno (punto 3) e bario (punto 2), rispettivamente mostrati in Figura 100b e Figura 100c.



**a.**

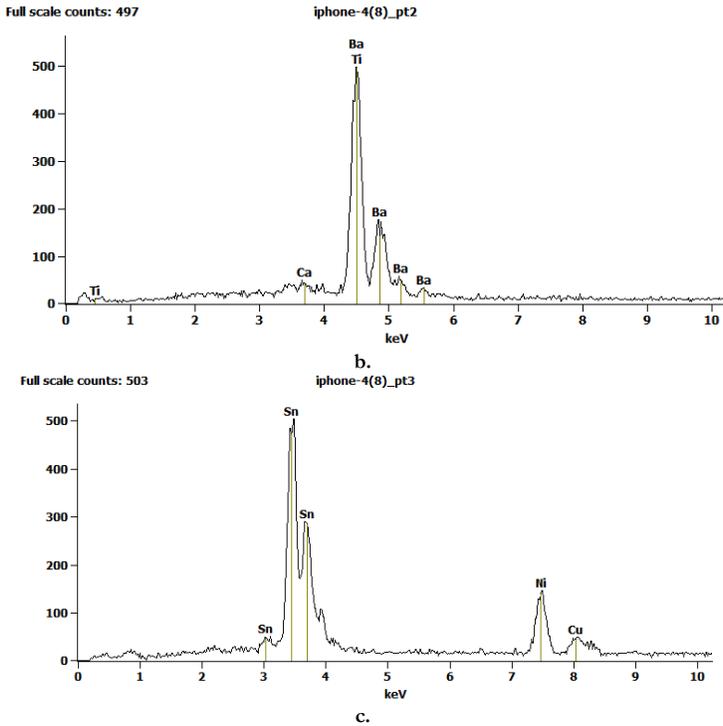


Figura 100 Zona del campione iPhone 4s, sottoposta ad analisi SEM, con particolare dei (a) condensatori MLCC presenti, e spettri di analisi (b) bario e (c) stagno

In Figura 101, viene riportato l'istogramma della percentuale atomica di tutti gli elementi individuati nel campione, da cui si evince la forte presenza di stagno, bario, nichel e titanio. Successivamente gli stessi campioni sono stati analizzati mediante mappatura  $\mu$ XRF.

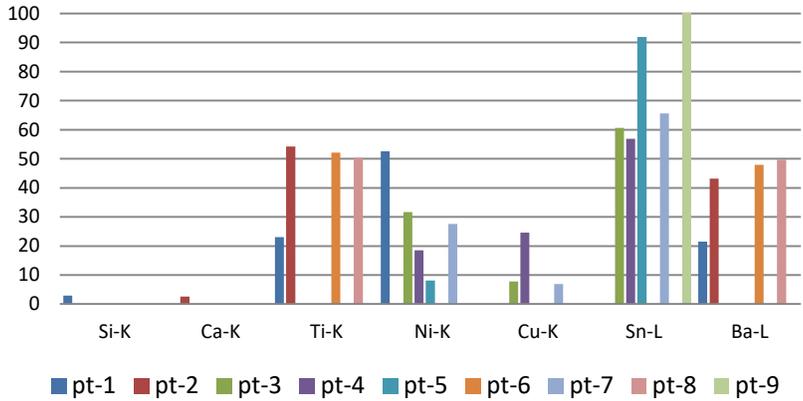


Figura 101 Percentuale atomica della zona investigate tramite SEM, del campione iPhone 4S

### 10.3 Analisi $\mu$ XRF del campione macinato

Si riporta il risultato della mappatura in cui si individuano i seguenti elementi: silicio, alluminio, rame, bario, ferro, nichel, titanio, calcio, stagno, zinco e manganese, come mostrato rispettivamente nella Figura 102a (iPhone 4), Figura 102b (iPhone 4S), Figura 102c (iPhone 5). Nell'Appendice D, sono riportate tutte le immagini e gli istogrammi riferiti alle analisi SEM e  $\mu$ XRF effettuate.

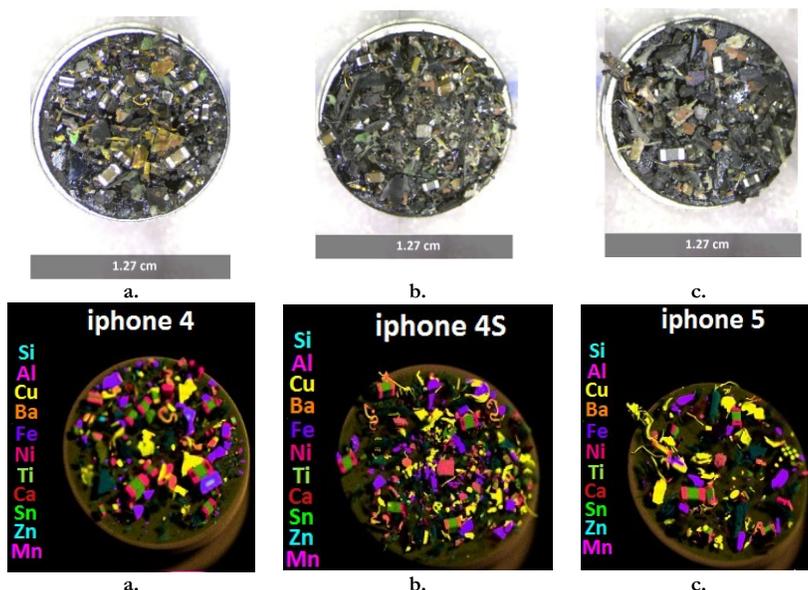


Figura 102 Analisi  $\mu$ XRF della classe granulometrica <1mm delle schede iPhone modelli (a) 4, (b) 4s e (c) 5

### 10.4 Analisi d'immagine iperspettrale - SWIR

L'analisi d'immagine iperspettrale, sviluppata nel campo di acquisizione SWIR (1000 – 2500 nm), evidenzia l'estrema eterogeneità del campione investigato. Pertanto in Figura 103a, si riporta una immagine rappresentativa del campione *iPhone 4*, in cui viene analizzato un condensatore MLCC. In Figura 103b si riporta l'immagine pittorica e la selezione di alcune ROI, utilizzate per evidenziare il segnale medio caratteristico del campione nella Figura 103c, differenziando il bordo costituito da calcio, nichel e altri elementi, mentre l'involucro è caratterizzato in prevalenza da rame.

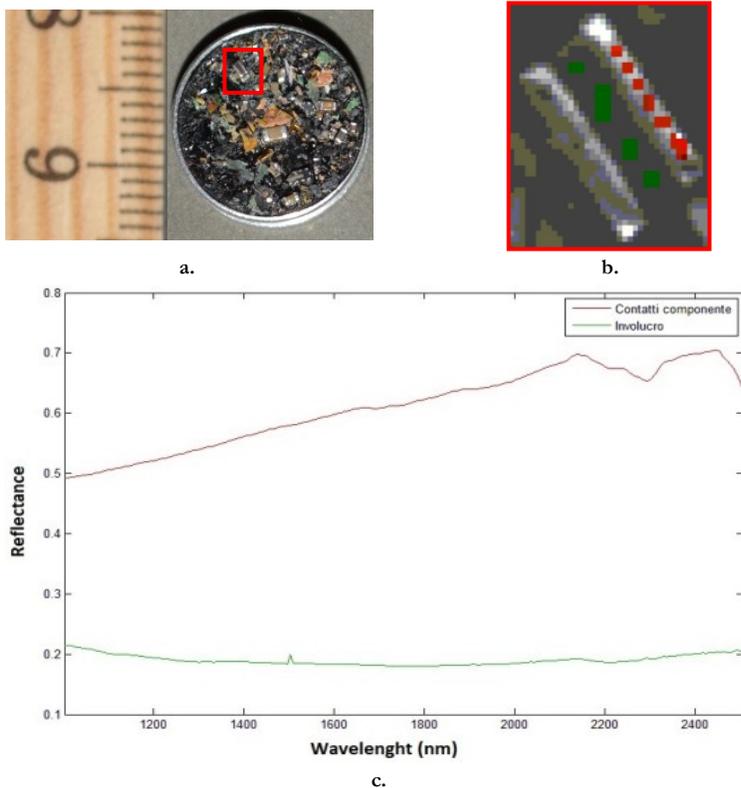


Figura 103 Campione (a) iPhone 4 e selezione di (b) ROI selezionate e (c) pettri acquisiti mediante SWIR (1000-2500 nm)

Successivamente è stata utilizzata un'analisi dei cluster (Cluster Analysis), non supervisionata, ai fini di individuare 6 firme spettrali presenti nel campione (Figura 103a); utilizzando la seguente combinazione di algoritmi: SNV e MC. Le classi individuate sono state correlate con l'analisi  $\mu$ XRF effettuata sui campioni iPhone 4, iPhone 4S e iPhone 45, mostrate rispettivamente in Figura 103a, b, c.

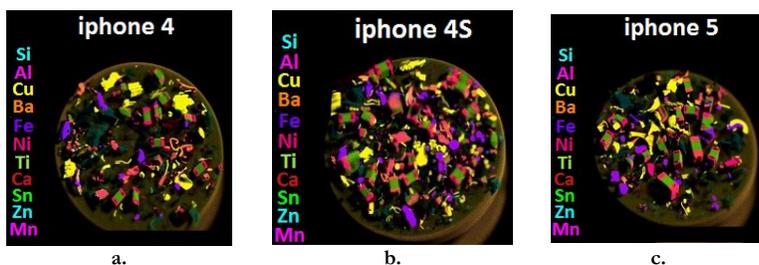


Figura 104 Analisi  $\mu$ XRF della classe granulometrica <1mm delle schede iPhone modelli (a) 4, (b) 4s e (c) 5

Tramite la correlazione delle analisi, sono state individuate 3 firme spettrali caratteristiche, rispettivamente: classe 1: rame, classe 6: manganese e classe 3: titanio, successivamente classificate mediante analisi PLS-DA, mostrata in Figura 103a e Figura 103b.

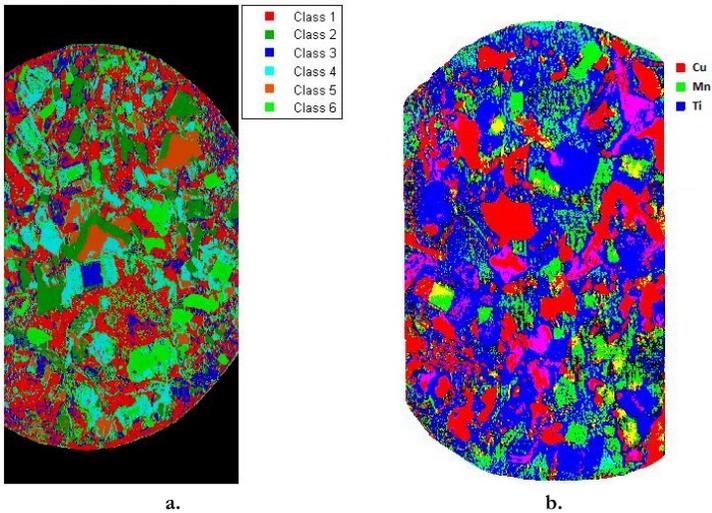
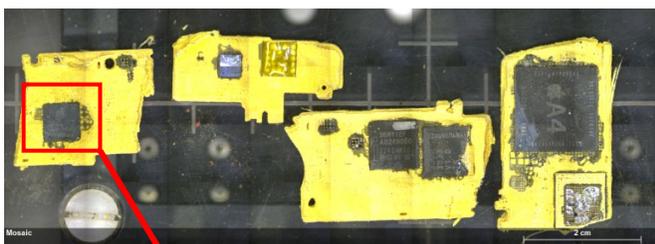


Figura 105 (a) Analisi dei cluster non supervisionata di 6 firme spettrali e classificazione PLS-DA con il (b) riconoscimento delle rispettive classi degli elementi seguenti: classe 1= rame, classe 6 = manganese e classe 3 = titanio

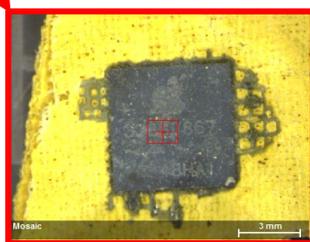
Dalla classificazione PLS-DA si evince come il sistema riesca a identificare facilmente il rame (classe 1), mentre per gli altri elementi, il rumore sviluppato dalla elevata riflettanza, crea dei disturbi nella classificazione, quindi si potrebbero adottare tecniche di illuminazione alternative che possono ridurre l'effetto del riflesso delle parti metalliche.

## 10.5 Lisciviazione chimica e analisi ICP-OES

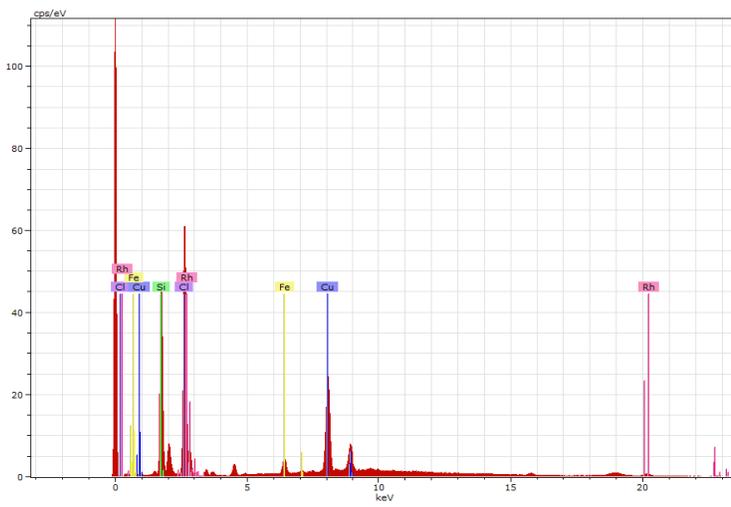
Gli stessi campioni analizzati in precedenza sono stati sottoposti a lisciviazione chimica. In Figura 106a viene mostrato il residuo sottoposto a calcinazione a 550 °C del campione *iPhone4*, che evidenzia alcuni componenti elettronici ancora presenti sulla superficie ( in Figura 106b); pertanto come mostrato nello spettro degli elementi in Figura 106c, ottenuto dall'analisi puntuale a fluorescenza, si evidenzia ancora la presenza di materiali interessanti come ad esempio il rame, che può ancora essere recuperato.



a.



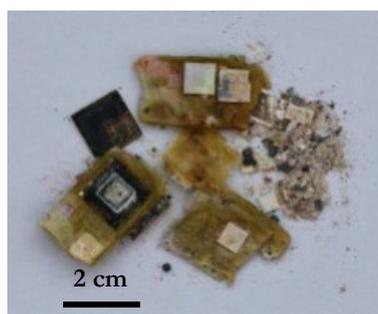
b.



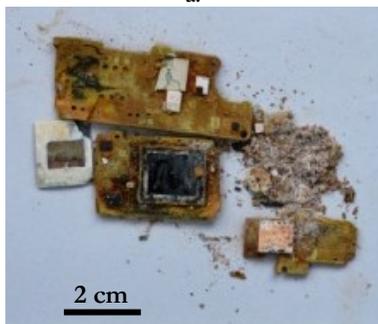
c.

**Figura 106** Campione proveniente dalla (a) lisciviazione chimica e sottoposto ad arrostimento e (b) ingrandimento di un componente ancora solidale alla scheda e (c) analisi  $\mu$ XRF puntuale degli elementi

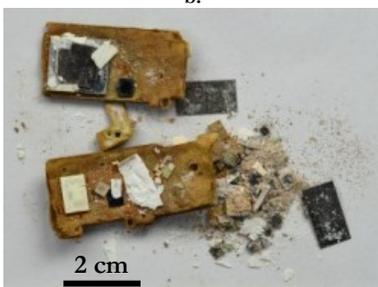
Successivamente il campione è stato sottoposto ad una seconda fase di lisciviazione, pertanto in Figura 107 si riportano le immagini rappresentative del residuo dei modelli *iPhone 4* (Figura 107a), *iPhone 4S* (Figura 107b) e *iPhone 5* (Figura 107c). Nell'Appendice D, vengono riportate alcune immagini della scheda sottoposta ad arrostimento; l'analisi degli elementi evidenzia la presenza di metalli come l'oro, il ferro e il rame ancora presenti nel campione.



a.



b.



c.

**Figura 107** Schede elettroniche sottoposte alla seconda fase di lisciviazione, per i modelli investigate: (a) iPhone 4 a, (b) iPhone 4S e (c) iPhone 5

La prima delle analisi effettuate in Figura 108, in cui si evidenzia la distribuzione in percentuale di elementi preziosi come oro e argento e un elemento fortemente nocivo come l'arsenico. Si evidenzia una forte presenza di argento nei campioni successivi al modello iPhone 4, mentre la quantità di oro nel modello iPhone 5 diminuisce di circa il 15% rispetto al modello iPhone 5, mentre l'arsenico è dell'ordine di circa 20 mg/kg (0.0016 %).

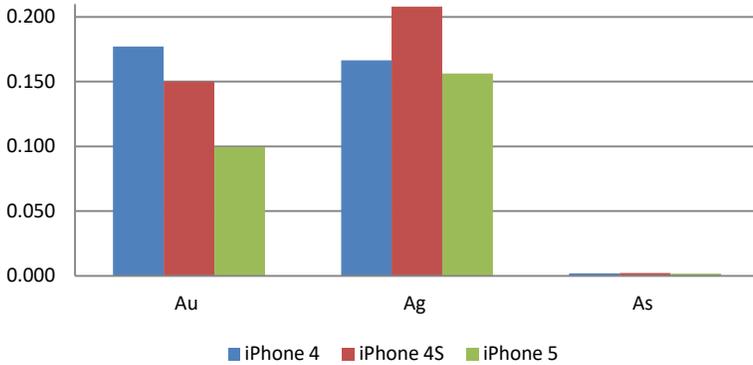


Figura 108 Analisi ICP-OES dei parametri oro, argento e arsenico, dei campioni di iPhone 4, iPhone 4S, e iPhone 5

Le successive analisi, la cui distribuzione percentuale è mostrata in Figura 109, evidenziano la forte presenza di rame, che nel campione iPhone 4 si attesta al 39.4%, valore che diminuisce nei campioni successivi, con rispettivamente il 35.7% per l'iPhone 4S e il 34.3% per l'iPhone 5. Mentre si nota come lo zinco, abbia l'andamento opposto, rispettivamente per iPhone 4 si con il 3.11%, valore che aumenta con i campioni successivi, con rispettivamente il 3.76% per l'iPhone 4S e il 4.96% per l'iPhone 5. Rispetto agli altri elementi, i valori di cromo e piombo sono notevolmente bassi, come anche la percentuale di alluminio presente. Si nota inoltre come lo zinco mantenga quasi la stessa percentuale di 4.5% per l'iPhone 4 e 5.5% per l'iPhone 4S, mentre per il campione iPhone 5 la percentuale è leggermente superiore e si attesta al 7.5%.

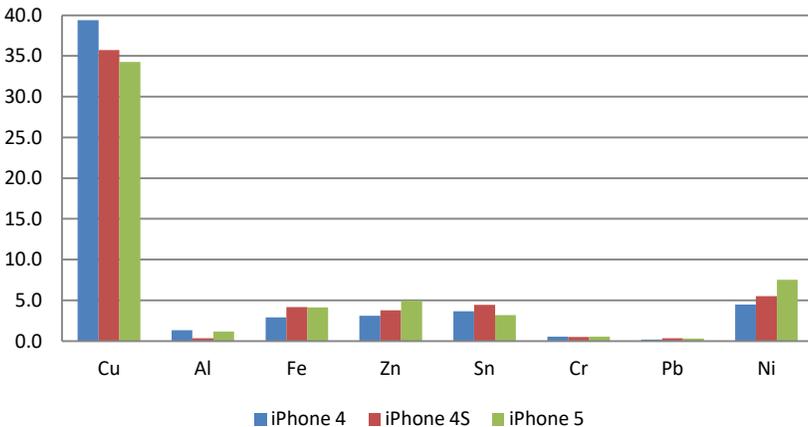


Figura 109 Analisi ICP-OES degli elementi come: rame (Cu), alluminio (Al), ferro (Fe), zinco (Zn), stagno (Sn), cromo (Cr), piombo (Pb) e nickel (Ni) dei campioni di iPhone 4, iPhone 4S, e iPhone 5

## 11 CONCLUSIONI E RACCOMANDAZIONI FINALI

Lo scopo del lavoro di ricerca è stato lo sviluppo di applicazioni per il recupero e il riciclo dei materiali, partendo da approcci classici di separazione e caratterizzazione fino all'utilizzo di strumenti innovativi per il riconoscimento e il monitoraggio dei materiali attraverso applicazioni di imaging iperspettrale.

Uno degli obiettivi della ricerca, è stato quello di utilizzare sistemi di acquisizione HyperSpectral Imaging (HSI) per ottenere informazioni utili per l'esplorazione dei dati, applicando metodi di analisi multivariata in modalità supervisionata; pertanto l'applicazione di un approccio ingegneristico trasversale ha permesso di sviluppare dei sistemi online per il recupero e il riciclo di scarti eterogenei, che possono trovare ampio spazio in future soluzioni di tipo industriale.

La prima parte di questo studio ha riguardato la caratterizzazione e la valorizzazione di uno scarto proveniente da un impianto di smistamento di rifiuti plastici indifferenziati urbani, dividendo il processo in fasi principali, come l'identificazione dei polimeri attraverso la classica spettroscopia FT-IR, il riconoscimento dei polimeri attraverso l'analisi HSI, lo sviluppo di un processo di separazione sperimentale e la certificazione del campione in Combustibile Solido Secondario (CSS) di qualità.

Il materiale sottoposto ad analisi è costituito per circa l'87% da imballaggi di plastica post-consumo come: polietilene tereftalato (PET), polipropilene (PP), polietilene (PE), cloruro di polivinile (PVC), acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), polistirolo (PS) e policarbonato (PC). Nell'impianto di trattamento, il materiale è sottoposto a differenti fasi di macinazione, separazione e altre azioni di cernita e smistamento, in cui viene anche applicato sistematicamente, un riconoscimento online del materiale, impiegando camere ad alta risoluzione che lavorano nel range del vicino infrarosso. La frazione di materiale non identificata dal sistema di riconoscimento di tipo Near-infrared (NIR), è inviata in vasche di sedimentazione, dove la frazione più leggera verrà raccolta e riciclata, mentre la frazione pesante (frazione sink) precipita sul fondo e viene inviata verso un impianto di incenerimento. Una soluzione interessante è stata quella di valorizzare questa *frazione sink*, trasformando questo materiale in un sottoprodotto, in accordo con la direttiva 2008/98/CE. Inoltre il seguente materiale, dovrà rispettare determinati parametri di qualità per essere classificato come un CSS, e dovrà rispondere a determinate caratteristiche, come una bassa produzione di diossine e una bassa emissione di acido cloridrico; quest'ultima caratteristica è legata alla presenza di polimeri in PVC.

Per raggiungere questi obiettivi, è stato quindi utilizzato un approccio di tipo analitico, basato sull'analisi HSI, per eseguire una caratterizzazione dei rifiuti plastici post-imballaggio, finalizzato all'identificazione dei polimeri plastici che costituiva il campione rappresentativo; l'applicazione di questa tecnica è particolarmente adatta ad applicazioni di tipo online, con la possibilità di valutare qualitativamente e quantitativamente la presenza dei diversi polimeri che costituiscono il rifiuto.

Per identificare la firma spettrale in base alle lunghezze d'onda del VIS-NIR (1000-1700 nm), è stata costruita una libreria ad hoc degli spettri di riferimento, da utilizzare per la caratterizzazione, la classificazione e il monitoraggio dei rifiuti plastici post-imballaggio finalizzato all'identificazione dei polimeri plastici che rappresentava il campione iniziale, quindi è stata utilizzata una combinazione di tre algoritmi per evidenziare le diverse firme spettrali dei polimeri, i tre algoritmi sono: 2nd derivate, Standard Normal Variate (SNV) and Mean Centering (MC).

I risultati della Principal Component Analysis (PCA), applicata agli spettri raccolti da ciascuna Region of Interest (ROI) selezionata di ciascun polimero, hanno mostrato una varianza catturata dai primi due PC, rispettivamente per PC1 del 50.04% e per il PC3 del 11.61% della varianza. L'applicazione del modello Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA), basata sulle stesse tecniche di pre-trattamento che sono state adottate per eseguire l'analisi PCA, ha portato alla discriminazione dei diversi polimeri, con la realizzazione di una buona classificazione di tutti i campioni investigati. I valori di tutti i campioni concorrono alla conferma dell'accuratezza del modello PLS-DA. In conclusione, il controllo di qualità con NIR-HSI conferma i risultati ottenuti dall'analisi FT-IR, che attestava il contenuto di PVC/cloro al 16.08%.

Terminata la fase di caratterizzazione e classificazione, il processo di separazione è stato sviluppato mediante un Reflux Classifier (RC) il quale, una volta modificato il suo layout originale, ha consentito la separazione del materiale. La frazione *sink* è stata in precedenza sottoposta a macinazione in modo da rendere il materiale più omogeneo, aumentando il grado di liberazione delle particelle che sono state sottoposte a separazione mediante RC.

Il risultato del processo di separazione sperimentale, ha portato all'ottenimento di tre sottoprodotti: i) frazione CSS (cioè fibre naturali, carta e PVC), ii) materiale leggero (vale a dire in particolare film poliolefinici) e iii) frazione *pesante* (vale a dire principalmente fiocchi di materie plastiche e metalli). Per trasformare questo materiale da rifiuto a risorsa, sono stati adottati i requisiti della norma tecnica UNI EN 15359, che permette la classificazione del materiale, come CSS di qualità. Inoltre tutte le prove di classificazione sono state eseguite secondo le norme DIN EN ISO/IEC 17025 - *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura*. In conclusione, possiamo affermare di aver raggiunto il primo degli obiettivi prefissati per mezzo dello sviluppo di specifiche logiche di riconoscimento e classificazione, basate su procedure chemiometriche, che sono state impiegate specificatamente per l'identificazione delle quantità di PVC presenti nel materiale investigato e per le diverse frazioni di materiale derivanti dalla separazione, che è stata effettuata attraverso l'utilizzo del separatore RC. In conclusione è possibile affermare che anche il secondo obiettivo prefissato è stato raggiunto, grazie ad una corretta separazione gravimetrica del materiale, che ha massimizzato il recupero del CSS, riducendo al minimo il rifiuto finale. Successive ricerche potranno essere implementate per stabilire le procedure fisico-meccaniche, finalizzate alla migliore gestione dei rifiuti prodotti, consentendo un aumento nel recupero del CSS, attraverso la riduzione dei materiali complessi ed aggregati da trattare e caratterizzare, mantenendo dei costi di gestione decisamente bassi.

La successiva parte del lavoro, ha visto l'approfondimento della ricerca e lo sviluppo di una metodologia innovativa per il recupero e il riciclo dei rifiuti elettronici a fine vita. I rifiuti elettronici hanno una composizione molto eterogenea, per cui alcuni elementi e componenti sono difficili da individuare e riconoscere, anche per via dello sviluppo sempre crescente di nuove tecnologie e la crescente miniaturizzazione dei componenti che vengono utilizzati. Al fine di migliorare il recupero di materie prime e aumentare il livello di tutela ambientale, una corretta caratterizzazione di questi rifiuti rappresenta il primo e necessario passo per il recupero di metalli preziosi e terre rare.

Nell'ambito della seguente ricerca, sono state applicate diverse tecniche di caratterizzazione, si è ricorso ad esempio all'ausilio di tecniche basate sull'analisi a Microscopia Elettronica a Scansione con Microanalisi (SEM), nuove applicazioni di analisi micro Fluorescenza a Raggi X ( $\mu$ XRF) e tecniche di imaging iperspettrale. Il primo campione sottoposto a investigazione è costituito dalle schede elettroniche a fine vita, che costituiscono la base di tutti i rifiuti elettronici. Anche se rappresenta solo il 3% del peso totale del prodotto, la scheda è costantemente presente in tutti i dispositivi elettronici, e la sua struttura è complessa in proporzione all'utilizzo che il dispositivo avrà una volta in commercio. Questi rifiuti sono costituiti da diversi prodotti nocivi che variano in funzione dell'anno di produzione, e cosa più importante è rappresentata dalla tipologia e varietà dei componenti che completano queste schede; basti pensare alla diversa concentrazione di bromo, e quindi di ritardanti di fiamma, utilizzati in funzione della tecnologia che dovrà essere installata sulla scheda. In un'ottica di diminuzione dei trattamenti fisici e chimici, e in una visione globale di recupero e riciclo dei materiali, si andrebbe a diminuire notevolmente lo sfruttamento delle risorse energetiche impiegate nei processi.

