



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

**Corso di Laurea Magistrale in
Rischio Ambientale e Protezione Civile**

**Sviluppo di nuovi processi sostenibili per l'estrazione di
metalli di valore da schermi LCD a fine vita**

**Development of new sustainable processes for the extraction of
valuable metals from LCD screens at the end-of-life**

Tesi di Laurea Magistrale di:
Luigi Marco Indino

Relatore:
Prof.ssa Francesca Beolchini

Correlatore:
Prof.ssa Alessia Amato

Phd Alessandro Becci

A.A. 2021 / 2022

INDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUZIONE | 1 |
| 1.1 Definizione RAEE | 1 |
| 1.2 Inquadramento legislativo (Europa, Italia) – Direttiva RAEE | 2 |
| 1.3 Attuale gestione RAEE | 3 |
| 1.3.1 Scenari gestione RAEE globale | 3 |
| 1.3.2 Gestione RAEE Europa | 6 |
| 1.3.3 Gestione RAEE Africa | 6 |
| 1.3.4 Gestione RAEE Asia | 7 |
| 1.3.5 Gestione RAEE America Settentrionale | 7 |
| 1.3.6 Gestione RAEE America Latina | 9 |
| 1.3.7 Gestione RAEE Oceania | 9 |
| 1.3.8 Gestione RAEE nazioni | 10 |
| 1.4 Materie prime critiche UE | 22 |
| 1.5 Riciclo RAEE e Urban Mining | 29 |
| 1.6 Rifiuti LCD e recupero indio | 34 |
| 1.7 Strategie di recupero indio da schermi LCD a fine vita | 38 |
| 1.7.1 Approcci pirometallurgici | 38 |
| 1.7.2 Approcci idrometallurgici | 40 |
| 1.7.3 Processo biometallurgico | 44 |

| | |
|--|----|
| 1.7.4 Altri processi..... | 45 |
| 2. SCOPO DEL LAVORO | 47 |
| 3. MATERIALI E METODI | 49 |
| 3.1 Caratterizzazione del rifiuto | 49 |
| 3.2 Prova I..... | 52 |
| 3.2.1 Lisciviazione dei metalli | 52 |
| 3.2.2 Cementazione: recupero dei metalli..... | 54 |
| 3.2.3 Materiali e apparecchiature per il trattamento completo in scala pilota di laboratorio | 55 |
| 3.3 Prova II..... | 57 |
| 3.4 Prova III | 58 |
| 3.5 Prova IV | 60 |
| 3.6 Analisi di sostenibilità ambientale..... | 62 |
| 3.6.1 Definizione LCA..... | 62 |
| 3.6.2 Definizione dell'obiettivo e dello scopo (Fase 1)..... | 64 |
| 3.7 Analisi chimiche | 66 |
| 3.7.1 Analisi campioni solido/liquido..... | 66 |
| 3.7.2 Analisi XRF | 66 |
| 4. RISULTATI..... | 69 |
| 4.1 caratterizzazione del rifiuto..... | 69 |
| 4.2 Prova I..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| 4.3 Prova II..... | 76 |
| 4.4 Prova III | 80 |
| 4.5 Prova IV | 85 |
| 4.6 Analisi di sostenibilità ambientale..... | 89 |
| 4.6.1 Analisi dell'inventario (Fase 2) | 89 |
| 4.6.2 Valutazione dell'impatto del ciclo di vita (LCIA) (Fase 3) | 91 |
| 5. DISCUSSIONI..... | 96 |
| 5.1 Caratterizzazione del campione..... | 96 |
| 5.2 Prova I..... | 96 |
| 5.3 Prova II..... | 97 |
| 5.4 Prova III | 98 |
| 5.5 Prova IV | 99 |
| 5.6 Analisi di sostenibilità ambientale (Fase 4) | 100 |
| 6. CONCLUSIONI..... | 102 |

1. INTRODUZIONE

1.1 Definizione RAEE

I rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), sono il singolo flusso di rifiuti in più rapida crescita al mondo, con un tasso di crescita annuo del 3–4%. Questa rapida crescita è attribuibile ai progressi e all'evoluzione delle AEE e alla loro sempre maggiore integrazione nelle attività quotidiane (Shittu et al., 2021). Mentre i Paesi sviluppati (in particolare in Europa e in America) sono stati prevalentemente i maggiori produttori di RAEE, i Paesi in via di sviluppo ed emergenti in Asia e in Africa stanno avanzando in questo senso. Un riepilogo dei dati sulla generazione globale è presentato in figura 1.1. e tabella 1.1.

Oltre alle forme terrestri di RAEE, notiamo che ci sono probabilmente più di 500.000 pezzi di rifiuti spaziali antropogenici, molti dei quali possono essere definiti RAEE. Sebbene attualmente non esista alcun meccanismo per riportare i detriti spaziali sulla Terra per un potenziale recupero, le strategie per la rimozione dei detriti spaziali sono attualmente in evoluzione (Shittu et al., 2021).