Seguendo questa strategia, il campione rappresentativo è stato analizzato per eseguire una completa identificazione e caratterizzazione degli elementi presenti nello scarto, come per esempio la distribuzione del rame e del bromo. Infatti, come anche evidenziato da studi di Jianzhi et al. [105], si dimostra come i Printed Circuit Boards (PCB) sono principalmente caratterizzati da una elevata percentuale di bromo (proveniente dall'uso di ritardanti di fiamma come FR2 o FR4) e silicio. La caratterizzazione preliminare delle particelle, ci permette di realizzare nella fase di separazione del materiale, un campione omogeneo di materiale che sia ricco di metalli economicamente vantaggiosi (come il rame), eliminando gli inquinanti presenti che se trattati nel modo opportuno potranno essere recuperati in un secondo momento.

Tra i metalli presenti, si ha una notevole presenza di piombo, che insieme allo stagno e all'arsenico rappresenta un elemento fortemente inquinante. Il recupero dello stagno è una pratica facilmente attuabile grazie all'applicazione di tecniche di separazione fisica di tipo centrifugo. In un'ottica di sviluppo sostenibile ambientale anche il minimo recupero di rame, stagno e altri metalli economicamente vantaggiosi, aumenta la percentuale dei materiali inviati a recupero e riciclo senza depauperare le risorse naturali. L'applicazione di analisi a micro fluorescenza e l'uso di analisi d'immagini iperspettrali, ha permesso l'identificazione, attraverso mappe e analisi dei dati acquisiti, delle particelle che possono essere indirizzate al recupero destinando il restante materiale allo smaltimento diretto. Inoltre come anche

descritto da Veit, H.M. et al. [106] dopo aver omogeneizzato il campione, attraverso le tecniche sopra descritte, i materiali potranno essere inviati a processi di trattamento fisici per il recupero di rame ed altri metalli, mediante una separazione a corona elettrostatica. Tutte le prove sono state eseguite in riferimento a scarti di PCB selezionati manualmente. L'utilizzo dell'analisi  $\mu$ XRF ha dimostrato che l'approccio presentato, risulta sensibile e preciso per la determinazione degli elementi presenti, evidenziando come la presenza dei ritardanti di fiamma bromurati sia effettivamente presente e costante su tutti i campioni e allo stesso tempo mostra ed individua la distribuzione dei metalli presenti. L'analisi SWIR, ha mostrato una buona identificazione di materiali plastici e fibre di vetro che caratterizzano questi scarti, con una buona capacità di identificare la presenza di rame. I risultati riportati in termini d'immagini previsionali, mediante l'applicazione del modello PLS-DA, ha consentito una buona classificazione dei campioni utilizzati inizialmente per il set-up. I parametri di sensibilità e specificità mostrano come il modello PLS-DA sia particolarmente adatto per eseguire la discriminazione delle particelle, consentendo l'identificazione di tutti i differenti scarti che costituiscono il PCB. L'analisi  $\mu$ XRF ha permesso di identificare velocemente gli elementi presenti e quindi correlare da subito i risultati ottenuti dall'analisi ShortWave Infrared (SWIR). Dalla classificazione PLS-DA si evidenzia come il sistema riesca a identificare facilmente il rame, mentre per gli altri elementi, il rumore sviluppato dalla elevata riflettanza, crea dei disturbi nella classificazione, quindi si potrebbero adottare tecniche di illuminazione alternative che possono ridurre l'effetto del riflesso delle parti metalliche, come l'uso di lampade ultraviolette. Possiamo quindi affermare che, una volta rimossi i componenti elettronici presenti sulle schede, queste possono essere macinate ed è possibile riconoscere il materiale presente al suo interno, così da poterlo omogeneizzare in funzione dei metalli presenti e dei relativi inquinanti che devono essere inviati a smaltimento e non a recupero. Si permette quindi un'omogeneizzazione del campione trattato così da poterlo controllare con modalità in linea per il controllo di qualità della separazione che si sceglie di applicare. Come ultima considerazione, sarebbe interessante verificare se, la frazione di materiale povera di metalli, possa essere impiegata per la realizzazione di pannelli fonoassorbenti, oppure vista l'elevata concentrazione di ritardanti di fiamma, la possibilità di realizzare dei pannelli che possono essere classificati come ignifughi.

Dopo questa prima caratterizzazione, è stato approfondito lo studio dei microprocessori, uno dei componenti più interessanti delle schede elettroniche, definiti anche ICC. Lo studio ha lo scopo di sviluppare tecniche innovative per la caratterizzazione e il recupero dei metalli preziosi provenienti dai microprocessori a fine vita. Le analisi SEM,  $\mu$ XRF e HSI sono state applicate al fine di istituire una strategia di elaborazione con l'ausilio di sistemi ottici, per il recupero di materie prime critiche; questi componenti elettronici sono estremamente interessanti da analizzare in quanto, oltre a costituire il vero centro di calcolo del dispositivo, racchiudono una vera miniera di metalli preziosi. Per esempio i microprocessori di tipo ceramico, ormai completamente sostituiti da componenti di tipo plastico, possono essere assimilati a un minerale grezzo, e proprio in quest'ottica potranno essere implementate tecniche di recupero di questi componenti a fine vita. I componenti ceramici a differenza dei plastici, sono ricchi di oro e argento, mentre i

plastici, per diminuire i costi di produzione, sono ricchi di nichel, plastica, vetroresina e qualche residuo di oro, risultando quindi più difficili da trattare per via delle sue caratteristiche intrinseche.

L'utilizzo dell'analisi iperspettrale VIS-NIR, non distruttiva e non invasiva, ha permesso l'individuazione e il riconoscimento di alcuni metalli che costituiscono questo rifiuto, con i rispettivi dati di acquisizione, elaborati tramite analisi PCA, consentendo una buona classificazione dei campioni; a tal fine è stata adottata la seguente combinazione di algoritmi: Standard Normal Variate (SNV), Detrend e Mean Centering (MC). Più nel dettaglio, per l'analisi dei dati sono stati sviluppati due modelli di classificazione, uno per riconoscere i materiali ceramici e uno per i materiali plastici. Anche in questo caso lo studio ha mostrato la possibilità di monitorare in modo continuo il materiale trattato, con il fine di omogeneizzare selettivamente frazioni di materiale in modo da rendere più efficiente il processo di recupero chimico di metalli preziosi.

Lo sviluppo di azioni specializzate di recupero, in grado di omogeneizzare il materiale da trattare sia fisicamente e sia chimicamente, grazie ad un controllo continuo dei processi di trattamento, costituisce un importante passo in avanti per il recupero e il trattamento online dei rifiuti elettronici e dei relativi componenti. Lo studio mostra la possibilità di sviluppare un monitoraggio online del materiale trattato, per omogeneizzare selettivamente alcune porzioni in modo da rendere più efficiente il processo di recupero chimico di metalli preziosi. Il recupero e riciclo dei circuiti integrati (ICC) è un'interessante possibilità per ridurre il loro impatto sull'ambiente e con risvolti anche sociali, per via delle emissioni di CO<sub>2</sub> e sostanze nocive prodotte dal loro trattamento, con il vantaggio di poter recuperare metalli preziosi e terre rare che rappresentano una vera risorsa per l'economia del territorio. Quindi l'applicazione di tecniche e strategie innovative ed ecologiche potrà apportare un miglioramento globale all'ambiente e alla salute umana. Un passaggio chiave è la caratterizzazione di questi scarti, al termine del loro ciclo di vita, per la concreta e corretta individuazione e valorizzazione delle materie prime presenti. In questa prospettiva lo sviluppo di strategie online per il riconoscimento dei rifiuti elettronici, rappresenta una possibile prospettiva di miglioramento del controllo di qualità del materiale trattato, oppure lo sviluppo di un monitoraggio in continuo presente durante le diverse fasi di lavorazione dello scarto, rappresentando un vantaggio competitivo e strategico per la valorizzazione degli scarti che si vogliono recuperare; inoltre l'uso di questi metodi risulta efficiente, affidabile con bassi costi di utilizzo. Uno degli scopi di questo studio è quello di esplorare e classificare un flusso di ICC attraverso l'utilizzo di sensori ottici in grado di riconoscere le particelle con la maggiore presenza di metalli preziosi. Il metodo di riconoscimento e classificazione sviluppato, si basa sull'uso di dispositivi di rilevazione mediante tecniche di imaging iperspettrale (HSI), che operano nel visibile e nel vicino infrarosso (VIS-NIR) con lunghezze d'onda di 400-1000nm. In accordo con la letteratura, possiamo affermare che i circuiti stampati (PCB) sono una risorsa importante, di cui per circa 23.027,49 grammi di componenti elettronici si possono recuperare 7,95 g di oro e 2,38 g di palladio [107]. La combinazione delle diverse tecniche ha consentito il raggiungimento di diversi obiettivi, che sono:

- Sviluppare i sistemi di riconoscimento online con l'applicazione di strategie basate sul sistema VIS-NIR, così da trattare specificatamente i materiali che sono stati pre-concentrati, così da efficientare il trattamento a cui dovranno essere sottoposti successivamente per il recupero di metalli preziosi.
- Monitorare e migliorare il controllo di qualità delle materie prime secondarie recuperate.
- La possibile identificazione di zone di materie prime economicamente vantaggiose così da essere recuperate mediante una specifica lisciviazione.

L'ultima fase della ricerca ha visto lo studio e la caratterizzazione di un materiale/scarto, che ancora non viene intercettato in grandi quantità negli impianti di smaltimento, in quanto viste le nuove tecnologie utilizzate e il costo del dispositivo, questi scarti vengono riutati in altri dispositivi, ovviamente se ancora mantengono le loro proprietà e funzioni.

Quindi in questo studio, non sono stati considerati degli oramai obsoleti telefoni cellulari che erano molto diffusi fino a circa sette anni fa, i quali sono già di fatto entrati nel sistema di recupero e riciclo, ma si è deciso di investigare un materiale/scarto che è ancora poco presente, derivante dai dispositivi smartphone di nuova generazione largamente diffusi e che hanno una durata effettivamente maggiore rispetto ai vecchi modelli, anche grazie alla possibilità di aggiornamento dei software che ritarda di gran lunga il loro fine vita.

Inoltre in questo caso non sono stati presi in considerazione lo schermo, la batteria o l'involucro che compone il dispositivo, ma ci si è concentrati esclusivamente sulla scheda elettronica che attualmente dovrebbe contenere i materiali più facilmente ed economicamente recuperabili. In vista della crescente difficoltà di intercettare i rifiuti di piccole dimensioni, come telefoni cellulari e piccoli elettrodomestici, si è deciso di investigare e sottoporre a caratterizzazione alcuni modelli più recenti di iPhone e più precisamente i modelli iPhone 4, iPhone 4S e iPhone 5, che a breve rappresenteranno una nuova categoria di rifiuti e quindi una risorsa per l'economia circolare. Da subito si denota l'estrema miniaturizzazione dei componenti elettronici che sono di difficile riconoscimento, e la scheda stessa risulta essere decisamente fragile in confronto a quelle oramai obsolete.

Per ogni modello si disponeva di due campioni che sono stati analizzati separatamente. Pertanto una parte dei campioni è stata interamente sottoposta a lisciviazione chimica e analisi ICP-OES, mostrando una diminuzione della percentuale di oro considerevole dal passaggio dell'iPhone 4 al modello iPhone5. La seconda serie di campioni è stata successivamente sottoposta a macinazione e analizzata tramite SEM,  $\mu$ XRF e analisi d'immagine iperspettrale. Dalla prima analisi ICP-OES si evidenzia una distribuzione in percentuale di elementi preziosi come oro, argento e un elemento fortemente nocivo come l'arsenico. Inoltre si è evidenziata una forte presenza di argento nei campioni successivi al modello iPhone 4, mentre la quantità di oro nel modello iPhone 5 diminuisce di circa il 15% rispetto al modello iPhone 4. Invece l'arsenico è dell'ordine di circa 20 mg/kg (0.0016 %). Le successive analisi, evidenziano la forte presenza di rame, che nel campione iPhone 4 si attesta al 39.4%, valore che diminuisce nei campioni successivi, con rispettivamente il 35.7% per l'iPhone 4S e il 34.3% per l'iPhone 5. Mentre si nota come lo zinco, abbia un andamento opposto, rispettivamente per iPhone 4 con il

3.11%, valore che aumenta con i campioni successivi, con rispettivamente il 3.76% per l'iPhone 4S e il 4.96% per l'iPhone 5.

È stata in seguito sviluppata un'analisi d'immagine iperspettrale, nel campo di acquisizione SWIR (1000 – 2500 nm), che ha evidenziato l'estrema eterogeneità del campione investigato. È stata quindi sviluppata una Cluster Analysis, non supervisionata, ai fini di individuare sei firme spettrali presenti nel campione; utilizzando la seguente combinazione di algoritmi: SNV e MC. Le classi individuate sono state correlate con l'analisi  $\mu$ XRF effettuata sui campioni iPhone 4, iPhone 4S e iPhone 5; tramite questa correlazione, sono state individuate tre firme spettrali caratteristiche, rispettivamente: classe 1: rame, classe 6: manganese e classe 3: titanio, successivamente classificate mediante analisi PLS-DA. Dalla classificazione PLS-DA si evince come il sistema abbia identificato facilmente il rame (classe 1), mentre per gli altri elementi, il rumore sviluppato dall'elevata riflettanza, ha sviluppato dei disturbi nella classificazione, i quali che possono essere attenuati adottando tecniche di illuminazione alternative per diminuire l'effetto del riflesso delle parti metalliche.

Le principali strategie per lo sviluppo sostenibile sono rappresentate dal corretto sviluppo dei prodotti commercializzati e successivamente dalla corretta gestione dei dispositivi a fine vita e quindi della gestione del ciclo dei rifiuti. Per il raggiungimento degli obiettivi prefissati dalla Comunità Europea, è di fondamentale importanza il crescente impegno della società.

Abbiamo osservato come sia possibile passare da un rifiuto a una risorsa, attraverso il recupero di energia da uno scarto, trasformandolo in un combustibile solido secondario, e quindi recuperare sia materia che energia da un processo che non utilizzi materie prime costose e contribuisca all'abbattimento delle emissioni di CO<sub>2</sub>. Le possibilità è quindi quella di considerare i rifiuti per l'industria come una risorsa, rendendoli un vantaggio competitivo, e non più solo un costo che costituisce un peso ulteriore sia per l'impresa che per la società civile.

Trasformare i rifiuti in risorsa, entro il 2020, è uno degli obiettivi principali della Comunità Europea, come evidenziato anche nella tabella di marcia, denominata *Flagship initiative under the Europe 2020 Strategy* [108], che conduce verso un'Europa efficiente nell'impiego delle risorse; questa tabella evidenzia l'importanza e la necessità di un corretto riciclaggio dei rifiuti, con il raggiungimento di elevati standard di qualità del materiale in uscita dal processo di trasformazione, eliminando completamente il conferimento in discarica dei materiali, limitando il recupero di energia da scarti di materiale che non possono essere altrimenti riciclati e cercando di fermare definitivamente le spedizioni illegali di rifiuti. Se gli obiettivi prefissati di riduzione e recupero degli scarti, saranno raggiunti entro il 2020, e nello specifico sarà rispettata la *direttive discariche*, allora saranno abbattute circa 62 milioni di tonnellate di emissioni di CO<sub>2</sub> equivalente, fermo restando che il modo migliore di ridurre la produzione dei rifiuti resta in primo luogo l'attività di prevenzione. Purtroppo i nostri attuali sistemi di prevenzione e di consumo non favoriscono nessuna attività di prevenzione, il miglioramento della gerarchia dei rifiuti richiede uno sforzo comune e condiviso di prevenzione tra tutti gli attori, come i: consumatori, produttori, decisori politici, autorità locali, impianti di trattamento dei rifiuti. È importante osservare come la prevenzione e la corretta selezione dei rifiuti,

realizzata da parte degli abitanti dei vari paesi, possa rendere efficiente ed efficace il corretto riciclo da parte dei rispettivi Comuni di appartenenza.

Risulta ancora difficile l'intercettazione dei dispositivi elettronici a fine vita, la loro raccolta e il loro trattamento, solo nel 2014 in Italia sono stati generati circa 17,6 kg per abitante (pari a 1 milione e 77 mila tonnellate) di apparecchi tecnologici dismessi o giunti a conclusione del ciclo di vita, di cui circa il 70% giace nelle cantine delle abitazioni, negli uffici, nelle aziende o viene gettato indiscriminatamente, smaltito in maniera indifferenziata o viene spedito illegalmente verso paesi Extraeuropei. Al momento nel nostro Paese il recupero dei RAEE ha raggiunto i 4,1 kg pro capite, e con la Commissione Europea, l'Italia si è a raggiungere l'obiettivo dei 7,5 kg pro capite entro il 2016, obiettivo che risulterà difficile da raggiungere, comportando una probabile procedura di infrazione da parte della Commissione Europea.

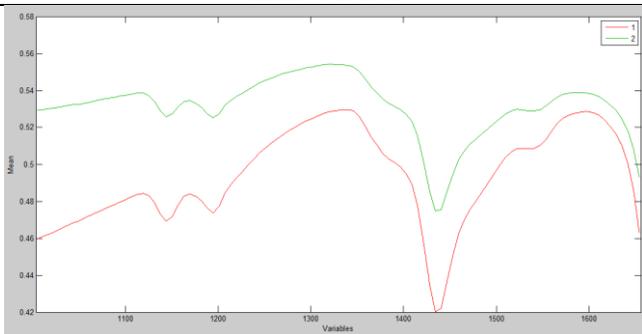
La produzione di questi rifiuti, comporta un impatto indiretto sia sull'ambiente e sia sull'economia, infatti, tutto il materiale che non viene riciclato e valorizzato, costituisce un'immediata perdita di materie prime, con i relativi impatti ambientali sull'intera filiera di produzione, trasporto e consumo del prodotto stesso. Inoltre l'impatto ambientale che si ha sull'intero ciclo di vita del prodotto è notevolmente più ampio di quelli che si producono nelle sole fasi di gestione del rifiuto. Direttamente o indirettamente, una corretta gestione degli scarti, incide significativamente sulla nostra salute e su quella dell'intero ecosistema, contribuendo ai possibili cambiamenti climatici, derivanti da un'eccessiva produzione di gas metano, una contaminazione delle acque di falda, un indebolimento delle caratteristiche nutritive dei terreni con l'ulteriore contaminazione della fauna. Quindi aumentare l'efficienza nell'utilizzo delle risorse, oltre a costituire un miglioramento delle prestazioni ambientali, rappresenta la chiave di volta che può garantire la crescita e l'occupazione in Europa; trasformando il problema della corretta gestione dei rifiuti e la corretta valorizzazione degli scarti, in un'opportunità economica che porterà inevitabilmente al miglioramento delle attività produttive, con la possibilità di ridurre i costi di produzione, aumentando la loro competitività su un mercato globale sempre in crescita.

# Appendice A – Analisi PCA e PLS-DA particelle schede

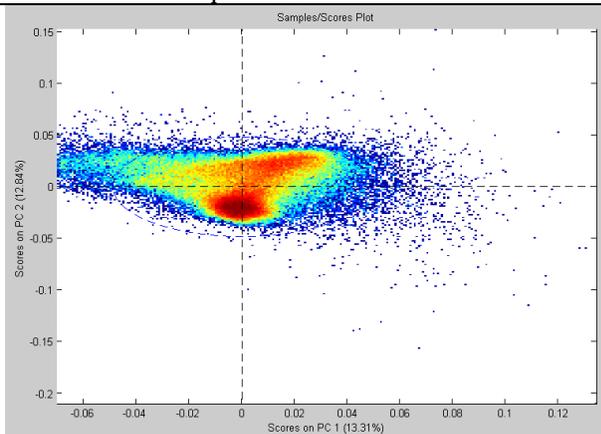
## Appendice A1 - Campione 1\_sx\_1



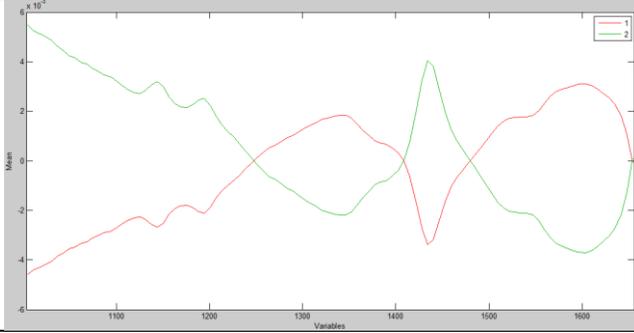
Grezzo con classi



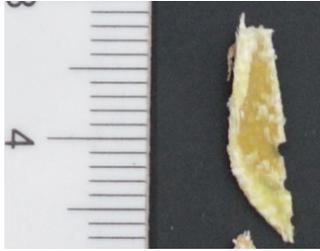
Preprocessato: GLSW - MC



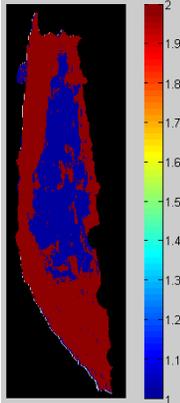
### Classi preprocessato



### Particella da classificare, campione 3\_dx\_3



### PLSDA: Most Probable



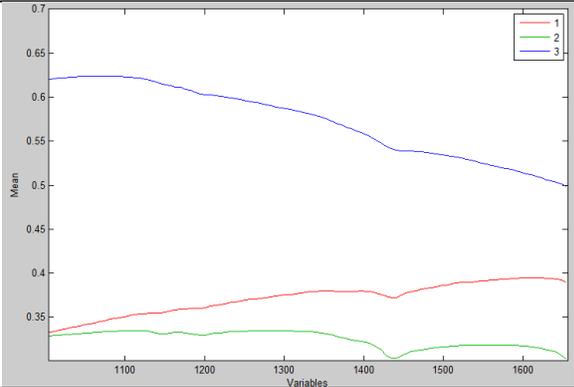
**Appendice A2 - Sensitivity and specificity for the PLS-DA model built for the different PCB frame samples, based on 131 wavelengths.**

Campione 1_sx_1			
		Class 1	Class 2
Sensitivity	<i>Calibration</i>	0.953	0.980
Specificity	<i>Cross Validation</i>	0.980	0.953
Sensitivity	<i>Calibration</i>	0.946	0.981
Specificity	<i>Cross Validation</i>	0.981	0.946

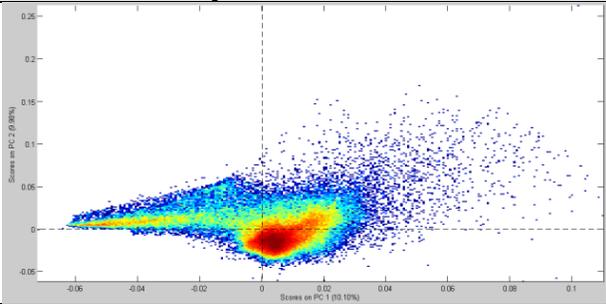
**Appendice A3 - Campione 2\_sx\_2**

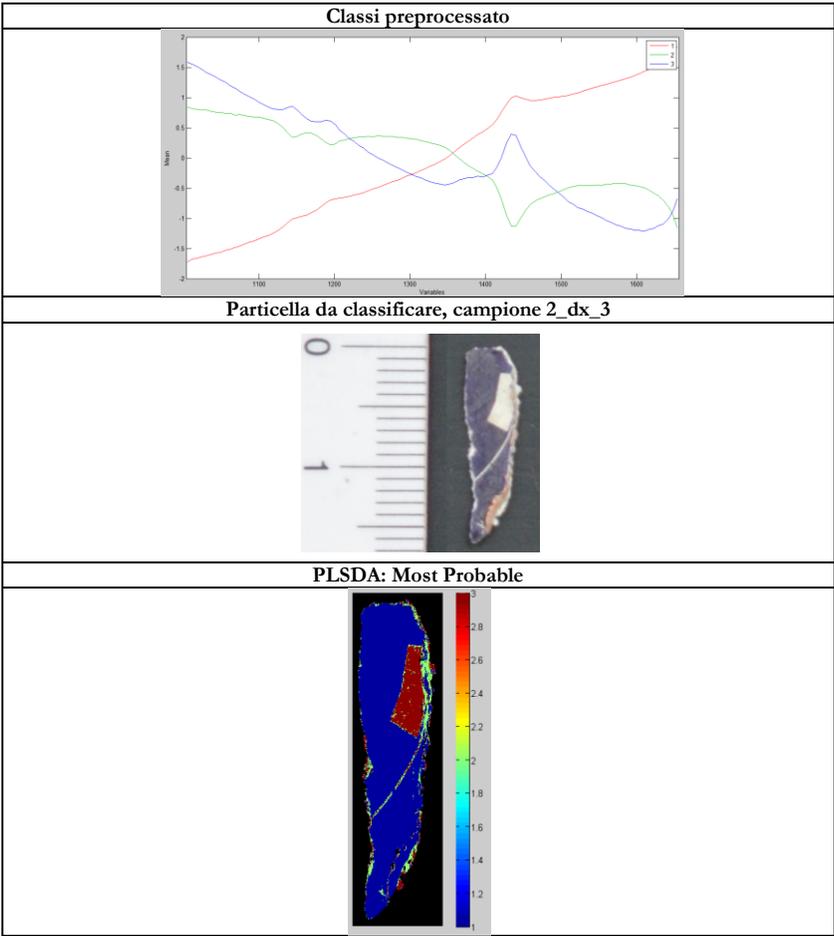


**Grezzo con classi**



**Preprocessato: SNV - MC**





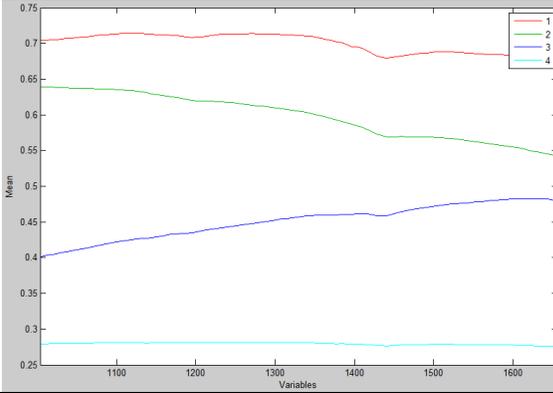
**Appendice A4 - Sensitivity and specificity for the PLS-DA model built for the different PCB frame samples, based on 131 wavelengths.**

		campione 2_dx_3		
		Class 1	Class 2	Class 3
<b>Sensitivity</b>	<i>Calibration</i>	1.000	0.948	0.996
<b>Specificity</b>	<i>Cross Validation</i>	1.000	0.992	0.992
<b>Sensitivity</b>	<i>Calibration</i>	1.000	0.969	0.994
<b>Specificity</b>	<i>Cross Validation</i>	1.000	0.962	0.988

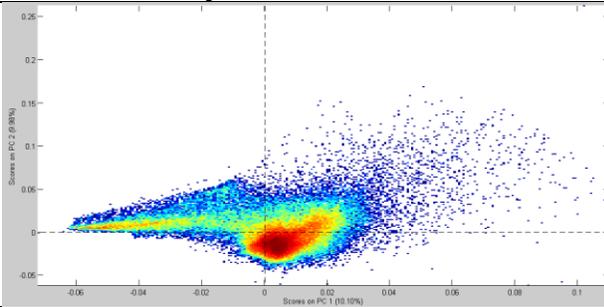
## Appendice A5 - Campione 3\_sx\_1

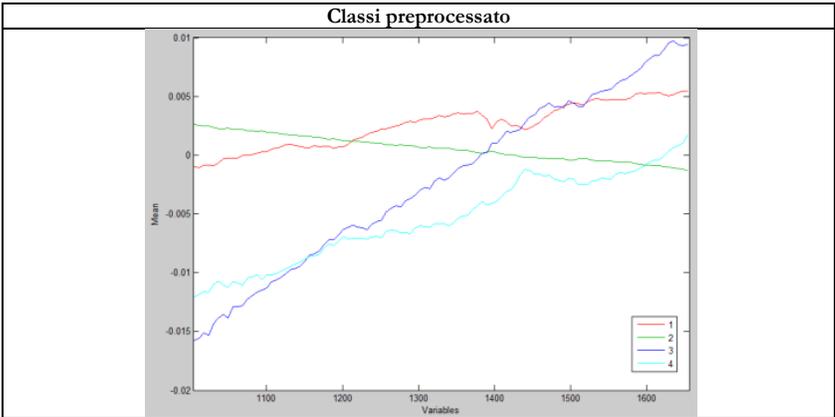


### Grezzo con classi

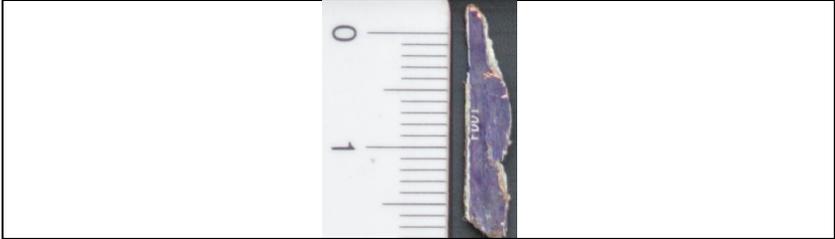


### Preprocessato: GLSW - MC

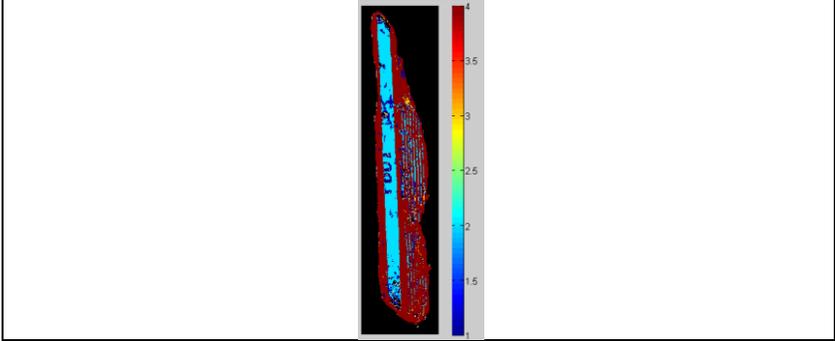




**Particella da classificare, campione 2\_dx\_1**



**PLSDA: Most Probable**



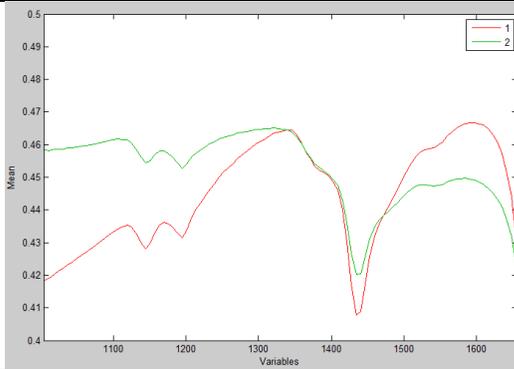
**Appendice A6 - Sensitivity and specificity for the PLS-DA model built for the different PCB frame samples, based on 131 wavelengths.**

<b>Campione 3_sx_1</b>					
		<b>Class 1</b>	<b>Class 2</b>	<b>Class 3</b>	<b>Class 3</b>
<b>Sensitivity</b>	<i>Calibration</i>	0.997	0.929	1.000	1.000
<b>Specificity</b>	<i>Cross Validation</i>	0.998	0.927	1.000	1.000
<b>Sensitivity</b>	<i>Calibration</i>	0.944	0.904	0.993	0.972
<b>Specificity</b>	<i>Cross Validation</i>	0.942	0.586	0.887	0.971

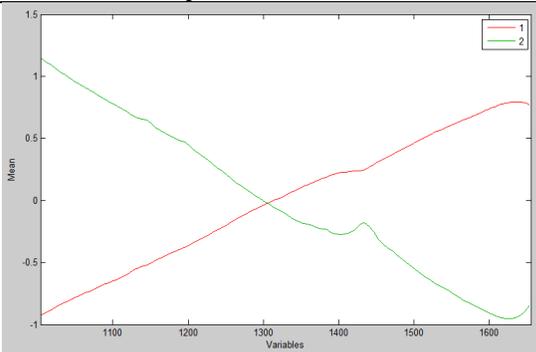
## Appendice A7 - Campione 2\_dx\_4



### Grezzo con classi



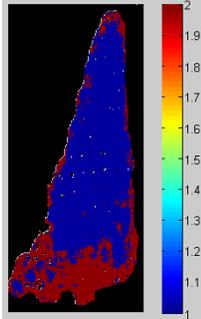
### Preprocessato: SNV - MC



Particella da classificare, campione 3\_sx\_1



PLSDA: Most Probable

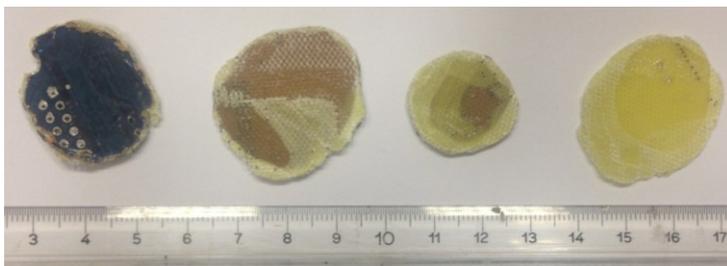


**Appendice A8 - Sensitivity and specificity for the PLS-DA model built for the different PCB frame samples, based on 131 wavelengths**

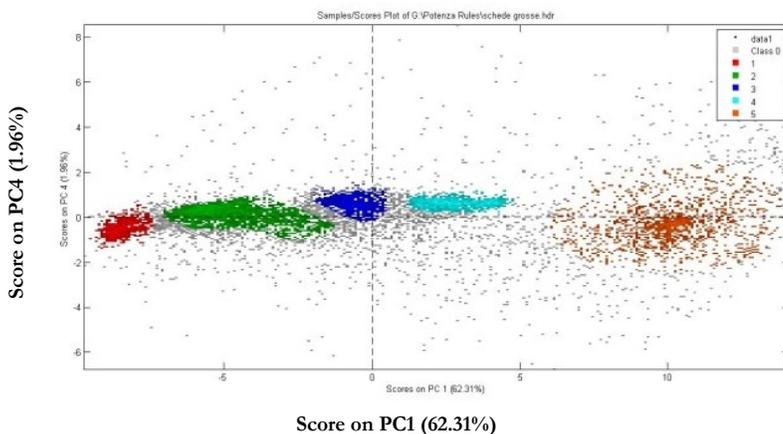
		Campione 2_4dx	
		Class 1	Class 2
Sensitivity	<i>Calibration</i>	1.000	1.000
Specificity	<i>Cross Validation</i>	1.000	1.000
Sensitivity	<i>Calibration</i>	1.000	1.000
Specificity	<i>Cross Validation</i>	1.000	1.000

### Appendice A9 - Terza prova di classificazione

Seguendo il metodo utilizzato nelle precedenti analisi, è stata sviluppata un nuovo addestramento e un terza classificazione PLS-DA, su campioni PCB di dimensioni maggiori, nello specifico è stata considerata la classe granulometrica <6-4mm. Per la fase di addestramento sono stati utilizzati i campioni mostrati in figura A1, i quali sottoposti ad analisi PCA (PC1=62.31% e PC4= 1.96%) hanno portato all'individuazione di 5 classi le quali comprendono anche elementi sovrapposti, pertanto sono considerate principali e rilevanti le classi 1) Si, 4) Br, 5), mostrati in Figura A2. Sono stati utilizzati i seguenti algoritmi per il preprocessamenti e la fase di classificazione PLS-DA: SNV e MC.

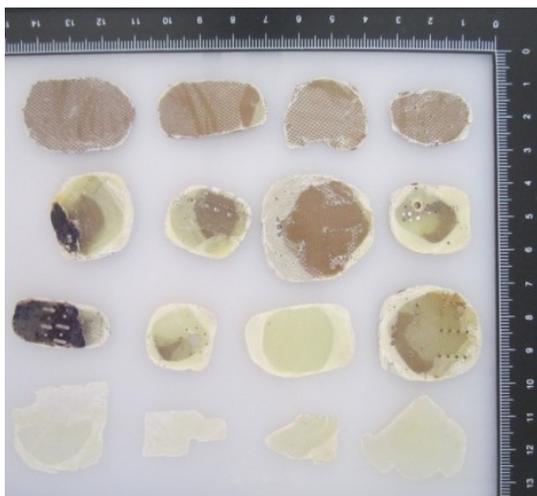


### Appendice A10 - campioni utilizzati per l'addestramento di dimensioni <6-4mm

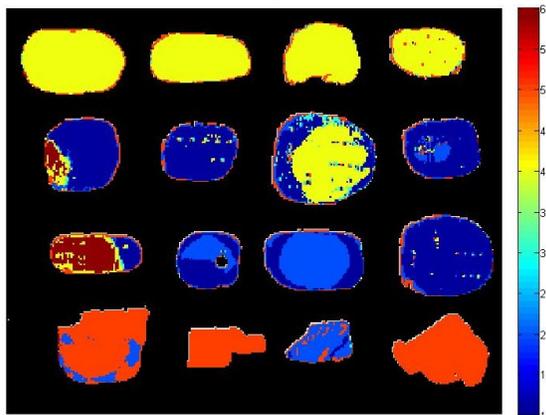


### Appendice A11 - Analisi PCA dei campioni sottoposti ad addestramento della classe granulometrica <6-4mm, utilizzando gli algoritmi di pre-processamento: SNV e MC, PC1=62.31% vs PC4= 1.96%,

Pertanto si riporta l'immagine dei campioni sottoposti ad analisi (Figura A3a) e la rispettiva immagine di predizione (Figura A3b), dove si evidenzia come il modello applicato riesca a fornire un risultato soddisfacente, evidenziando la presenza di rame, bromo e silicio.



a.



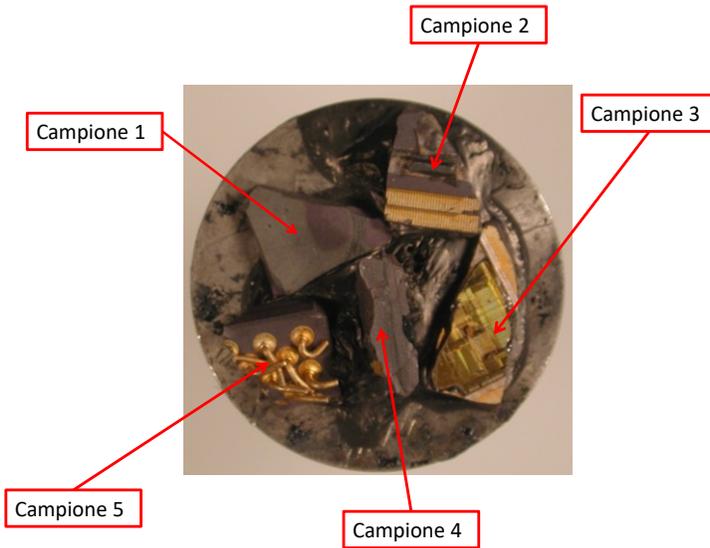
b.

Appendice A12 - (a) Campioni sottoposti a classificazione e relative e (b) immagine di predizione, rispettivamente con le classi 1) Si, 4) Br, 5) Cu. Mentre le altre classi sono una sovrapposizione di elementi

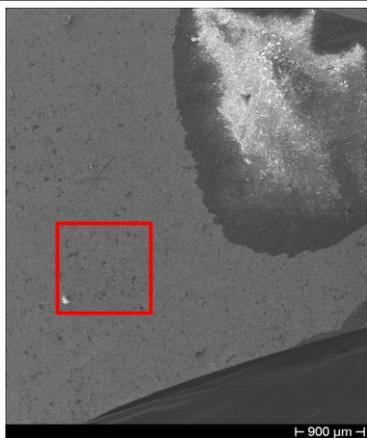
## Appendice B – Immagini e spettri analisi SEM e $\mu$ XRF

Nella seguente Appendice, vengono riportate le immagini dei campioni rappresentativi analizzati mediante analisi SEM, con il rispettivo ingrandimento delle zone investigate e il relativo spettro degli elementi.

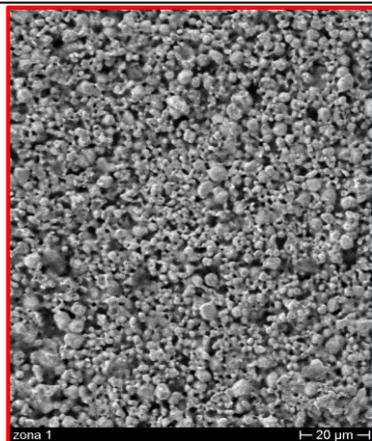
### Appendice B1.1 - ICC ceramico



## Appendice B1.2 - Campione 1



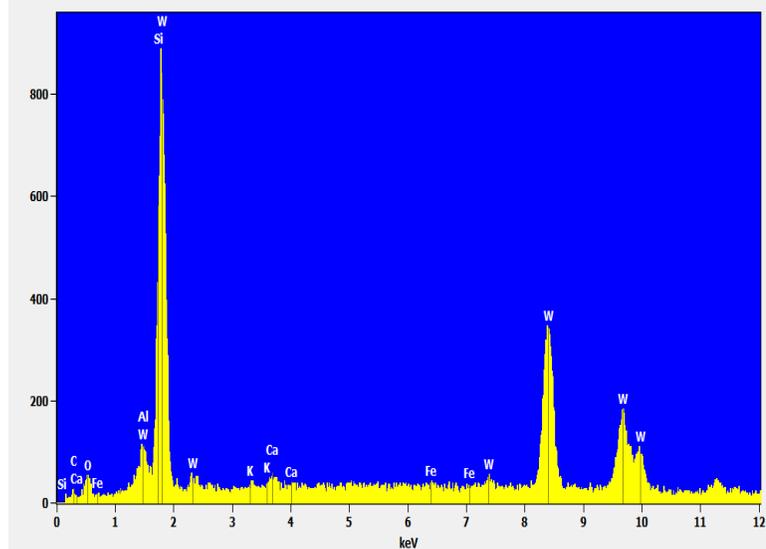
a.



b.

Full scale counts: 889

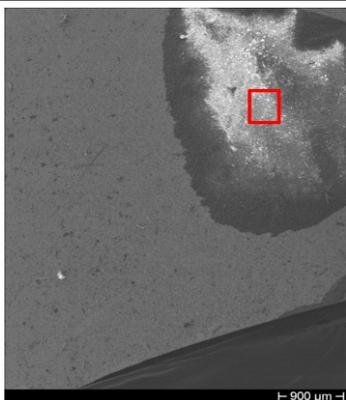
Base(1).pt1



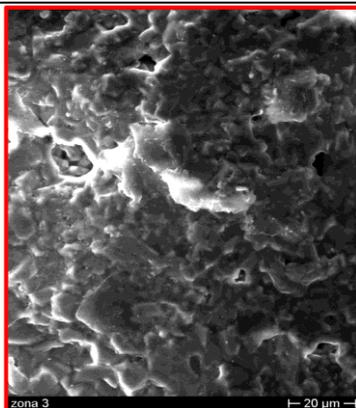
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

### Appendice B1.3 - Campione 1



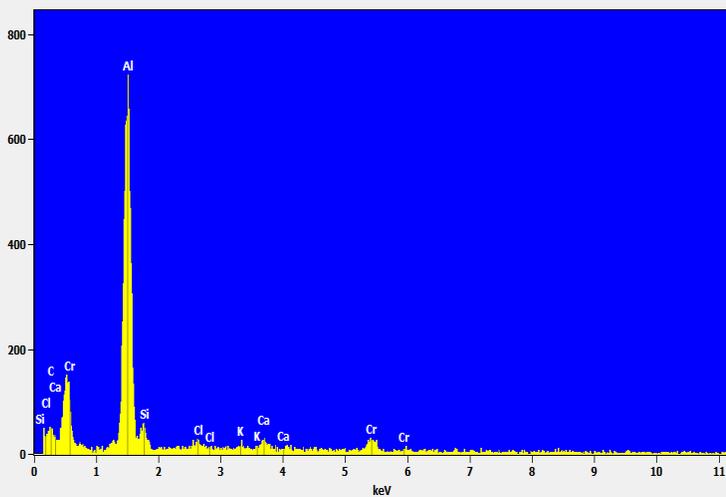
a.



b.

Full scale counts: 724

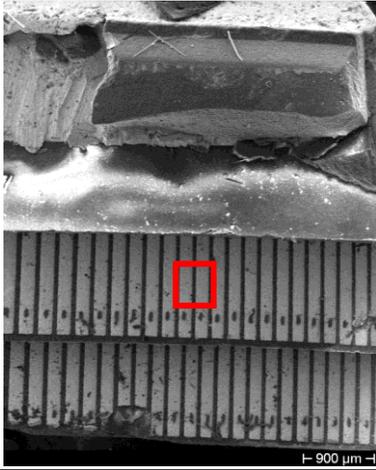
Base(1)\_pt3



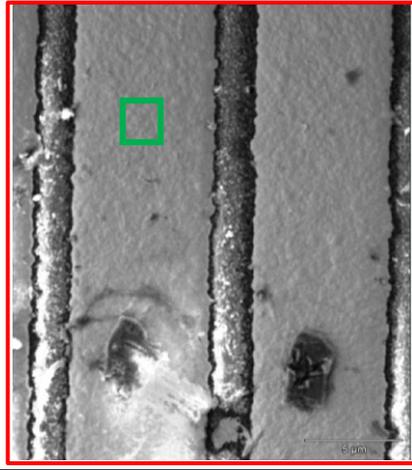
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

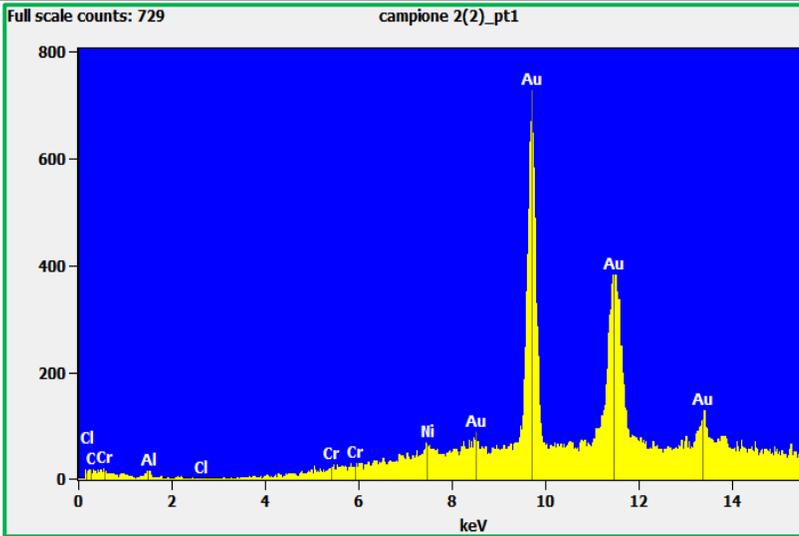
## Appendice B1.4 - Campione 2



a.



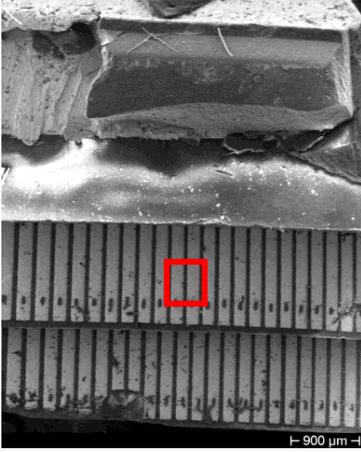
b.



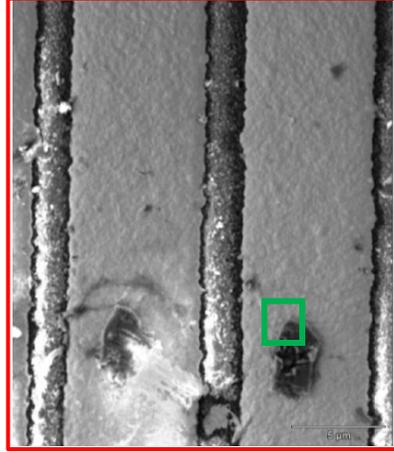
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B1.5 - Campione 2



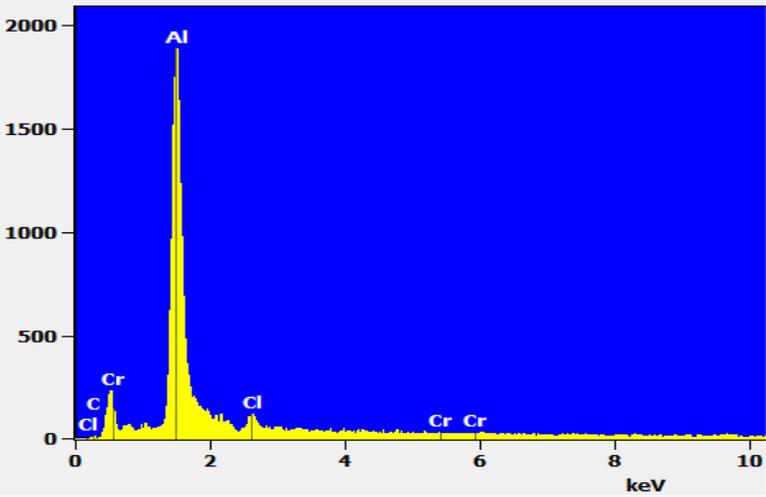
a.



b.

Full scale counts: 1892

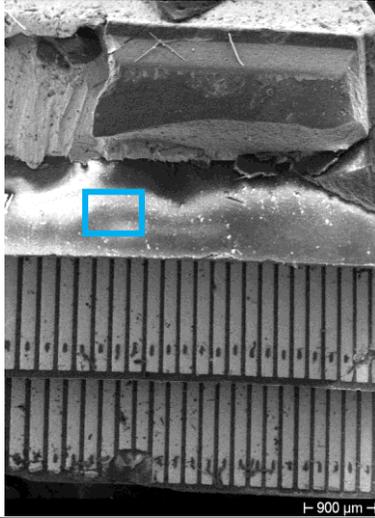
campione 2(2)\_pt3



c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

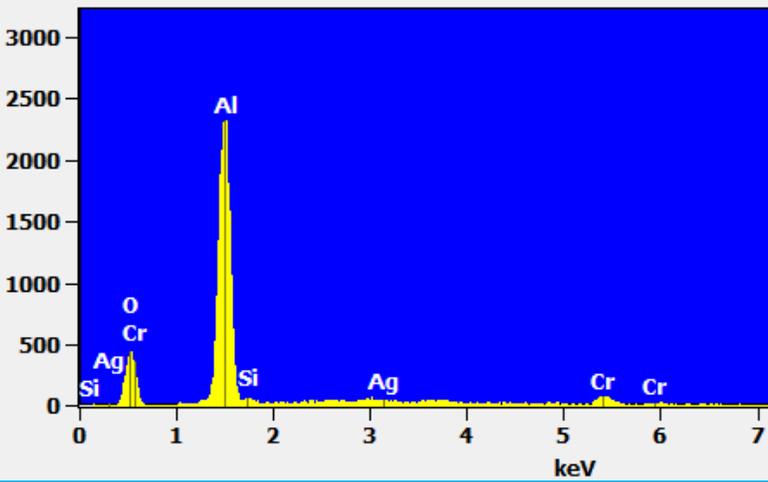
Appendice B1.6 - Campione 2



a.

Full scale counts: 2326

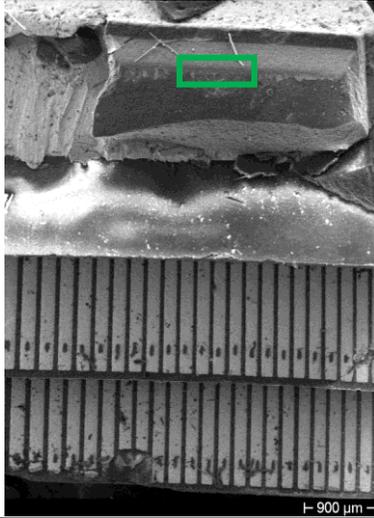
campione 2(3)



b.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

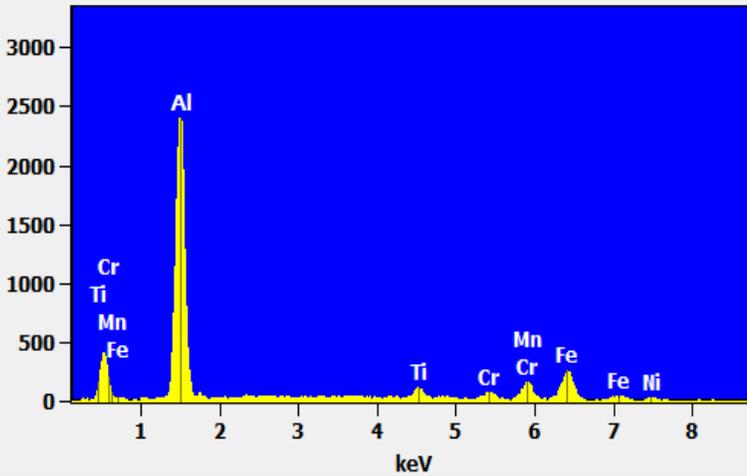
## Appendice B1.7 - Campione 2



a.

Full scale counts: 2412

campione 2(5)



b.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B1.8 - Campione 3



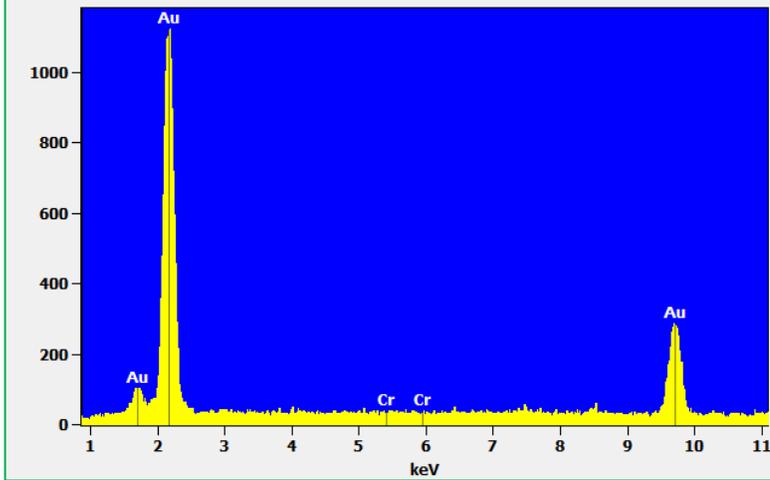
a.



b.

Full scale counts: 1126

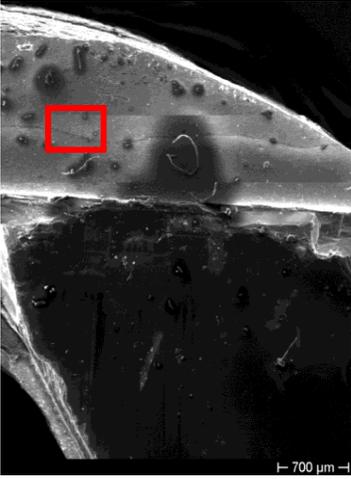
campione 2(9)\_pt1



c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

### Appendice B1.9 - Campione 3



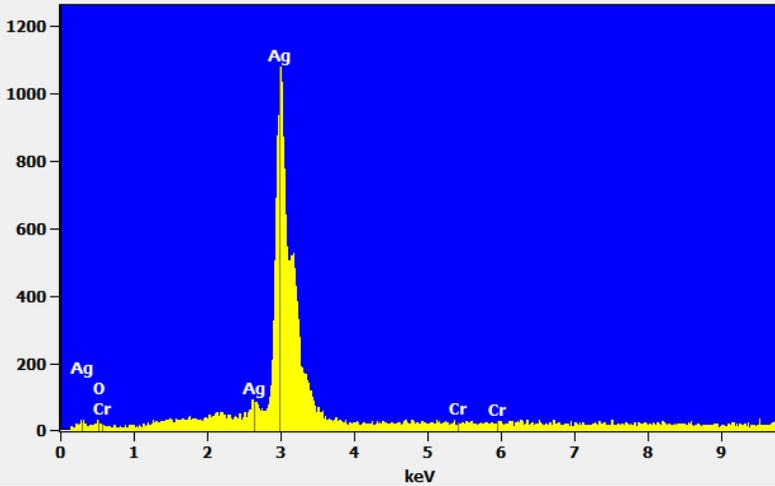
a.



b.

Full scale counts: 1082

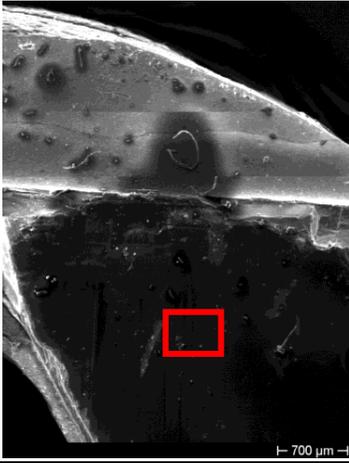
campione 2(9)\_pt2



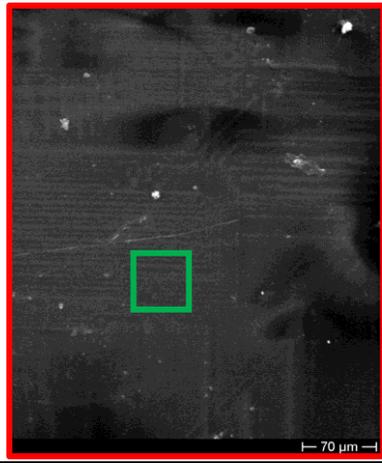
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B1.10 - Campione 3



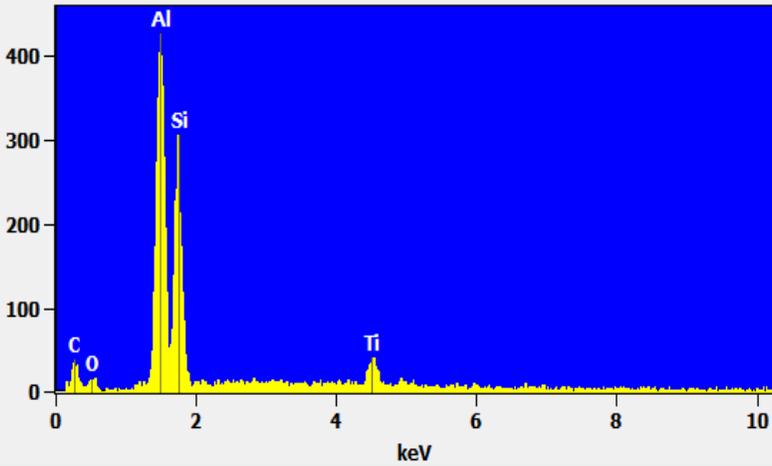
a.



b.

Full scale counts: 427

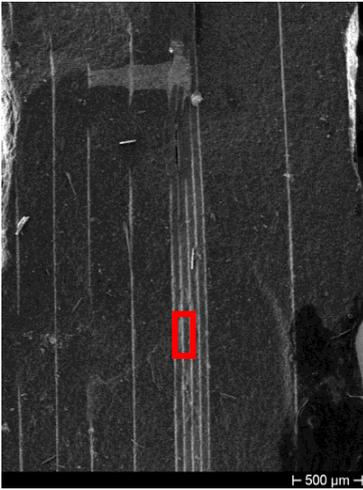
campione 2(10)



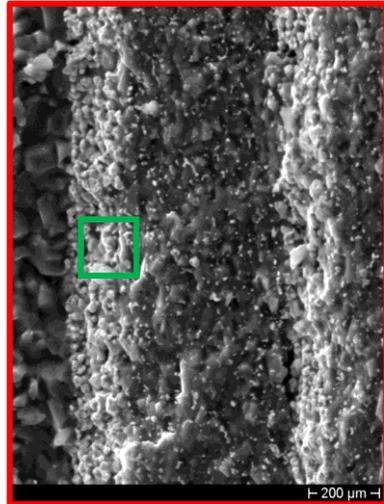
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

## Appendice B1.11 - Campione 4



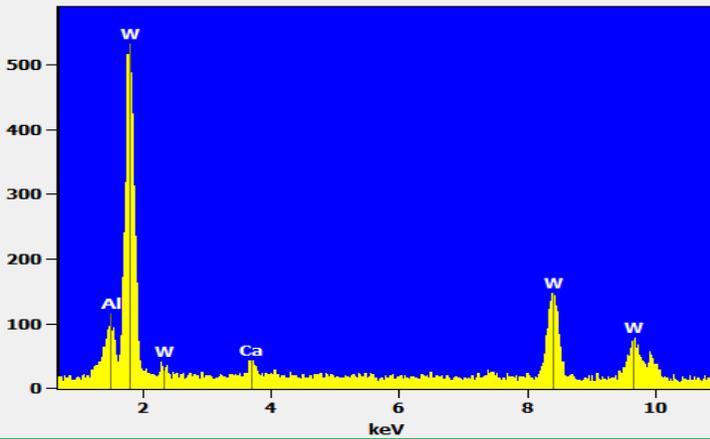
a.



b.

Full scale counts: 533

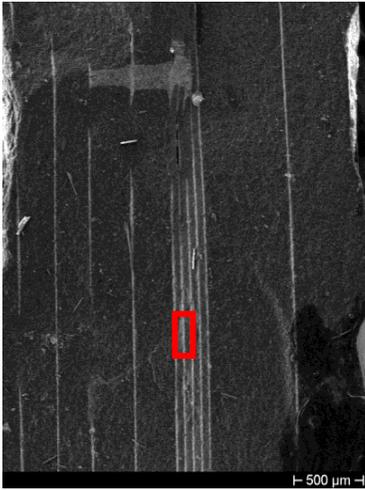
campione 4(4)\_pt1



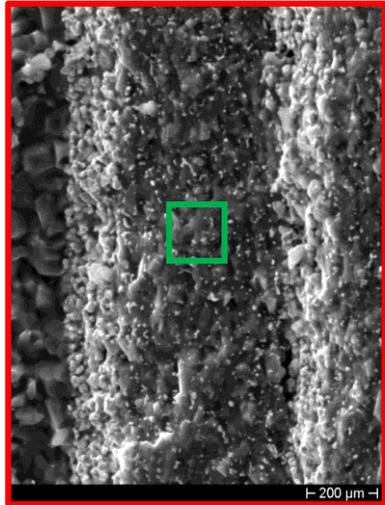
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

## Appendice B1.12 - Campione 4



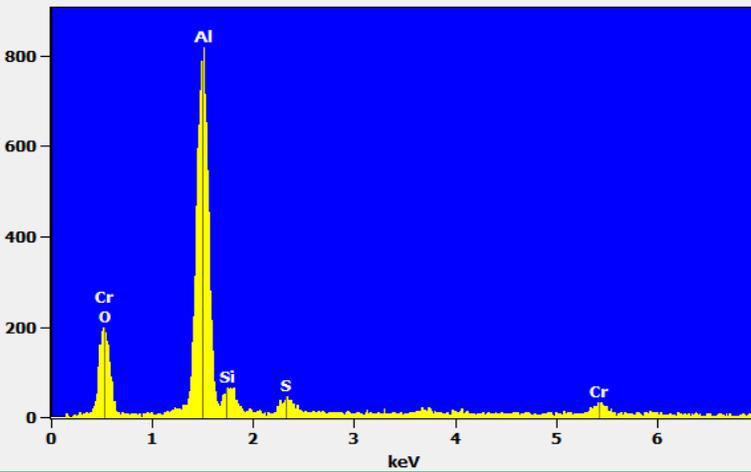
a.



b.

Full scale counts: 820

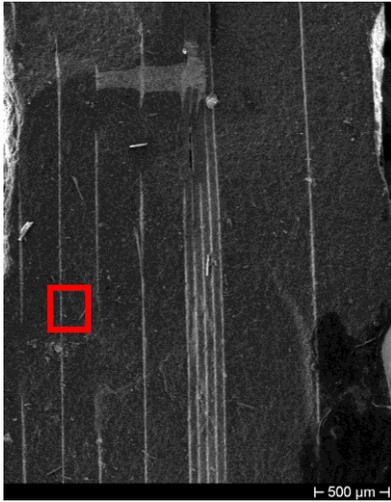
campione 4(4)\_pt2



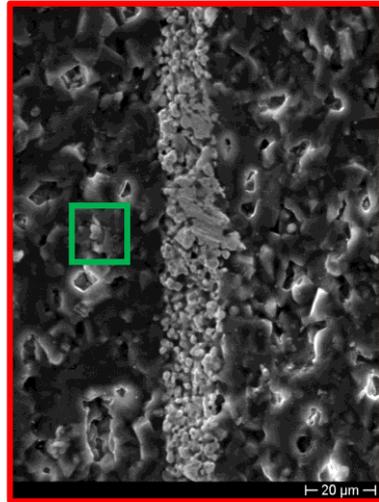
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

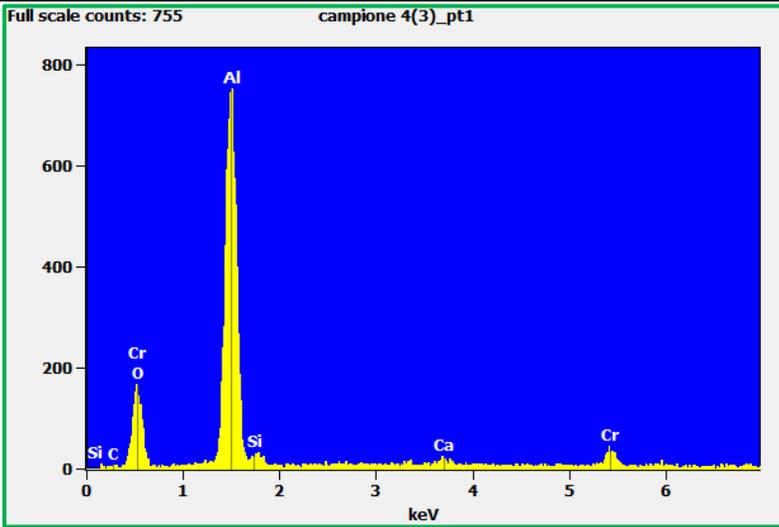
### Appendice B1.13 - Campione 4



a.



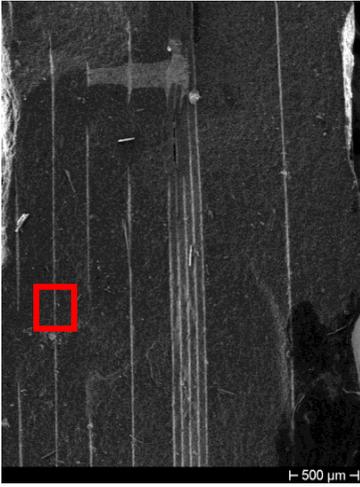
b.



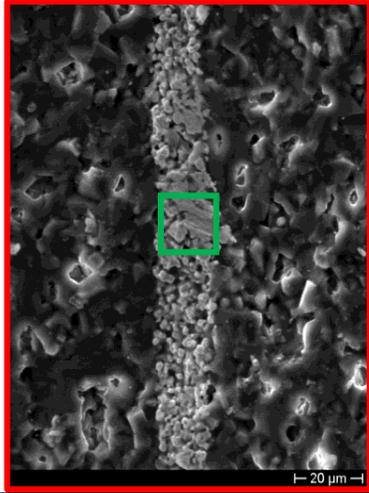
c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

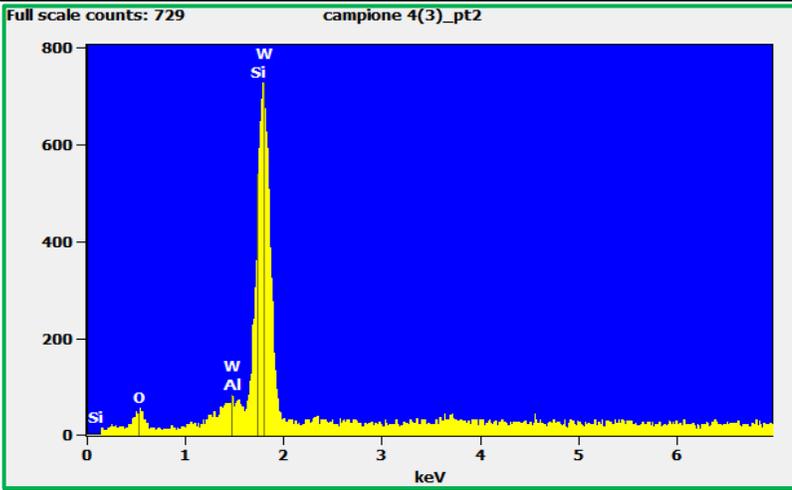
Appendice B1.14 - Campione 4



a.



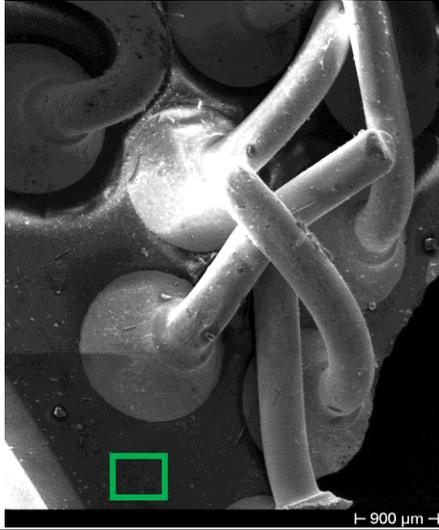
b.



c.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione, il suo (b) ingrandimento e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

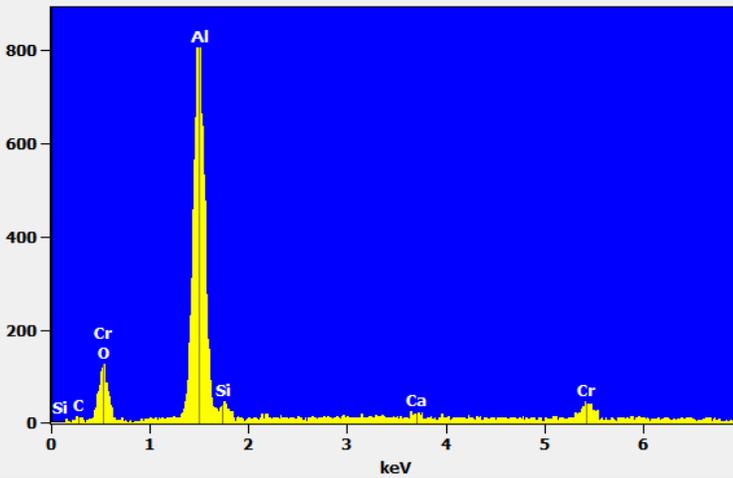
Appendice B1.15 - Campione 5



a.

Full scale counts: 807

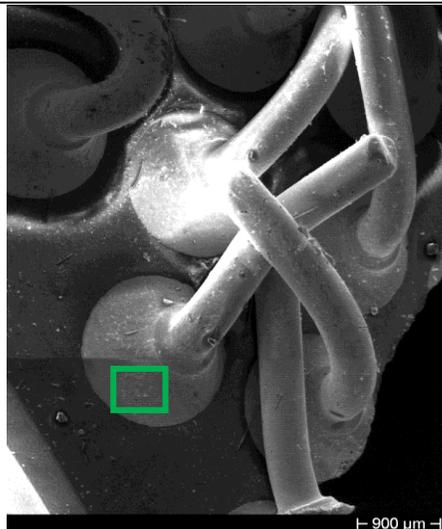
campione 5\_pt1



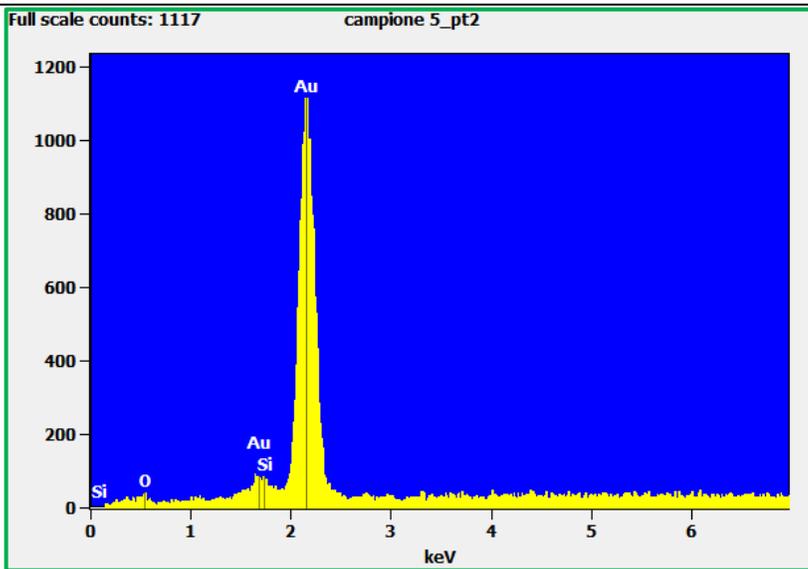
b.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B1.16 - Campione 5



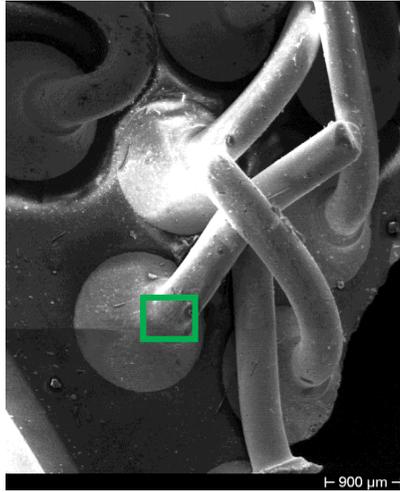
a.



b.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

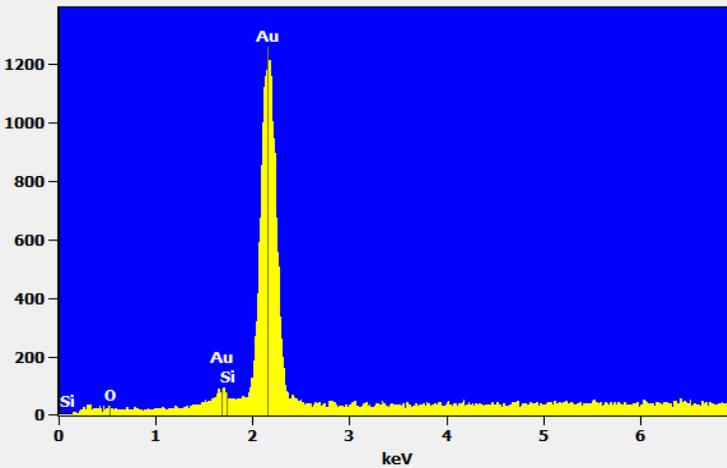
Appendice B1.17 - Campione 5



a.

Full scale counts: 1261

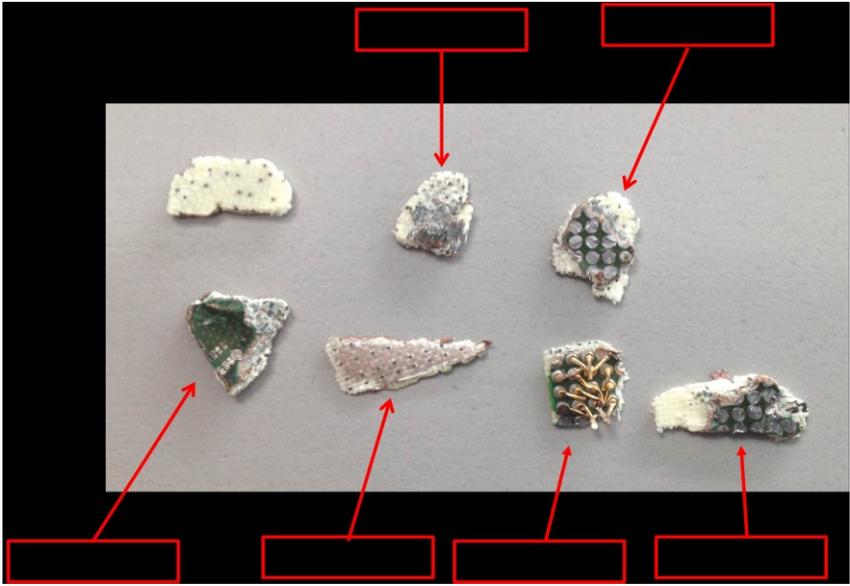
campione 5\_pt3



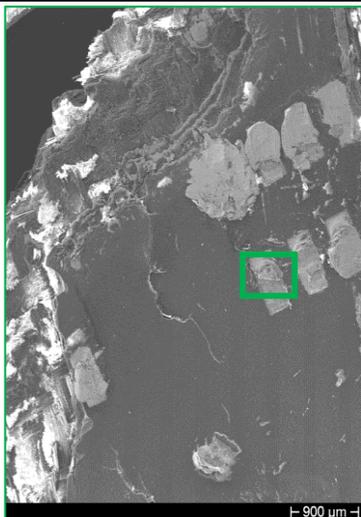
b.

Analisi SEM del campione ICC ceramico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.1 - ICC plastico



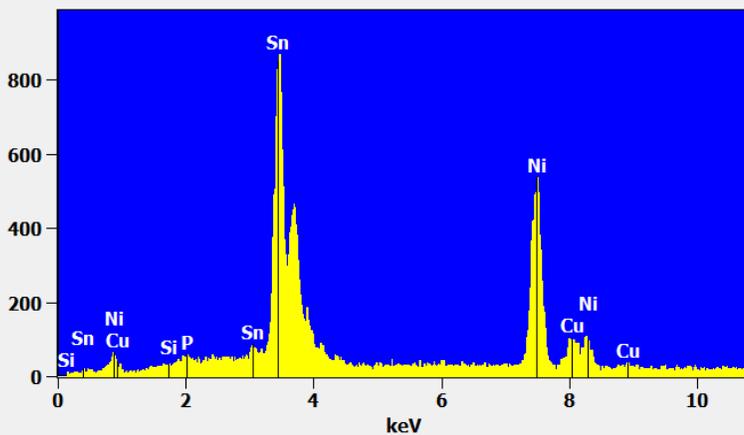
## Appendice B2.2 - Campione 1



a.

Full scale counts: 870

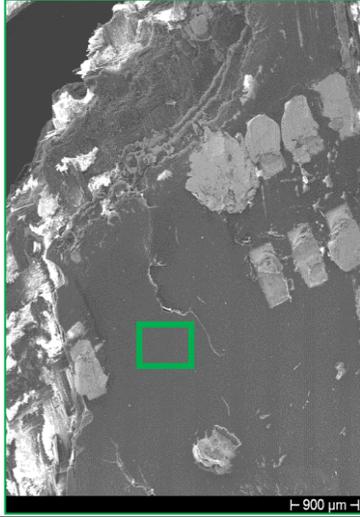
basetta 2-1(1)\_pt4



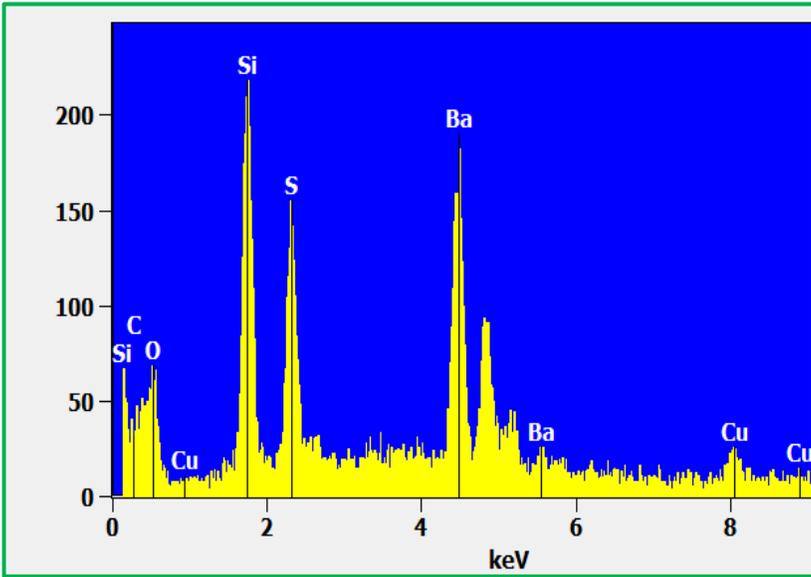
b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

## Appendice B2.3 - Campione 1



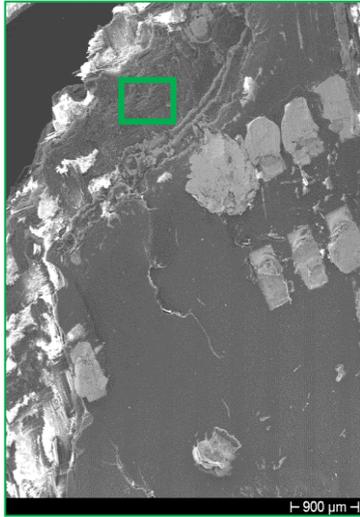
a.



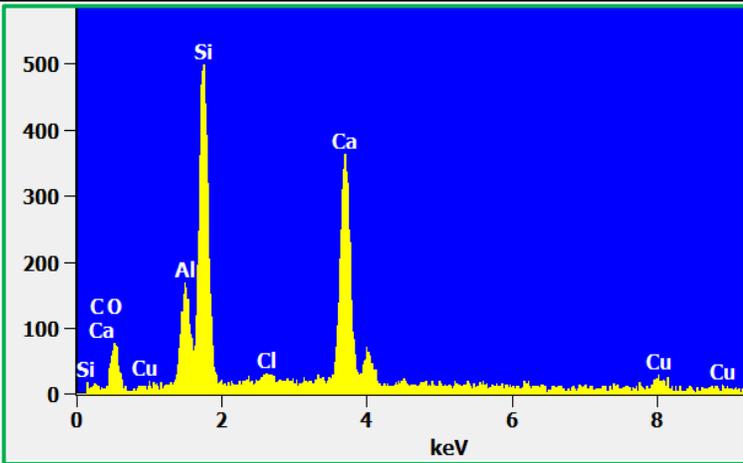
b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

## Appendice B2.4 - Campione 1



a.



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

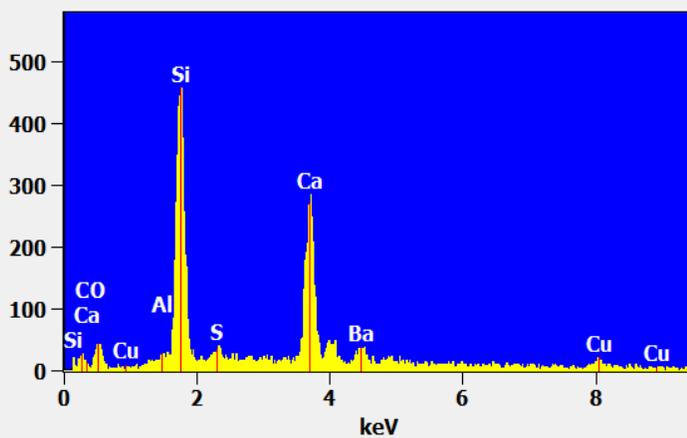
## Appendice B2.5 - Campione 2



a.

Full scale counts: 459

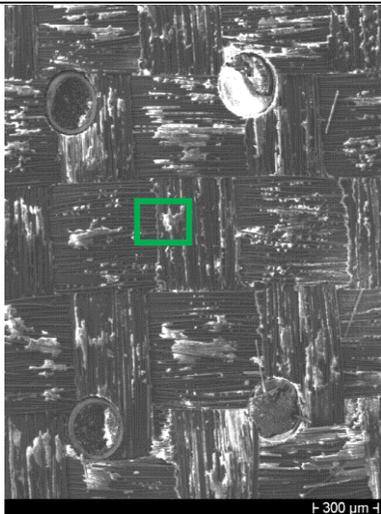
basetta 2-2(1)\_pt1



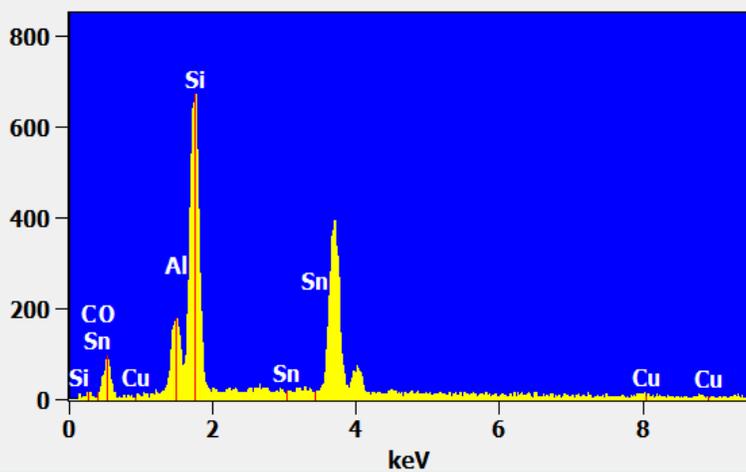
b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

## Appendice B2.6 - Campione 2



a.



b.

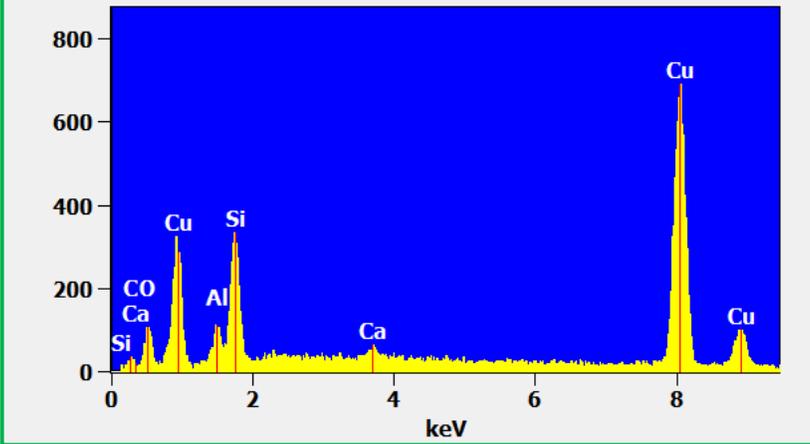
Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.7 - Campione 2



a.

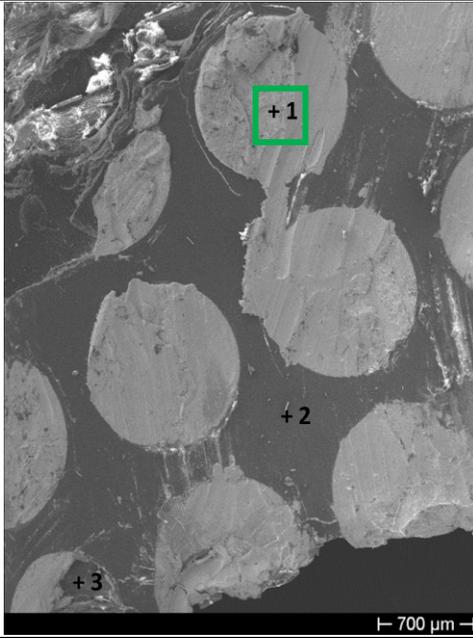
Full scale counts: 692 basetta 2-2(1)\_pt3



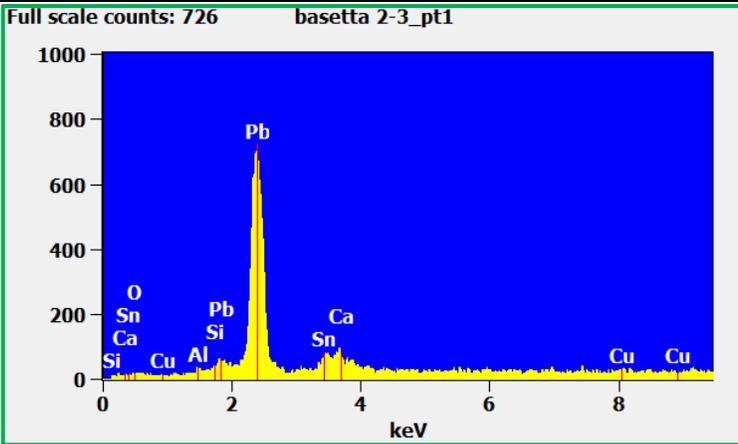
b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.8 - Campione 3



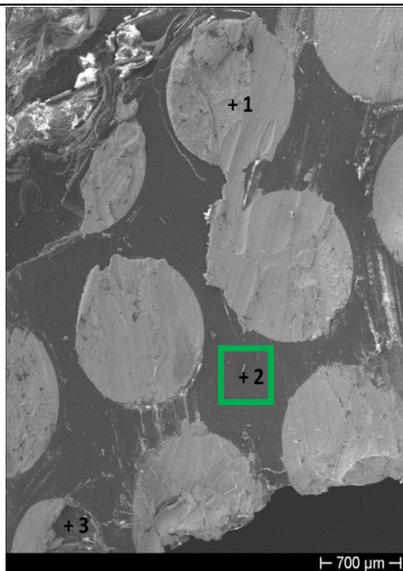
a.



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

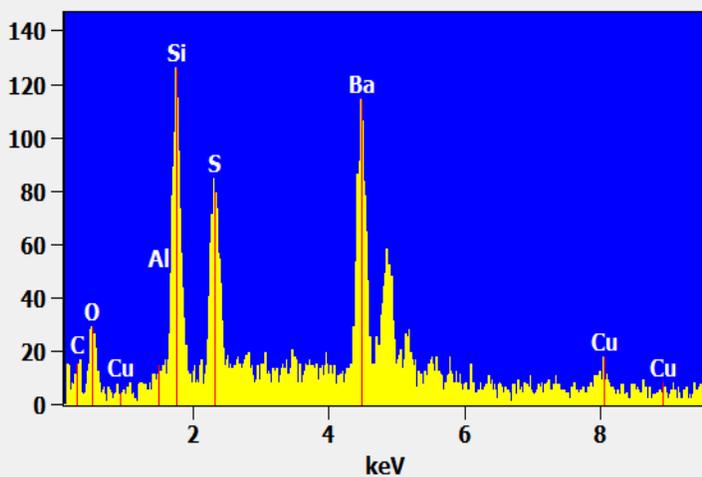
### Appendice B2.9 - Campione 3



a.

Full scale counts: 127

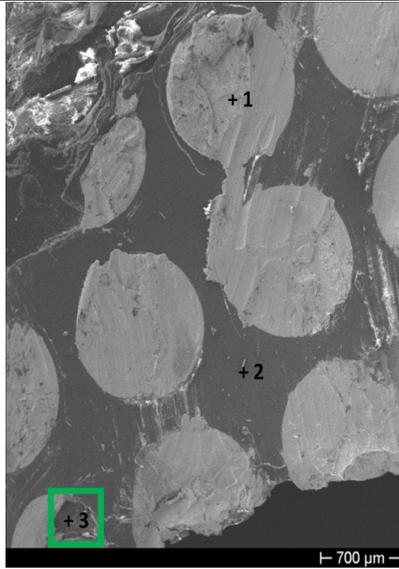
basetta 2-3\_pt2



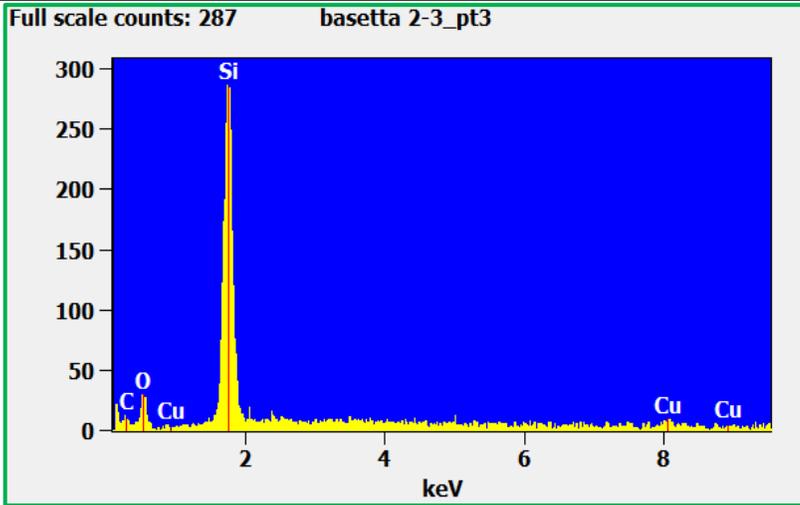
b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.10 - Campione 3



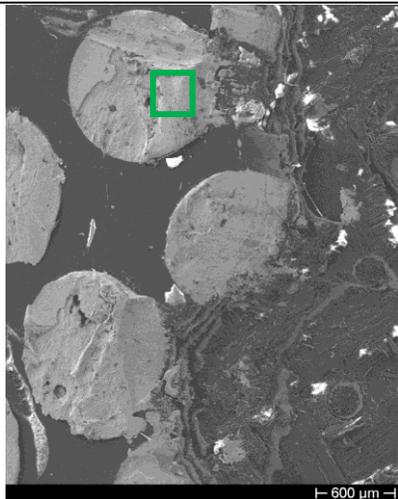
a.



b.

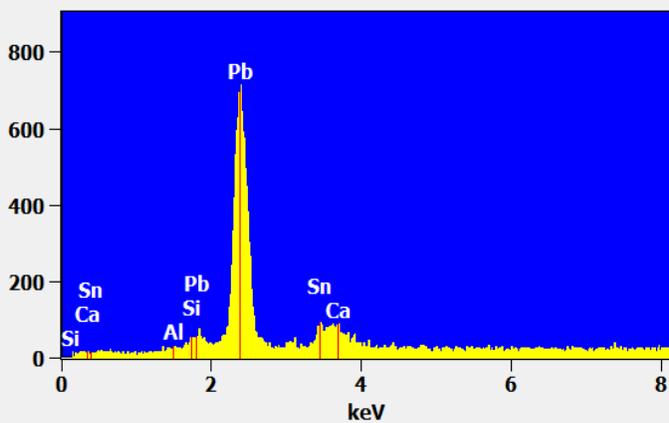
Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.11 - Campione 4



a.

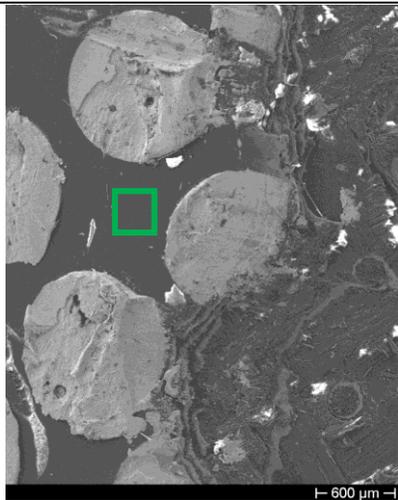
Full scale counts: 717      basetta 2-4(1)\_pt1



b.

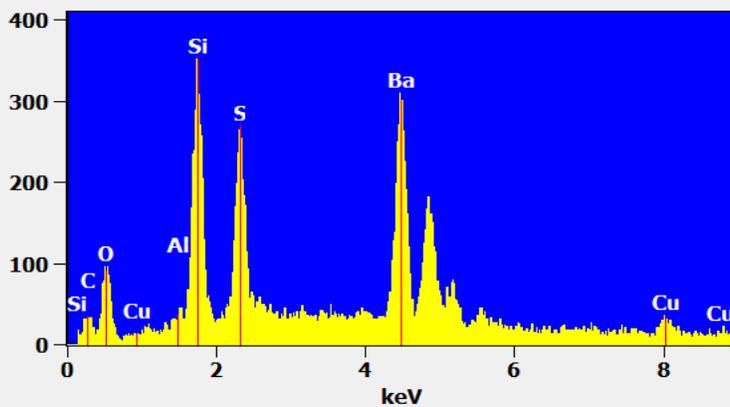
Figura B2 Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.12 - Campione 4



a.

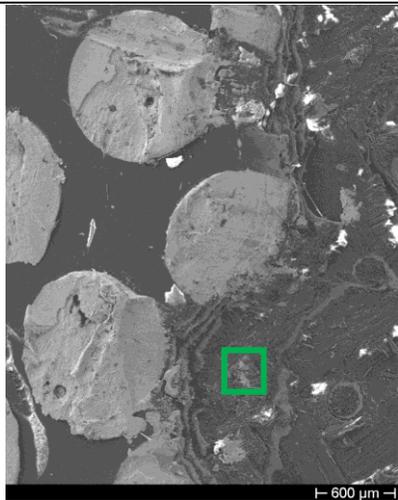
Full scale counts: 353      bassetta 2-4(1)\_pt3



b.

Figura B2 Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

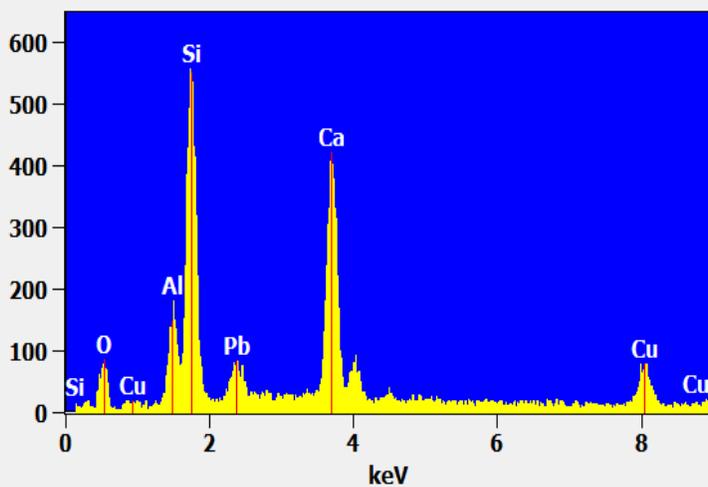
Appendice B2.13 - Campione 4



a.

Full scale counts: 558

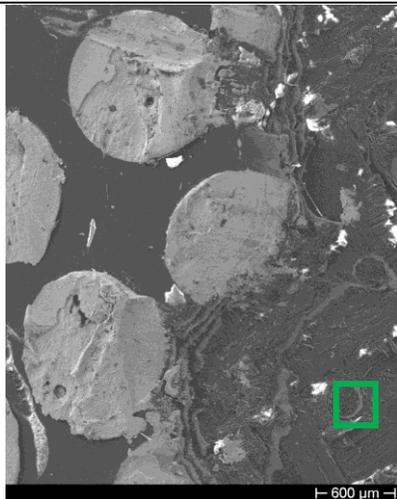
basetta 2-4(1)\_pt4



b.

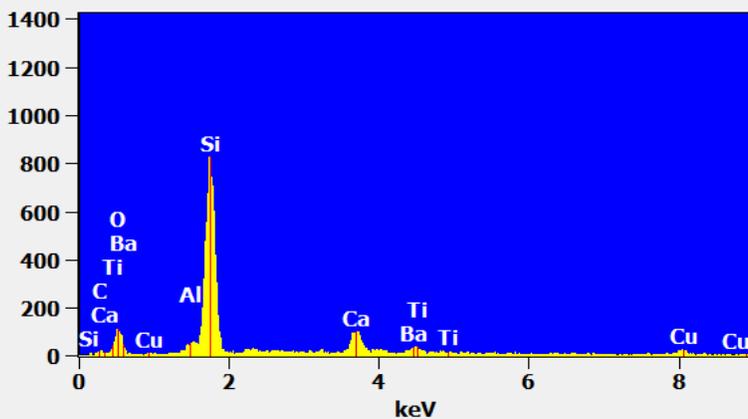
Figura B2 Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

Appendice B2.14 - Campione 4



a.

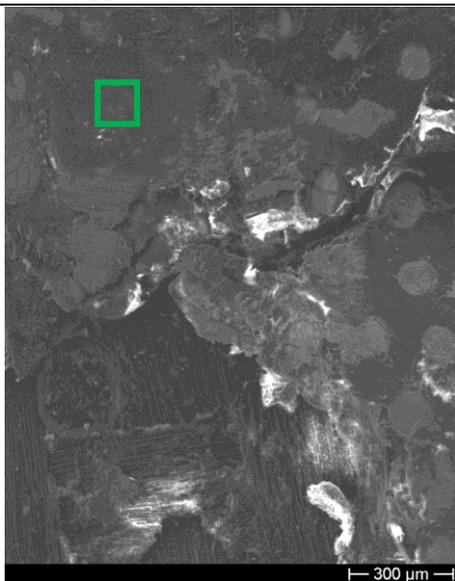
Full scale counts: 831      basetta 2-4(1)\_pt2



b.

Figura B2 Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

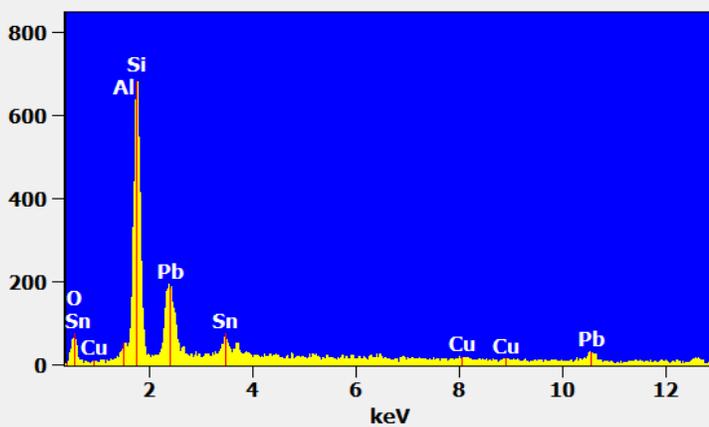
Appendice B2.15 - Campione 5



a.

Full scale counts: 683

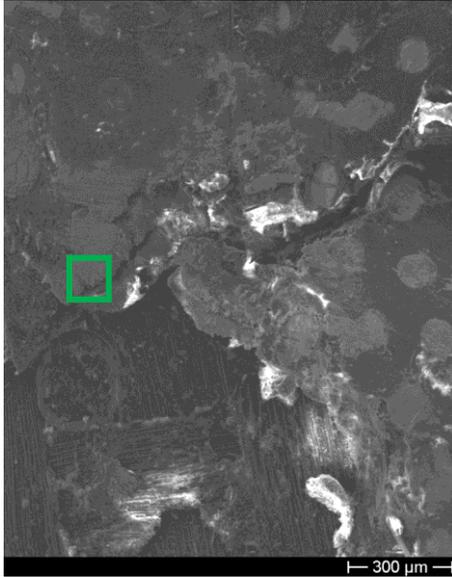
basetta 2-5\_pt3



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

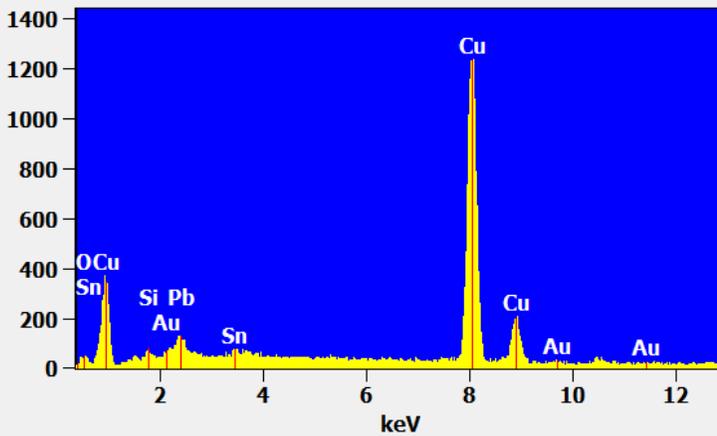
Appendice B2.16 - Campione 5



a.

Full scale counts: 1242

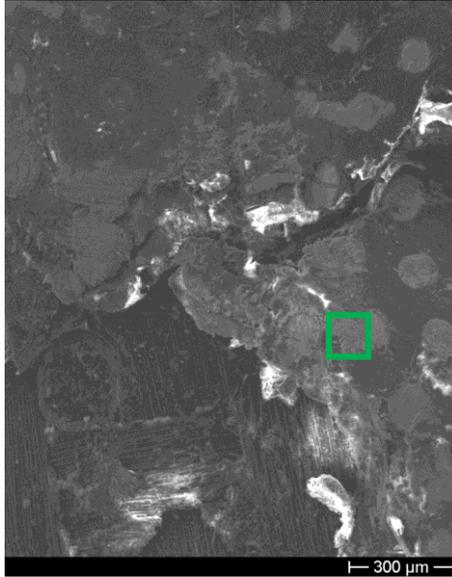
basetta 2-5\_pt1



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

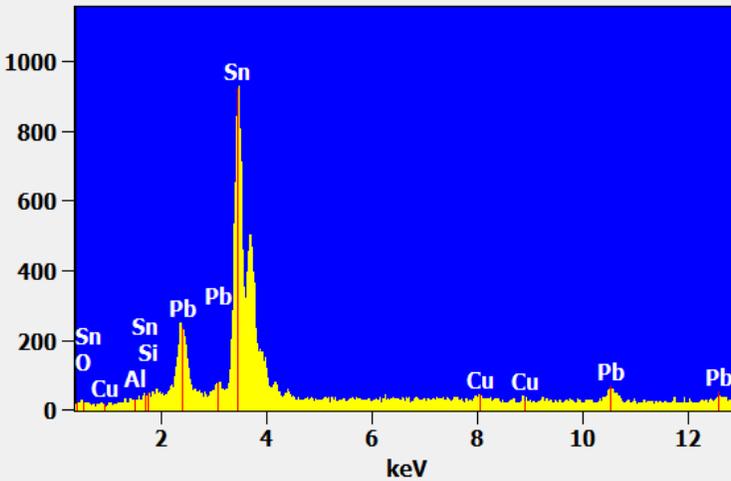
Appendice B2.17 - Campione 5



a.

Full scale counts: 931

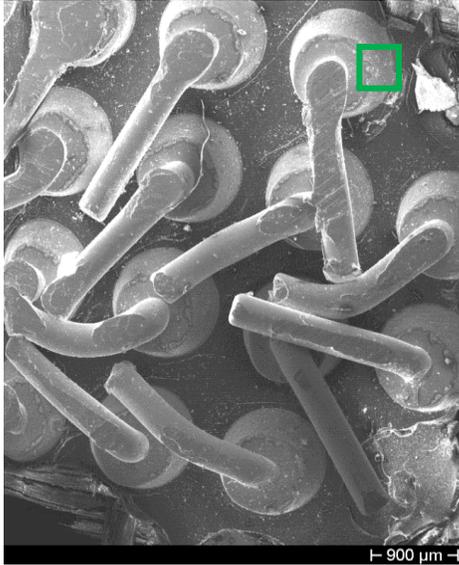
basetta 2-5\_pt4



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

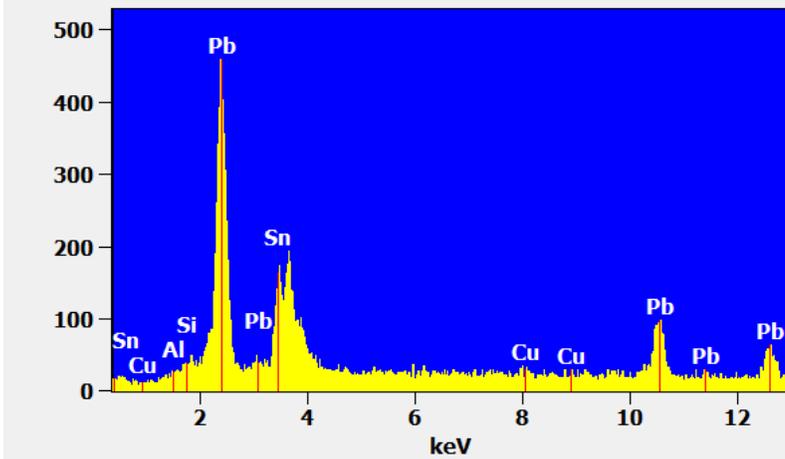
Appendice B2.18 - Campione 6



a.

Full scale counts: 460

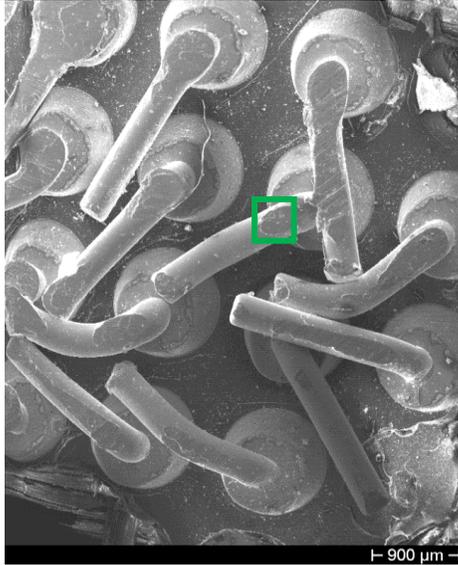
basetta 2-6(1)\_pt3



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

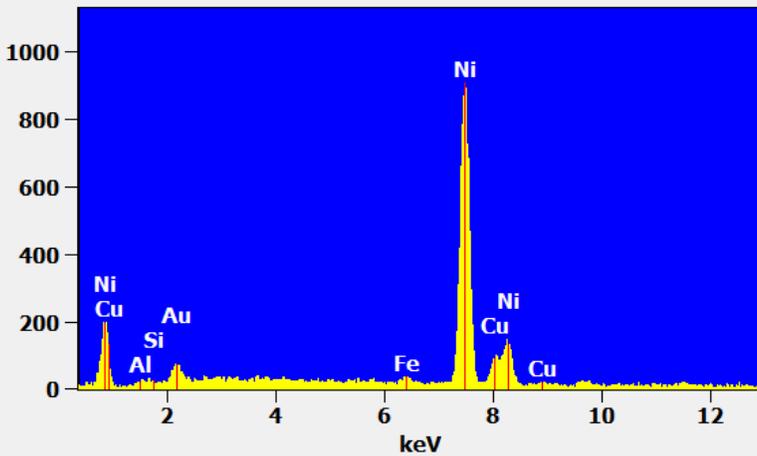
Appendice B2.19 - Campione 6



a.

Full scale counts: 910

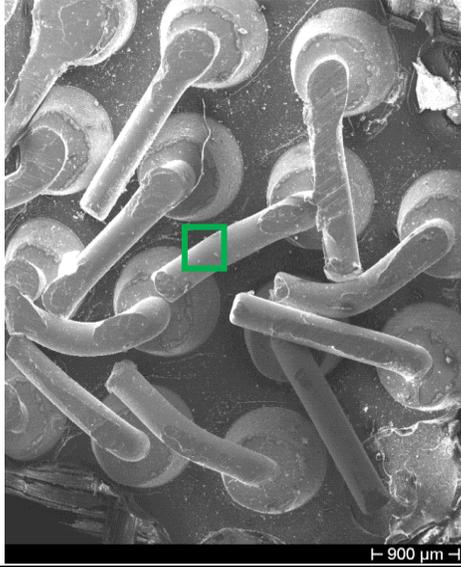
basetta 2-6(1)\_pt1



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

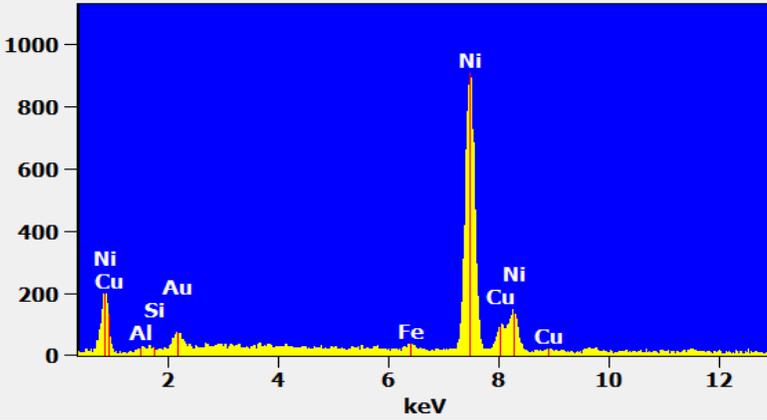
Appendice B2.20 - Campione 6



a.

Full scale counts: 910

basetta 2-6(1)\_pt1



b.

Analisi SEM del campione ICC plastico, con il riferimento della (a) immagine selezionata per l'investigazione e il relativo (c) spettro degli elementi individuati

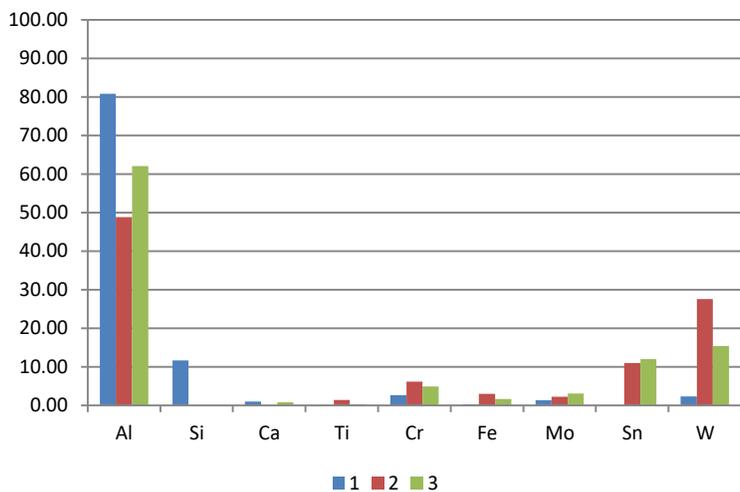
## Appendice C - Analisi $\mu$ XRF di residui ICC, fase di lisciviazione

Appendice C1 - Campione 2MR2



Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Mo	Sn	W
1	80.83	11.66	0.99	0.08	2.63	0.20	1.30		2.30
2	48.77			1.37	6.14	2.93	2.24	10.97	27.58
3	62.03		0.81	0.25	4.86	1.63	3.04	11.97	15.42



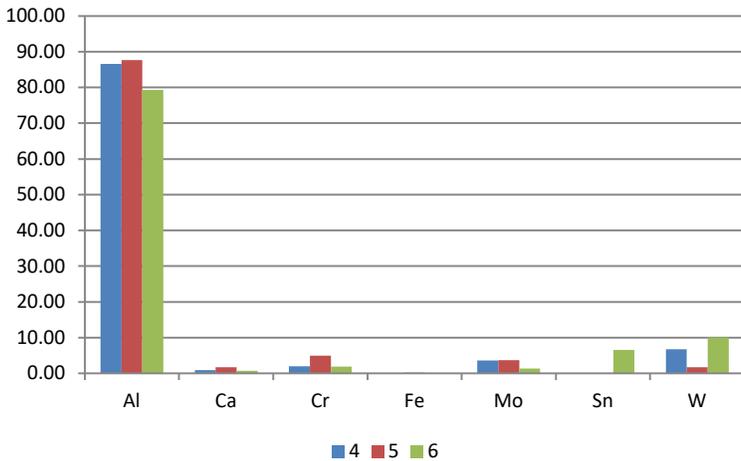
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 1-2-3

Appendice C2 - Campione 1MR2



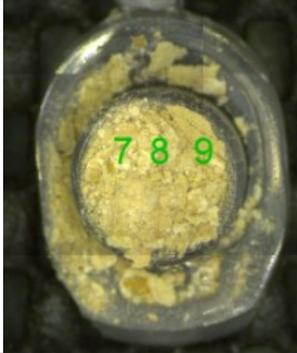
Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Ca	Cr	Fe	Mo	Rh	Sn	W
4	86.57	0.93	2.02	0.10	3.60	0.00		6.78
5	87.68	1.74	4.98	0.21	3.65	0.00		1.74
6	79.29	0.69	1.93	0.09	1.36	0.00	6.57	10.08



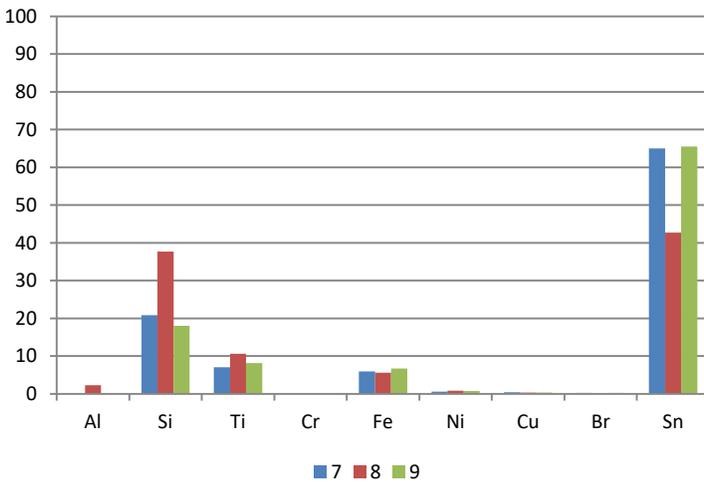
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 4-5-6

Appendice C3 - Campione 3MR2



Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Br	Sn	W
7		20.83	7.03		5.97	0.56	0.39	0.26	64.97	
8	2.22	37.65	10.59	0.04	5.55	0.80	0.32	0.17	42.66	
9		18.01	8.15		6.70	0.74	0.33	0.25	65.49	0.33



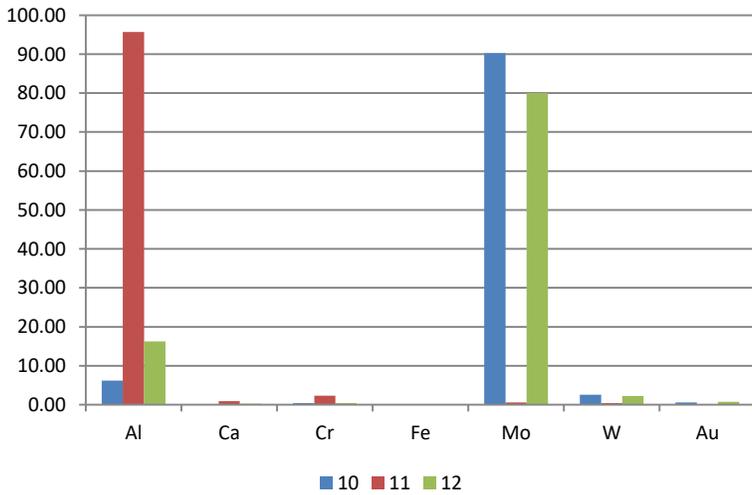
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 7-8-9

Appendice C4 - Campione 2NMR2



Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Ca	Cr	Fe	Mo	W	Au
10	6.21		0.41		90.27	2.56	0.54
11	95.69	0.92	2.33	0.06	0.62	0.38	
12	16.25	0.24	0.45	0.04	80.04	2.22	0.77



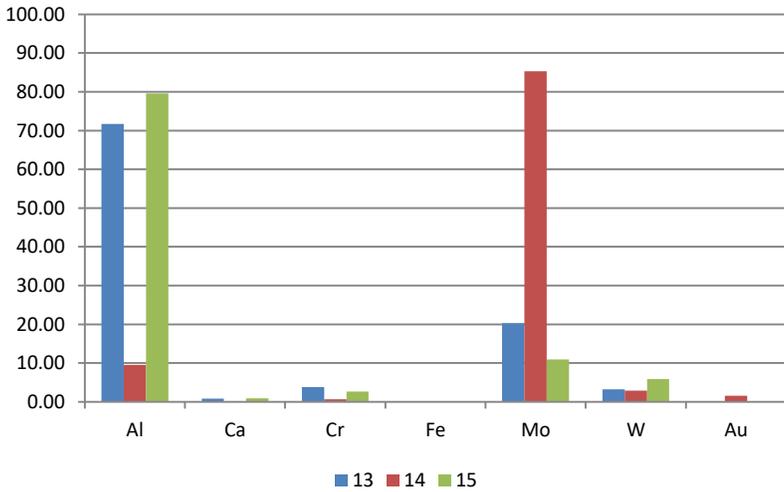
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 10-11-12

Appendice C5 - Campione INMR



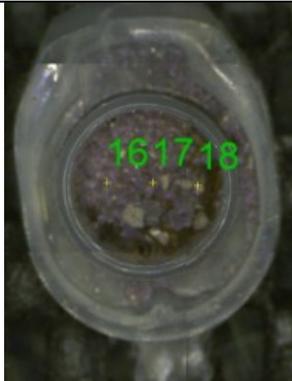
Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Ca	Cr	Fe	Mo	W	Au
13	71.74	0.83	3.79	0.13	20.26	3.26	
14	9.53		0.65		85.32	2.92	1.57
15	79.60	0.91	2.66	0.09	10.89	5.85	



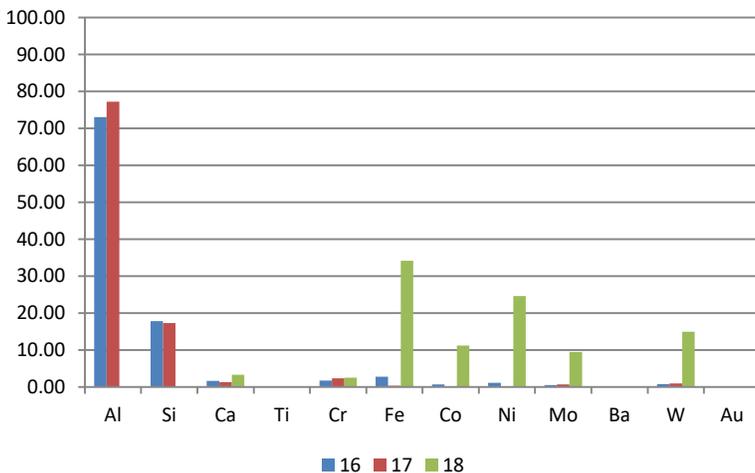
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 13-14-15

Appendice C6 - Campione SCR2



Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Ba	W	Au
16	72.98	17.79	1.65	0.08	1.75	2.71	0.67	1.13	0.49		0.71	0.06
17	77.23	17.26	1.26		2.30	0.31		0.12	0.62	0.02	0.88	
18			3.28		2.51	34.13	11.18	24.55	9.46		14.89	



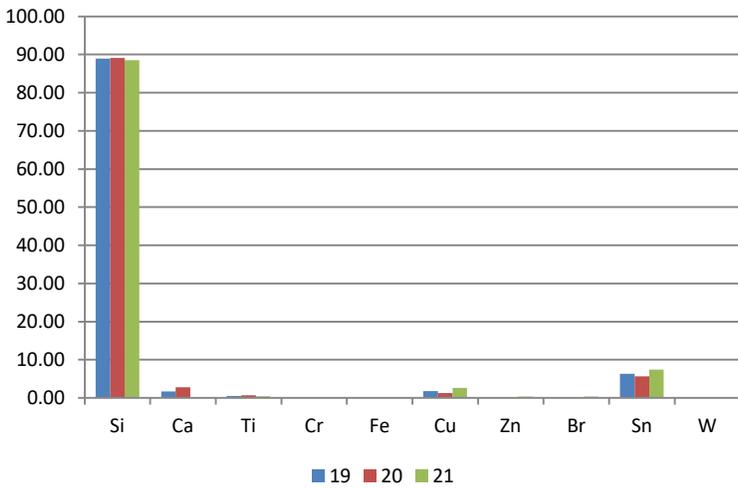
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 16-17-18

Appendice C7 - Campione 3NMR2



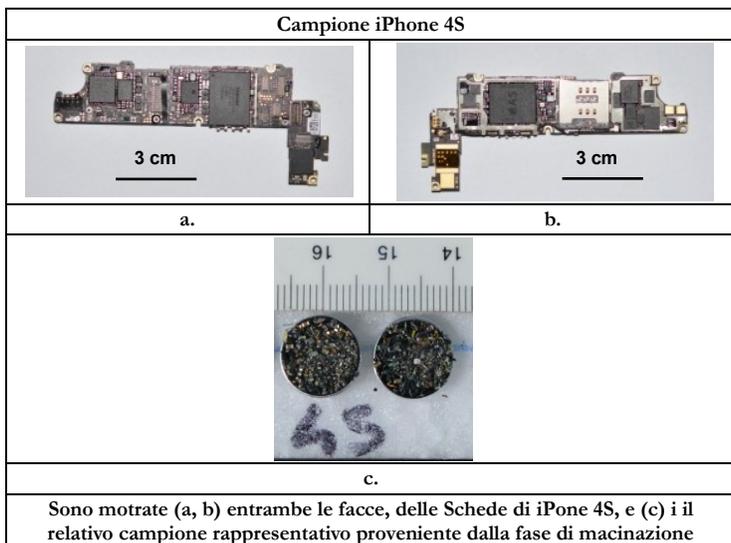
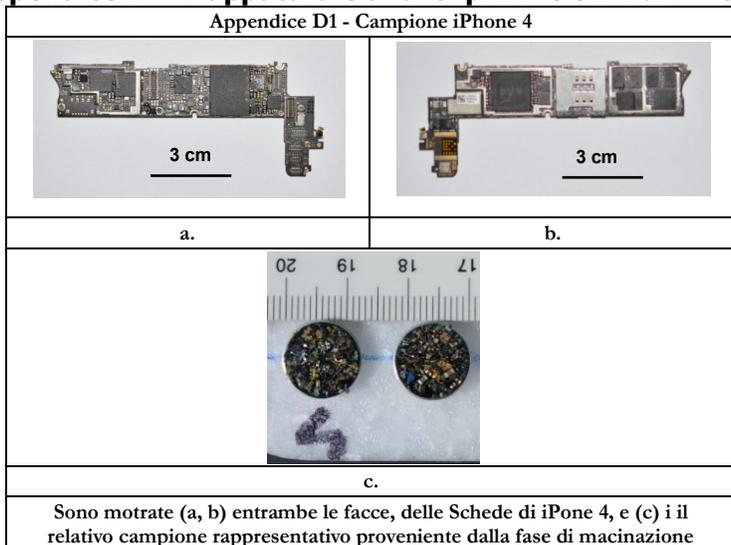
Atomic percent (%)

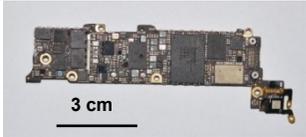
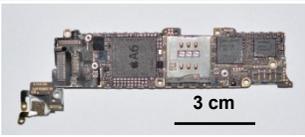
Spectrum	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	Br	Sn	W
19	88.97	1.68	0.51	0.13	0.20	1.77	0.21	0.15	6.30	0.10
20	89.08	2.75	0.70	0.06	0.14	1.28	0.13	0.11	5.68	0.07
21	88.52		0.42	0.10	0.20	2.65	0.33	0.32	7.45	

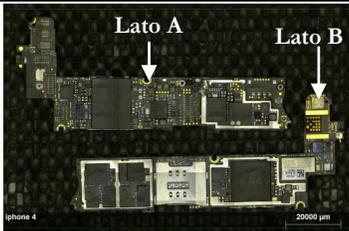
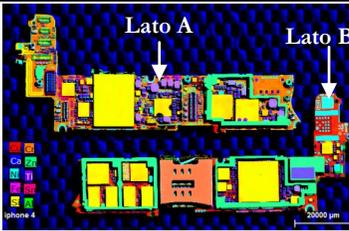
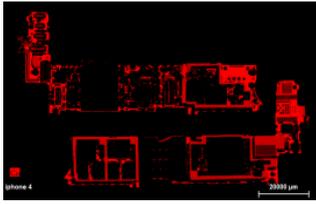
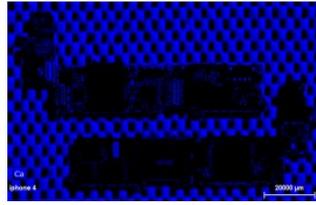
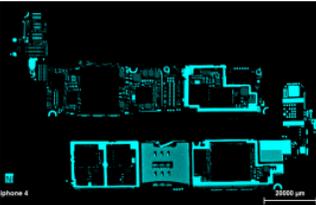


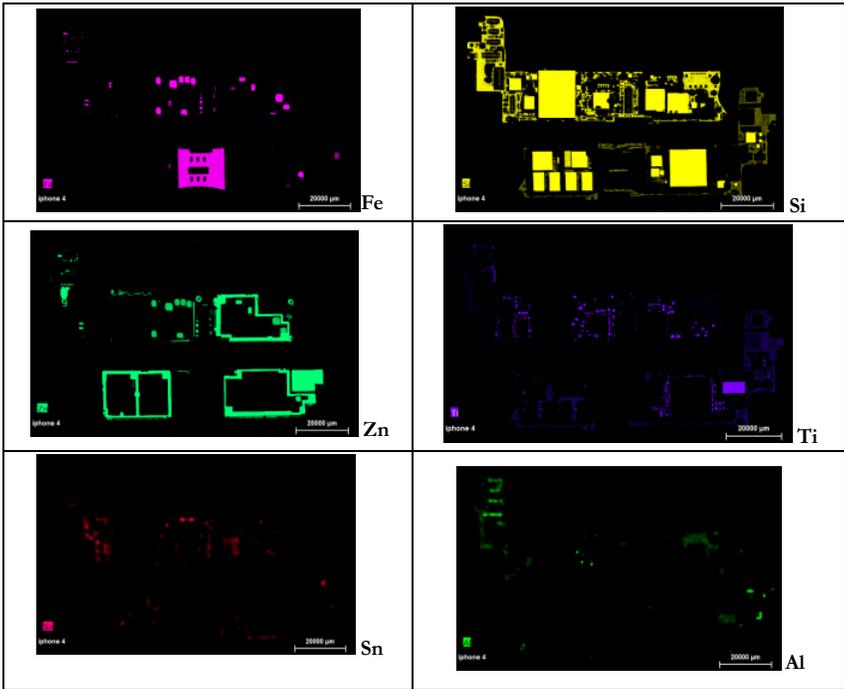
Elementi individuate nell'analisi puntuale delle zone 19-20-21

## Appendice D – Mappatura e analisi $\mu$ XRF e SEM di iPhone

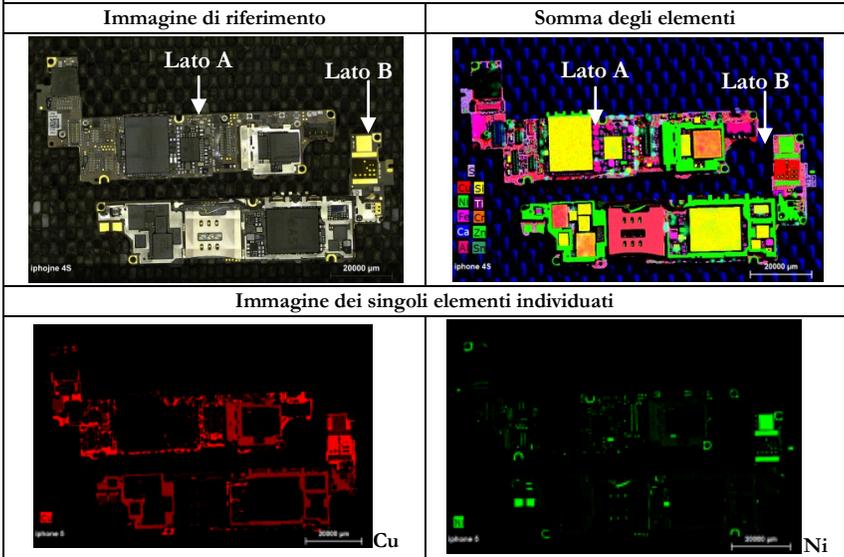


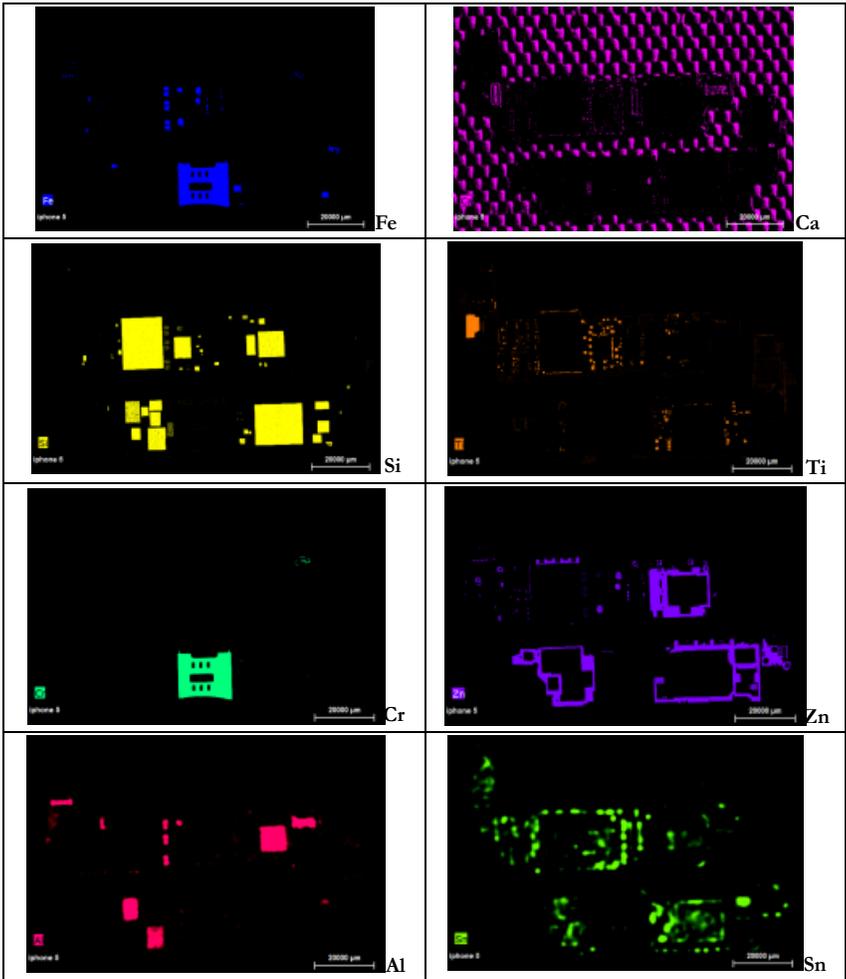
Appendice D2 - Campione iPhone 5	
	
a.	b.
	
c.	
Sono mostrate (a, b) entrambe le facce, delle Schede di iPhone 5, e (c) il relativo campione rappresentativo proveniente dalla fase di macinazione	

Appendice D3 - Analisi $\mu$ XRF del campione iPhone 4	
Immagine di riferimento	Somma degli elementi
	
Immagine dei singoli elementi individuati	
 Cu	 Ca
 Ni	 Cr

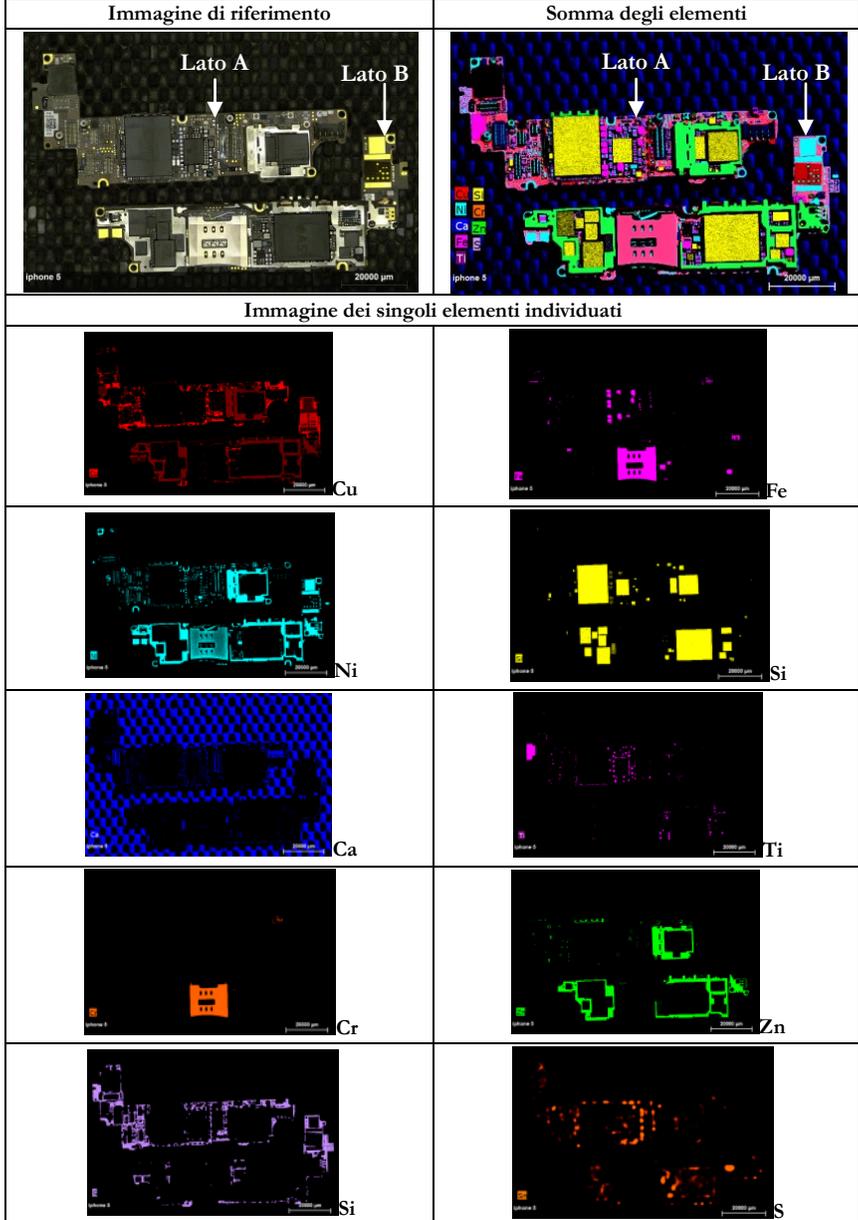


Appendice D4 - Analisi  $\mu$ XRF del campione iPhone 4S



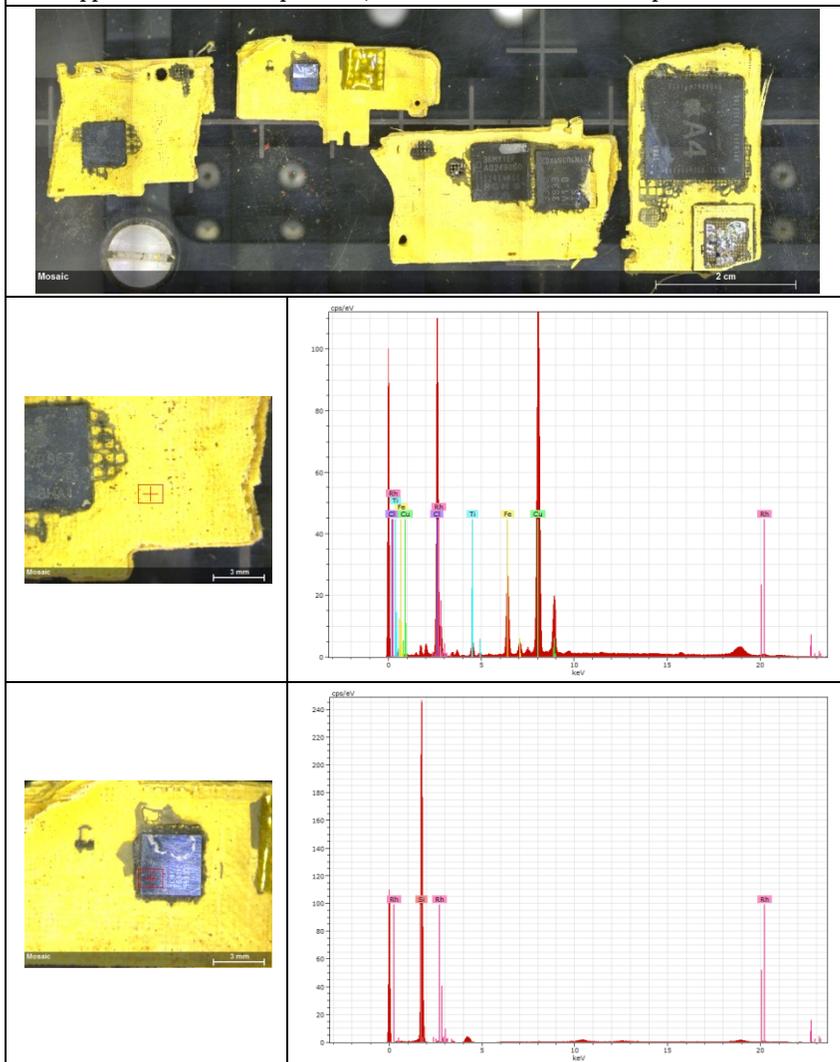


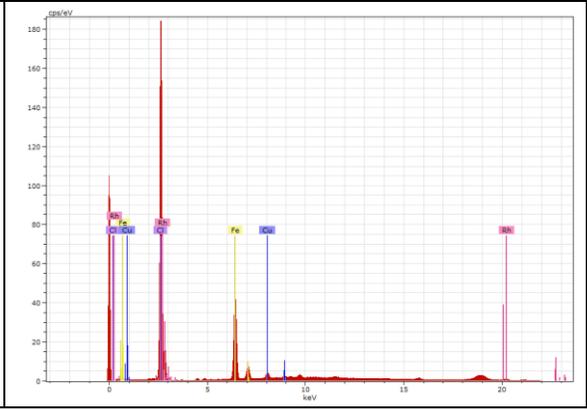
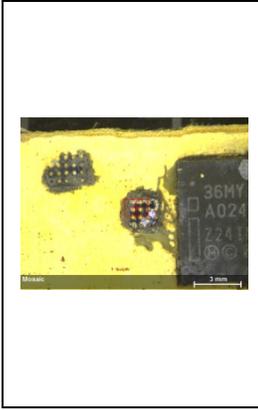
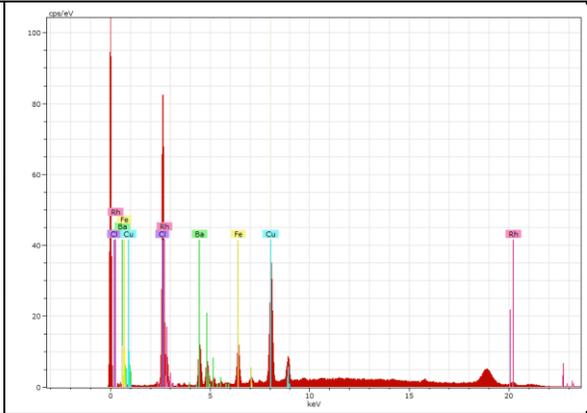
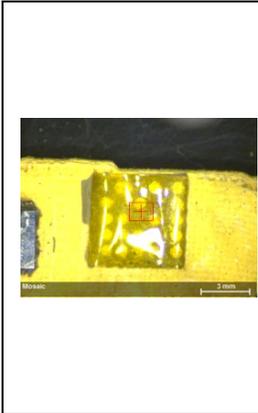
Appendice D5 - Analisi  $\mu$ XRF del campione iPhone 5



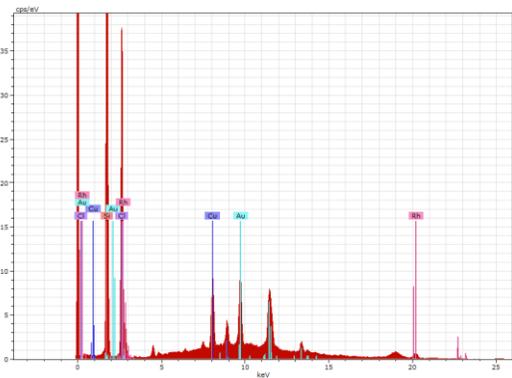
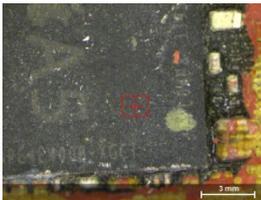
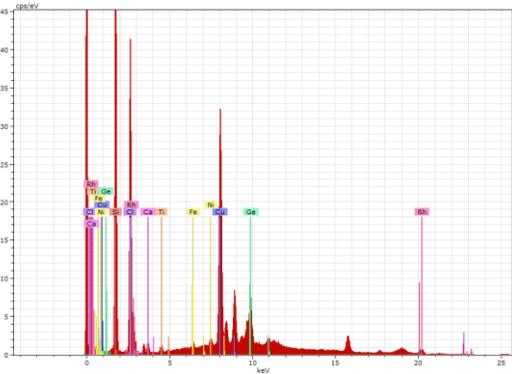
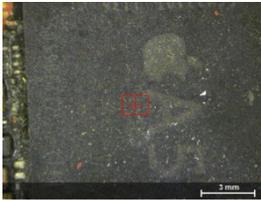
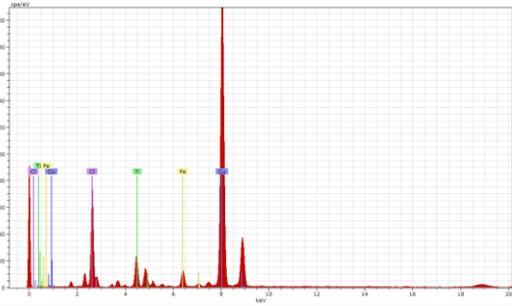
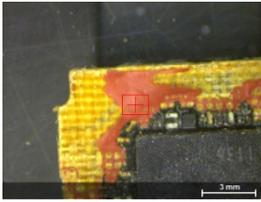
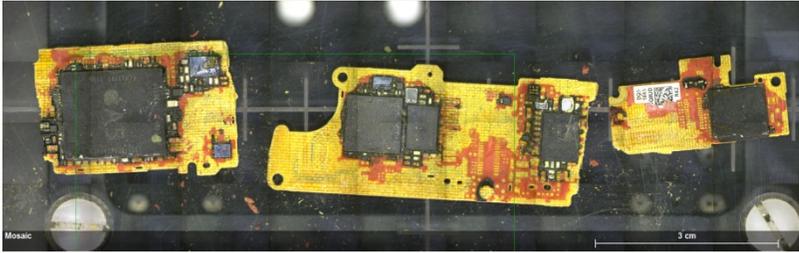
- Fase di arrostimento dopo la lisciviazione chimica delle schede

Appendice D6 - Analisi puntuale  $\mu$ XRF su alcune sezioni del campione iPhone 4

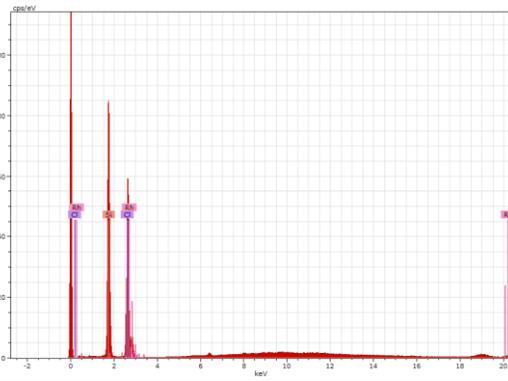
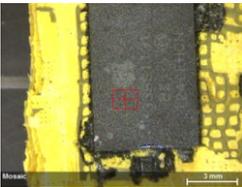
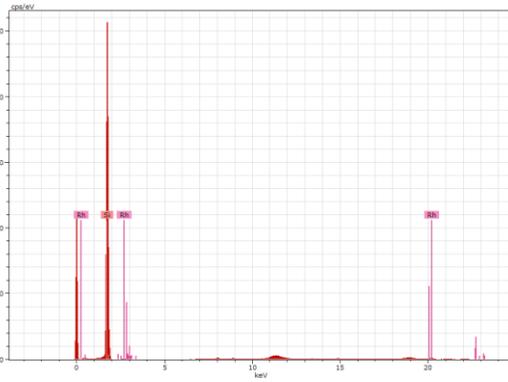
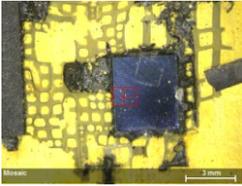


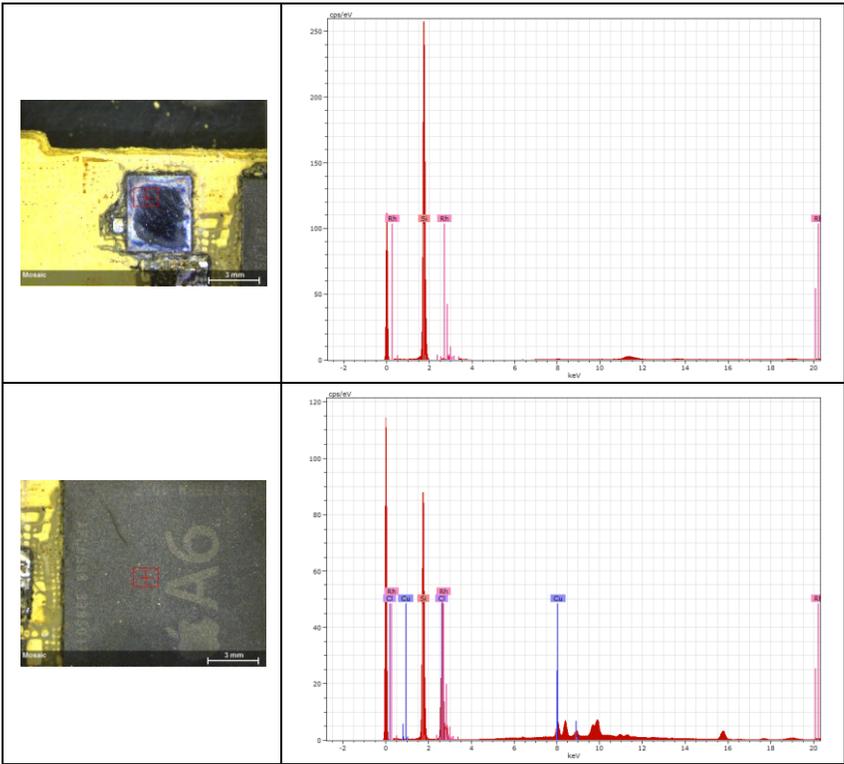


## Appendice D7 - Analisi puntuale $\mu$ XRF su alcune sezioni del campione iPhone 4S



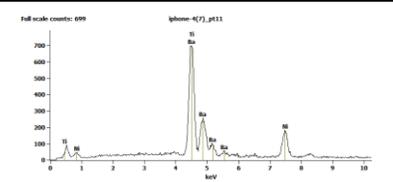
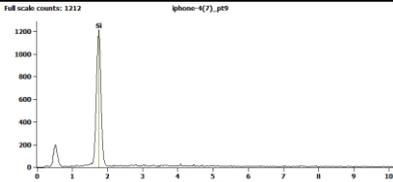
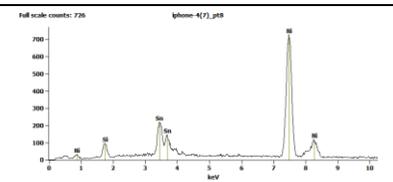
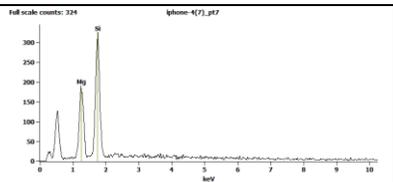
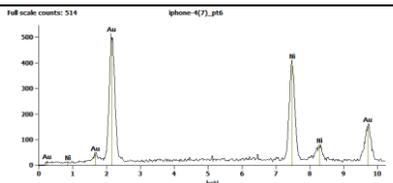
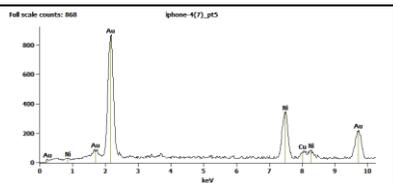
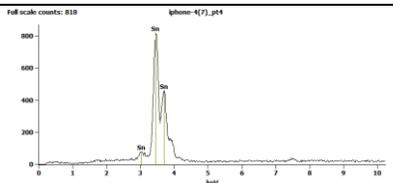
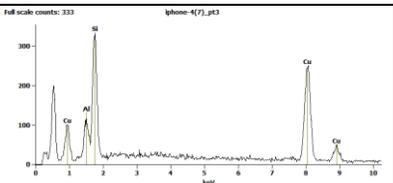
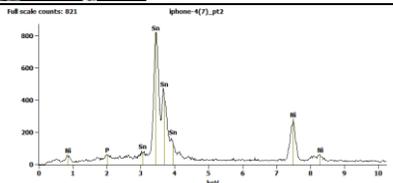
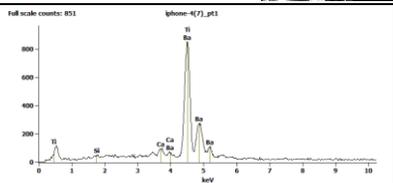
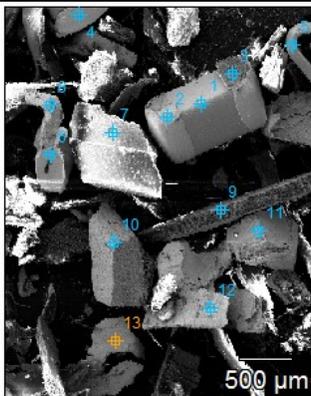
# Analisi puntuale $\mu$ XRF su alcune sezioni del campione iPhone 5

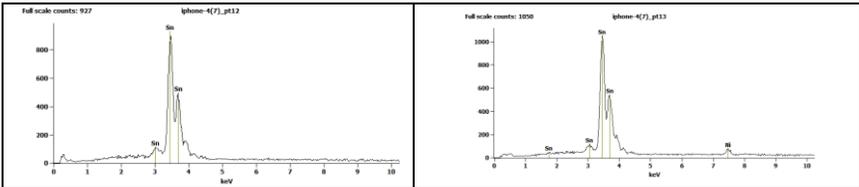




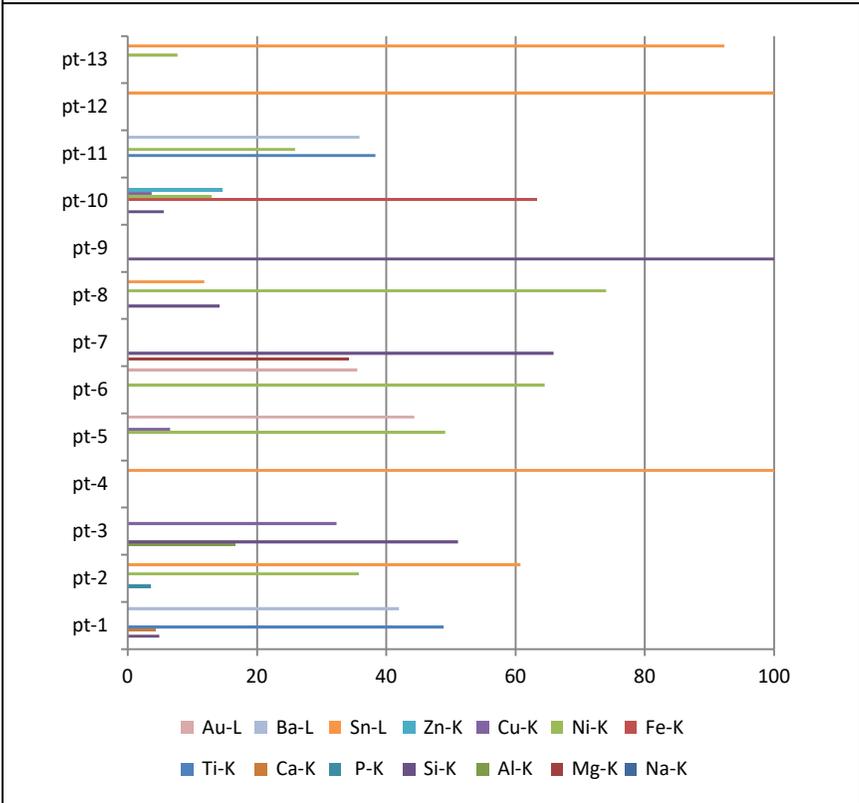
- Analisi SEM, campioni sottoposti a macinazione

Appendice D8 - Analisi puntuale SEM su alcune sezioni del campione iPhone 4

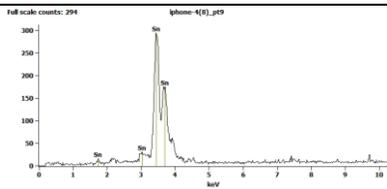
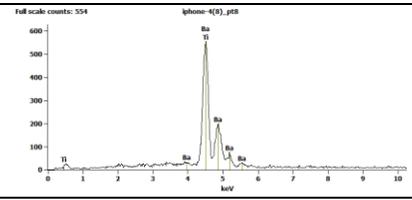
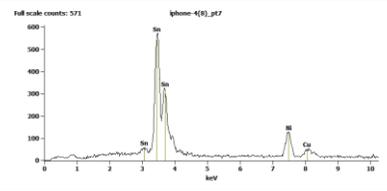
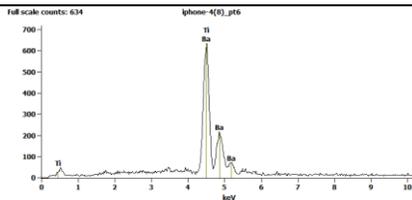
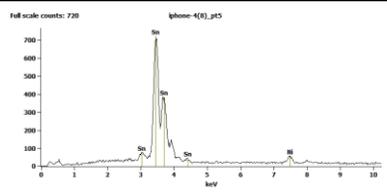
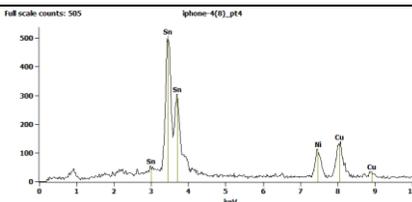
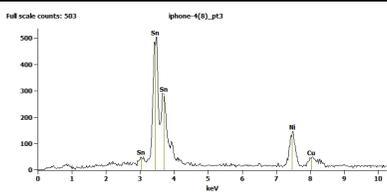
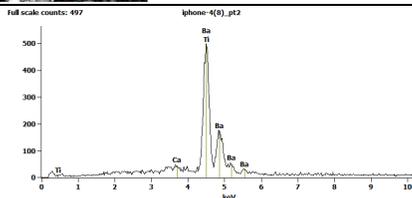
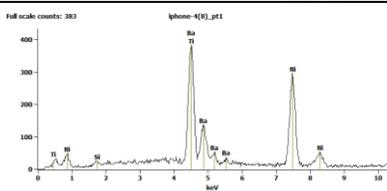
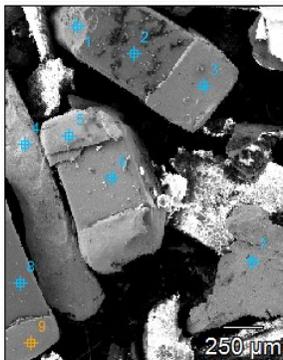


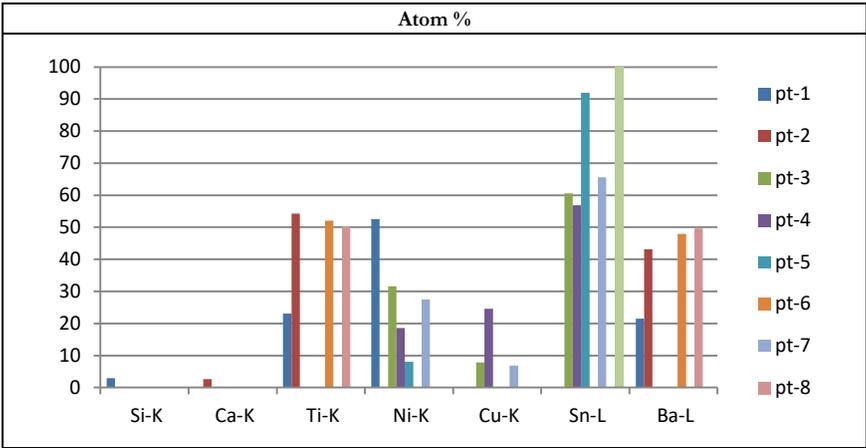


Atom %

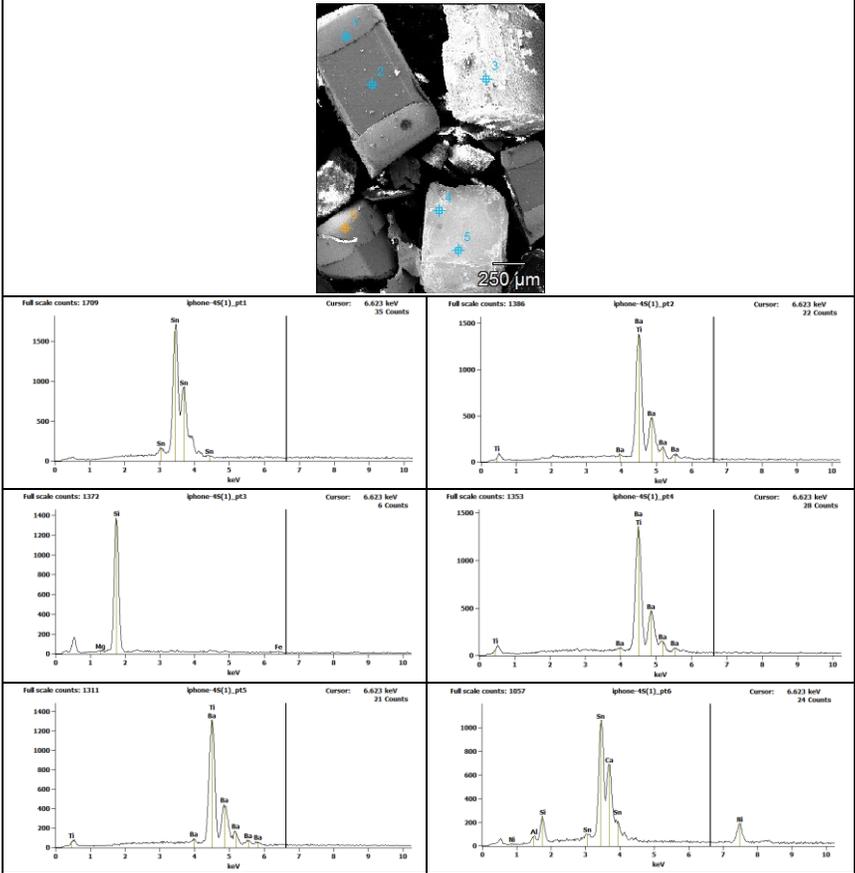


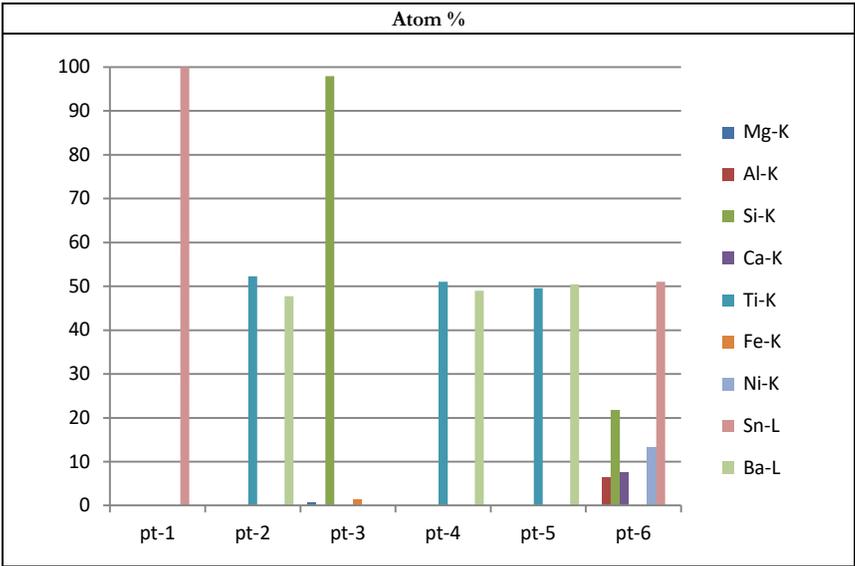
## Appendice D9 - Analisi puntuale SEM su alcune sezioni del campione iPhone 4S



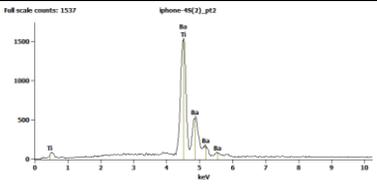
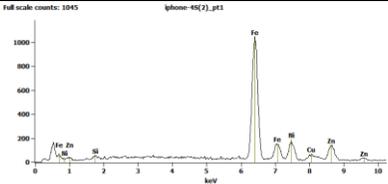
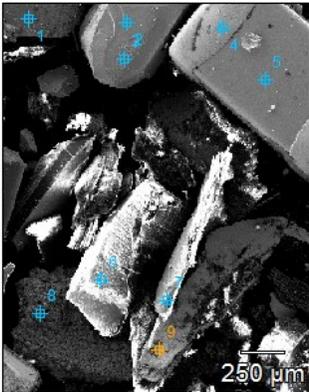


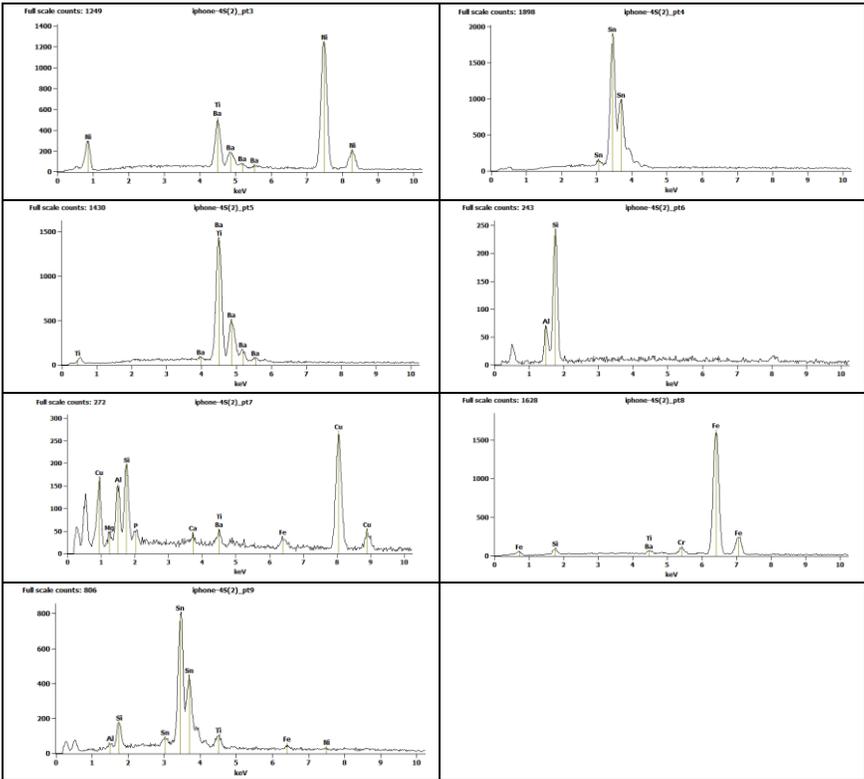
### Appendice D10 - Analisi puntuale SEM su alcune sezioni del campione iPhone 4S



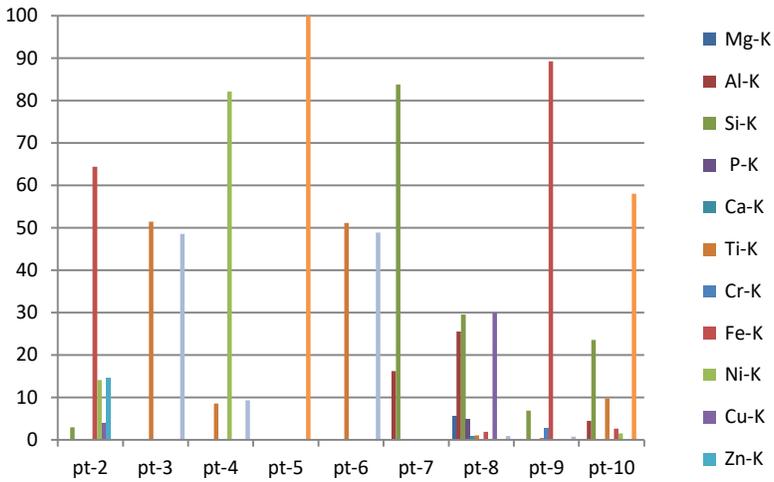


### Appendice D11 - Analisi puntuale SEM su alcune sezioni del campione iPhone 4S

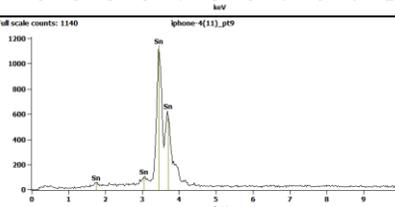
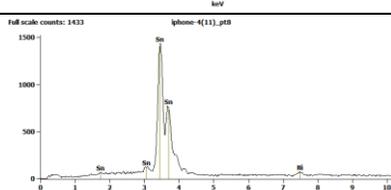
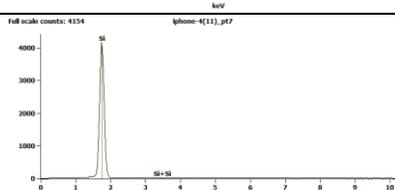
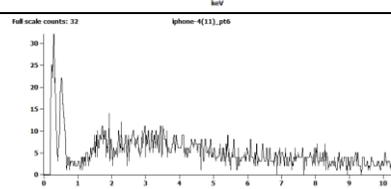
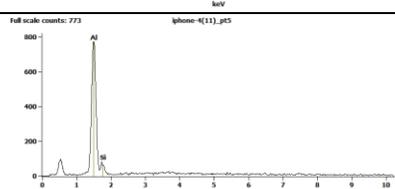
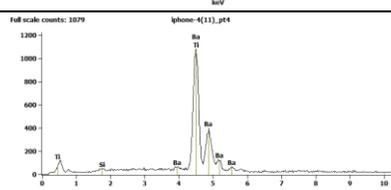
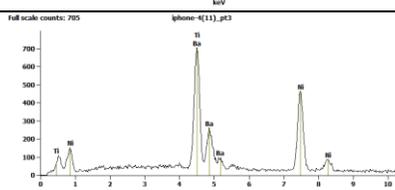
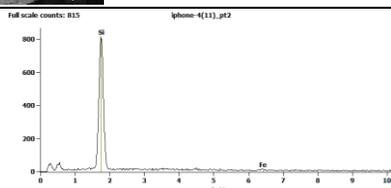
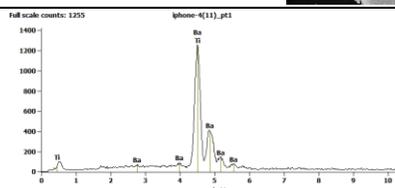
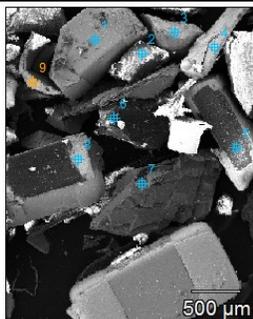


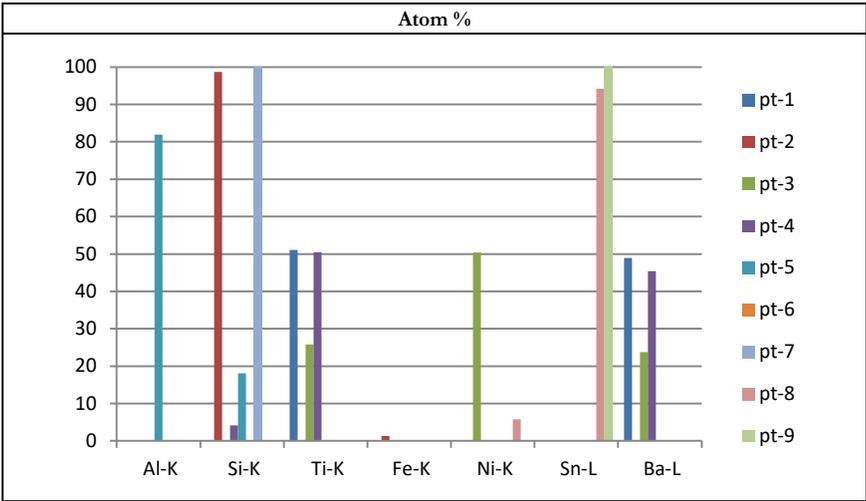


Atom %

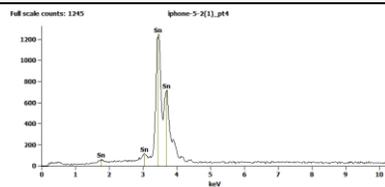
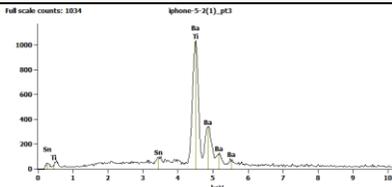
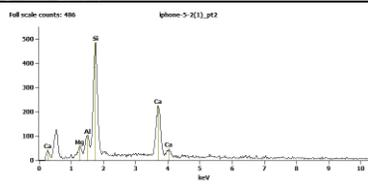
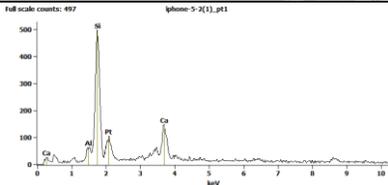
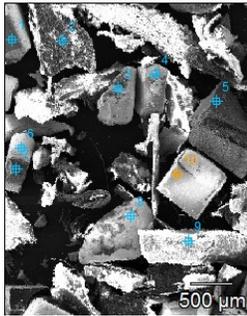


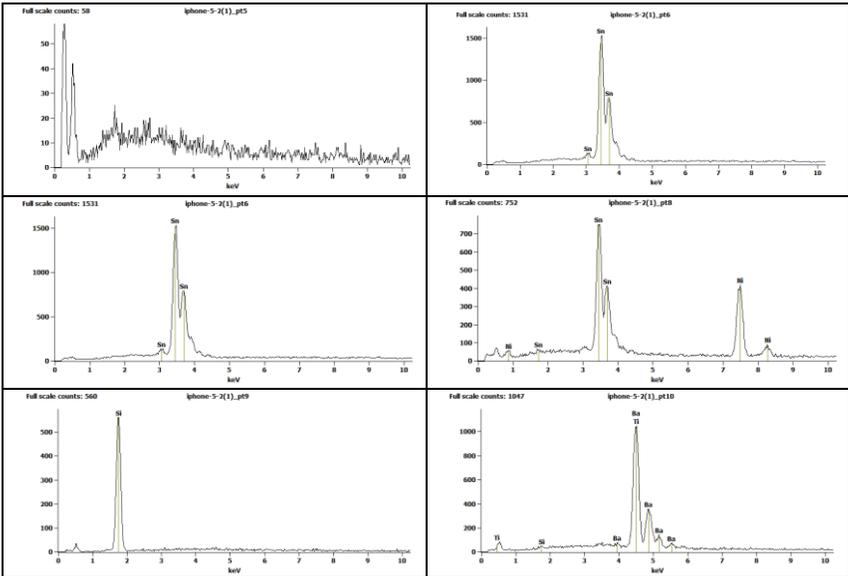
## Appendice D12 - Analisi puntuale SEM su alcune sezioni del campione iPhone 5



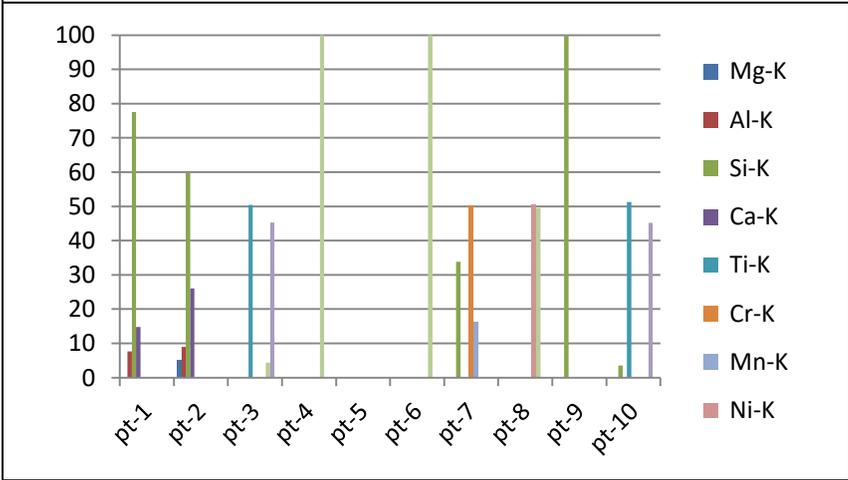


**Appendice D13 - Analisi puntuale SEM su alcune sezioni del campione iPhone 5**





Atom %



## Bibliografia

---

- [1] **Countering Weee Illegal Trade (CWIT)**. *Finanziato dall'Unione Europea e realizzato da Interpol, United Nations University (UNU), gli istituti United Nations Interregional Crime and Justice Research e Compliance Risks, l'associazione Weee Forum, l'associazione Cross-Border Research e la società Zanasi Partners.*
- [2] **Paul H. Brunner, 2011**. *Urban Mining, A Contribution to Reindustrializing the City*. Journal of Industrial Ecology. Volume 15, Number 3, pp. 339-341.
- [3] **A. Damiani, 1995**. *Tecnologie per il trattamento e lo smaltimento dei rifiuti di origine industriale - Smaltimento in Discarica*. Istituto per l'ambiente - Collana monografie, vol. n.20 pp. VII-VIII.
- [4] **Huisman, F. Magalini, 2007**. *Where are WEEE now? Lessons from WEEE: Will EPR work for the US?*. Proceedings of the 2007 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, Conference Record, pp. 149-154
- [5] **M. Goosey, 2004**. *End-of-life electronics legislation - an industry perspective*. Circuit World, 30, pp. 41-45
- [6] **Regolamento (Ue) N. 1303/2013**. Gazzetta Ufficiale Dell'unione Europea.
- [7] **M. Delfini, M. Ferrini, A. Manni, P. Massacci, L. Piga, A. Scoppettuolo, 2011**. *Optimization of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment Boards*. Journal of Environmental Protection, , vol. 2, pp. 675-682.
- [8] Directive 2008/98/EC, 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives.
- [9] Directive 94/62/EC. 20 December 1994 on packaging and packaging waste.
- [10] Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee 138 del 17.5.1993, pag. 5.
- [11] Official Journal of the European Union, L 312, 22.11.2008, p. 3
- [12] Official Journal of the European Union, L 285, 31.10.2009, p. 10
- [13] Official Journal of the European Union, L 37, 13.2.2003, p. 19.
- [14] Official Journal of the European Union, L 190, 12.7.2006, p. 1.
- [15] Official Journal of the European Union, L 24, 29.1.2008, p. 8.
- [16] **Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals**. *Regolamento (CE) n.1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio approvato il 18 dicembre 2006.*
- [17] **D. Lgs. 16 febbraio 2011, n. 15 - Attuazione della direttiva 2009/125/CE relativa all'istituzione di un quadro per l'elaborazione di specifiche per progettazione ecocompatibile dei prodotti connessi all'energia.**
- [18] **J. Sohaili, K. Shantha, S. Siti, 2011**. *A review on potential reuse of recovered nonmetallic printed circuit board waste*. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS) 2 (6): pp. 946-951
- [19] **Li, J., Duan, H. Yu, K. Liu, S. Wang, 2010**. *Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere*. Resources, Conservation and Recycling, (54), pp. 810- 815

- 
- [20] **J. S ohaili, S. Kumari Muniyandi, M. Siti Suhaila, 2012.** *A Review on Printed Circuit Board Recycling Technology.* Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences vol. 3 , pp. 2-18. Scholarlink Research Institute Journals.
- [21] **Gungor, A., and Gupta, S.M., 1998.** *Disassembly sequence planning for products with defective parts in product recovery,* (35), pp. 161–164.
- [22] **S. Owada, Y. Kiuchi, , S. Yamagata, T. Harada, in: H. Hoberg, H. Von Blottnitz (Eds.), 1997.** *Physical separation of the devices in televisions and personal computers for elemental concentration.* in: Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, vol.5, Aachen, Germany, GDMB, Clausthal-Zellerfeld, Germany, pp. 261–272.
- [23] **S. Owada, Y. Kiuchi, S. Yamagata, , T. Harada, in: H. Hoberg, and H. von Blottnitz (Eds.), 1997.** *Physical separation of the devices in televisions and personal computers for elemental concentration,* in: Proceedings of the XX
- [24] **Wills, B. A. (1988).** *Mineral Processing Technology.* 4th ed., Pergamon Press, Oxford, England, pp. 377–381
- [25] **Bakker E.J, Rem P.C., Fraunholz N, 2009.** *Upgrading mixed polyolefin waste with magnetic density separation.* Waste Management , Vol. 29, pp. 1712-1717.
- [26] **L. Muchova, E.J. Bakker, P.C. Rem, 2009.** *Precious metals in municipal solid waste incineration bottom ash.* Water Air Soil Pollut, pp. 107-116.
- [27] **H. Hoberg, , 1993.** *Applications of mineral processing in waste treatment and scrap recycling,* in: Proceedings of the XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia, Australasian Institute of Mining & Metallurgy, Parkville,Australia, pp. 27
- [28] **S. Zhang, E. Forssberg, 1997.** *Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap.* Resour. Conserv. Recycle, (21), pp. 247-269
- [29] **T., R., Mankhand, K., K., Singh, S., K., Gupta, S., Das, 2012.** *Pyrolysis of Printed Circuit Boards.* International Journal of Metallurgical Engineering, Vol. 1, pp. 102-107
- [30] **C. Quan, A. Li, N. Gao, 2009.** *Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes.* Waste Management, 29, pp. 2353–2360
- [31] **L. Long, S. Sun, S. Zhong, W. Dai, J. Liu, W. Song, 2010.** *Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards.* Journal of Hazardous Materials, (177), pp. 6263-632.
- [32] **Y. Zhou, W. Wu, K. Qiu., 2010.** *Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation.* Waste Management vol. 30, pp. 2299–2304
- [33] **G. Collodi, D. Sanfilippo.** ENCICLOPEDIA DEGLI IDROCARBURI, Snamprogetti San Donato Milanese, Milano, Italia Vol. II, pp. 325 - 338.
- [34] **M. Bientinesi, L. Petarca, 2009.** *Comparative environmental analysis of waste brominated plastic thermal treatments.* Waste Management, (29), pp. 1095- 1102.

- 
- [35] **P. Quinet, J. Proost, A. Van Lierde, 2005.** *Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes.* Mineral and Metallurgical Processing. (22), pp. 17-22.
- [36] **M.A. Faramarzi, M. Stagars, E. Pensini, W. Krebs, H. Brandl, 2004.** *Metal solubilization from metalcontaining solid materials by cyanogenic Chromobacterium violaceum.* J Biotechnol. (113), pp. 321–326.
- [37] **Y. Xiang, P. Wu, N. Zhu, T. Zhang, W. Liu, J. Wu, P. Li, 2010.** *Biorecovery of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage.* Journal of Hazardous Materials, (184), pp. 812–818.
- [38] **R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann, H. Böni, 2005.** *Global perspectives on e-waste, Environmental Impact Assessment Review*, Vol. 25, Iss: 5, pp. 436–458.
- [39] **The e-waste problem. Greenpeace International.** Available at: <http://www.greenpeace.org/international/campaigns/toxics/electronics/th-e-e-waste-problem#>
- [40] **I. Dalrymple, N. Wright, R. Kellner, N. Bains, K. Geraghty, M. Goosey, L. Lightfoot, 2007.** *An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling.* Circuit World, Vol.33 Iss:2, pp. 52–58. 2007.
- [41] **M. Goosey, 2004.** *End-of-life electronics legislation – an industry perspective.* Circuit World, Vol. 30 Iss: 2, pp. 41–45.
- [42] **G. Schmelzer, S. Wolf, H. Hoberg, 1996.** *Neues Naßaufbereitungsverfahren für Bestandteile von Rostschlacken (new wet treatment for components of incineration slag).* Gütersloh/Bauverl. BV, Aufbereitungstechnik : AT, Vol. 37 Iss:4,pp. 149-157.
- [43] **J. Cui, E. Forssberg, 2004.** *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review.* Journal of Hazardous Materials. Vol. 99, pp. 243–263.
- [44] **J. Li, Z. Xu, Y. Zhou, 2007.** *Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards.* Journal of Electrostatics, Vol. 65 pp. 233–238.
- [45] **A.C. Kasper, G. B.T. Berselli, B.D. Freitas, J. A.S. Tenório, A. M. Bernardes, H. M. Veit, 2011.** *Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper.* Waste Management, Vol. 31 pp. 2536–2545.
- [46] **J. Bachér, T. Kaartinen, J. Mäkinen, M. Wahlström, 2014.** *Froth flotation, a possible treatment method for printed circuit boards from weee.* Proceedings SUM 2014, Second Symposium on Urban Mining Bergamo, Italy; CISA Publisher.
- [47] **A.Z. Sun, Y. Xiao, J. Sietsma, H. Agterhuis, Y. Yang, 2015.** *Cleaner Process for Selective Recovery of Valuable Metals from Electronic Waste of Complex Mixtures of End-of-Life Electronic Products.* Environmental Science & Technology, Vol. 49, pp. 7981–7988.
- [48] **F.P.C. Silvas, M. M. J. Correa, M.P.K. Caldas, V.T. de Moraes, D.C.R. Espinosa, J. A.S. Tenóri, 2015.** *Printed circuit board recycling: Physical*

- 
- processing and copper extraction by selective leaching*. Waste Management, Vol. 46, pp. 503–510.
- [49] **P. Hadi, P. Gao, J.P. Barford, G. McKay, 2013**. Novel application of the nonmetallic fraction of the recycled printed circuit boards as a toxic heavy metal adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, pp. 166–170.
- [50] **S. Carol K. Linb, Chi-WaiHuia, G. Mc Kaya, 2015**. *Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization Pejman Hadia, MengXua*. Chemical and Biomolecular Engineering Department. *Journal of Hazardous Materials* 283, 234–243.
- [51] **W. Rankin, 2011**. *Minerals, Metals and Sustainability*, Meeting Future Material Needs.
- [52] **R. Sanapala, 2008**. *Characterization of FR-4 Printed Circuit Board Laminates before and after Exposure to Lead-free Soldering Conditions*. Master Thesis University of Maryland, pp. 1-8.
- [53] **S. Carol K. Linb, Chi-WaiHuia, G. Mc Kaya, 2015**. *Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization Pejman Hadia, MengXua*. Chemical and Biomolecular Engineering Department. *Journal of Hazardous Materials* 283, pp. 234–243.
- [54] **G. Grause, M. Furusawa, A. Okuwaki, T. Yoshioka, 2008**. *Pyrolysis of tetra-*ortho*-bisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards*. *Chemosphere* 71, 872–878.
- [55] **M. Goosey, R. Kellner, 2003**. *Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs)*. *Circuit World* 29, pp. 33.
- [56] **J. Cui, E. Forssberg, 2004**. *Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: a Review*. *Journal of Hazardous Materials B99* pp. 243–263.
- [57] **D. Parsons, 2006**. *Printed circuit board recycling in Australia*, in: 5th Aust. Conf. Life Cycle Assess, pp. 22–24.
- [58] **G. Agresti, G. Bonifazi, L. Calienno, G. Capobianco, A. Lo Monaco, C. Pelosi, R. Picchio, S. Serranti, 2013**. *Surface Investigation of Photo-Degraded Wood by Colour Monitoring, Infrared Spectroscopy, and Hyperspectral Imaging*. *Journal of Spectroscopy*, Volume 2013, pp. 13.
- [59] **M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, 1999**. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- [60] **P. Tatzert, M. Wolf, T. Panner, 2005**. *Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range*. *Real-Time Imaging*, Vol. 11, pp. 99-107.
- [61] **A. Gowen, C.P. O'Donnell, P.J. Cullen, G. Downey, J.M. Frias, 2007**. *Hyperspectral imaging – an emerging process analytical tool for food quality and safety control*. *Trends in Food Science and Technology*, Vol. 18, pp. 509-598.
- [62] **D. W. Sun, 2010**. *Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control*. Academic Press/Elsevier, San Diego, CA, pp. 477

- 
- [63] **A. Del Fiore, M. Reverberi, A. Ricelli, F. Pinzari, S. Serranti, A. Fabbri, G. Bonifazi, 2010.** *Early detection of toxigenic Fungi on maize by hyperspectral.* International Journal of Food Microbiology , Vol. 144, pp. 64-71.
- [64] **A.A., Gowen, C.P. O'Donnell, P.J.Cullen, S.E.J. Bellc, 2008.** *Recent applications of chemical imaging to pharmaceutical process monitoring and quality control.* European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics , Vol. 69, pp. 10-22.
- [65] **W.F. de Carvalho Rocha, G. P. Sabin, P. H. Março, R. J. Poppi, 2010.** *Quantitative analysis of piroxicam polymorphs pharmaceutical mixtures by Chemometrics.* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 106 (2), pp. 198-204
- [66] **G. Bonifazi, L. Calienno, G. Capobianco, A. Lo Monaco, C. Pelosi, R. Picchio, S. Serranti, 2015.** *Modelling color and chemical changes on normal and red heart beech wood by reflectance spectrophotometry, Fourier Transform infrared spectroscopy and hyperspectral imaging.* Polymer Degradation and Stability.
- [67] **R. Gosselin, D. Rodrigue, C. Duchesne, 2011.** *A hyperspectral imaging sensor for on-line quality control of extruded polymer composite products.* Computers and Chemical Engineering 35, 296–306., pp. 296-306.
- [68] **P. Tatzert, M. Wolf, T. Panner, 2005.** *Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range.* Real-Time Imaging , Vol. 11, pp. 99-107.
- [69] **G. Bonifazi, S. Serranti, 2006.** *Imaging spectroscopy based strategies for ceramic glass contaminants removal in glass recycling.* Waste Management, Vol. 26, p. 627-639.
- [70] **G. Bonifazi, S. Serranti, 2006.** *Hyperspectral imaging based techniques in sluff characterization.* Proceedings of SPIE Optic East 2006, 6377 Advanced Environmental, Chemical and Biological Sensing Technologies IV, October 3–4.
- [71] **G. Bonifazi, S. Serranti, 2007.** *Hyperspectral imaging based procedures applied to bottom ash characterization.* Optic East 2007, Proceedings of SPIE #6755: Advanced Environmental, Chemical and Biological Sensing Technologies V, September pp. 10–11, Seaport World Trade Center, Boston, Massachusetts, USA.
- [72] **S. Serranti, G. Bonifazi, A. Bonoli, A. Dall'Ara, 2009.** *Composting products quality assessment and monitoring by hyperspectral imaging based logics.* Proceedings of Waste-to-Resources, III International Symposium MBT&MRF, Hanover, Germany, May 12–14, 2009, pp. 584–597.
- [73] **S. Serranti, V. Luciani, G. Bonifazi, B. Hu, P.C. Rem, 2015.** *An innovative recycling process to obtain pure polyethylene from household waste.* Waste management, Vol. 35, pp. 12-20.
- [74] **SSOM.** *Spectral scanner operative manual (Version 2.0).* Italy: DV Optics S.r.l; 2008.

- 
- [75] **G. Bonifazi, S. Serranti, 2007.** *Imaging spectroscopy based strategies for ceramic glass contaminants removal in glass recycling.* Waste Management, vol. 26 pp. 627–639.
- [76] www.Specim.com
- [77] www.bruker.com
- [78] **C. Kilbride, J. Poole, T.R., 2006.** *Hutchings A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP–OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses.* Environmental Pollution, Vol. 143, p. 16-23.
- [79] **D.J. Kalnicky, R. Singhvi, 2001.** *Field portable XRF analysis of environmental samples.* Journal of Hazardous Materials, Vol. 83, pp. 93-122.
- [80] **A.M.W Hunt, R. J. Speakman, 2015.** *Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics.* Journal of Archeological Scienza, pp. 626-638.
- [81] **E. Frahm, B.A. Schmidt, B. Gasparyan, B. Yeritsyan, S. Karapetian, K. Meliksetian, D.S. Adler, 2014.** *Ten seconds in the field: rapid Armenian obsidian sourcing with portable XRF to inform excavations and surveys.* Journal of Archaeological Science, Vol. 41, pp. 333-348.
- [82] **C. Oprea, P.J. Szalanski, M.V. Gustova, I.A. Opreaa, V. Buzguta, 2009.** *XRF detection limits for dental tissues of human teeth.* Vacuum, Vol. 83, p. 166-168.
- [83] **A. Aldrian, A. Ledersteger, R. Pomberger, 2014.** *Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF.* Waste Management, vol. 36, pp. 297–304.
- [84] **P.P. Sheng, T. H. Etsell, 2007.** *Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia.* Waste Manage Res 2007, vol. 25, pp. 380–383.
- [85] **J. Zhou, K. Walton, D. Laskovski, P. Duncan, Galvin K.P., 2006.** *Enhanced separation of mineral sands using the Reflux Classifier.* Minerals Engineering, vol. 19, pp. 1573-1579.
- [86] **G. Ngyentranlam, K.P. Galvin, 2001.** *Particle classification in the reflux classifier.* Minerals Engineering, vol. 14, pp. 1081-1091.
- [87] **K.P. Galvin, E. Doroodchi, A.M. Callen, N. Lambert, S.J. Pratten, 2002.** *Pilot plant trial of the Reflux Classifier.* Minerals Engineering, vol. 15, pp. 19-25.
- [88] **P. Ponder, 1925.** *On sedimentation and Rouleaux formation.* Quarterly Journal of Experimental Physiology, Vol. 15, pp. 235-252.
- [89] **H. Nakamura, K. Kuroda, 1937.** *La cause de l'accélération de la vitesse de sédimentation des suspensions dans les récipients inclinés.* J. of Med. College in Keijo, 8, pp. 256-296.
- [90] **D. Laskovski, P. Duncan, P. Stevenson, J. Zhou, K.P. Galvin. 2006.** *Segregation of hydraulically suspended particles in inclined channels.* Chemical Engineering Science, 61 pp. 7269–7278.

- 
- [91] **A. Callen, B. Moghtaderi, K.P. Galvin, 2006.** *Use of parallel inclined plates to control elutriation from a gas fluidised bed.* Chemical Engineering Science, in press, pp. 100-125.
- [92] **P. Geladi, H. Grahan, J. Burger, 2007.** *Multivariate images, hyperspectral imaging: background and equipment.* Techniques and Applications of Hyperspectral Image analysis, pp.1-15.
- [93] *www.eigenvector.com*
- [94] **R.J. Barnes, M.S. Dhanoa, S.J. Lister, 1989.** *Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra.* Appl. Spectrosc. 43 (5), pp. 772-777.
- [95] **H. Martens, M. Hoy, B.W. Wise, R. Bro, P.B. Brockhoff, 2003.** *Pre-whitening of data by covariance-weighted preprocessing.* Journal of Chemometrics, Vol. 17, pp. 153-165.
- [96] **S. Serranti, A. Gargiulo, G. Bonifazi, 2012.** *Hyperspectral imaging for process and quality control in recycling plants of polyolefin flakes.* Journal of Near Infrared Spectroscopy, vol. 20, pp.573-581.
- [97] **M. Barker, W. Rayens, 2003.** *Partial Least Squares for discrimination.* Journal of Chemometric, Vol. 17, pp. 166-173.
- [98] **P. Geladi, H. Grahan, J. Burger, 2007.** *Multivariate images, hyperspectral imaging: background and equipment.* Techniques and Applications of Hyperspectral Image analysis, pp.1-15.
- [99] **S. Serranti, D. Cesare, F. Marini, G. Bonifazi, 2013.** *Classification of oat and groat kernels using NIR hyperspectral imaging.* Talanta, Vol. 103, pp. 276-284.
- [100] **P. Rem, F. Di Maio, H. Bin, , G. Houzeaux, L. Balthes, M. Tierean, 2013.** *Magnetic Fluid Equipment for Sorting Secondary polyolefins from Waste.* Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ). Vol. 12 Issue 5, pp. 951-958.
- [101] **S. Serranti, G. Bonifazi, 2011.** *Characterization of post-consumer polyolefin from building waste by hyperspectral imaging for quality control in recycling processes.* Waste Management Journal 3, pp. 2217-2227.
- [102] **P. Massarini, P. Muraro, 2015.** *RDF: from waste to resource – the Italian case.* Energy Procedia. vol. 81, pp. 569–584.
- [103] **J. Cui, E. Forssberg, 2003.** *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review.* In Journal of Hazardous Materials, B99, pp. 243–263.
- [104] **S. Zhang, E. Forssberg, 1999.** *Intelligent Liberation and classification of electronic scrap.* Powder Technology, vol. 105, pp.295–301.
- [105] **L. Jianzhi , P. Shrivastava, , G. Zong, Z. Hong-Chao , 2004.** Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions vol. 27, pp. 334 - 42.
- [106] **H.M. Veit, T.R. Diehl, A.P. Salami, J.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J.A.S. Teno Rio, 2005.** Utilization of magnetic and electrostatic separation

- 
- in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, pp.67-74.
- [107] **M. Delfini, M. Ferrini, A. Manni, P. Massacci, L. Piga, A. Scoppettuolo, 2011.** Optimization of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment Boards. *Journal of Environmental Protection*, , vol. 2, pp. 675-682.
- [108] **European Commission**, Brussels, 26.1.2011. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic And Social Committee and the Committee of the Regions. A resource-efficient Europe – Flagship initiative under the Europe 2020 Strategy.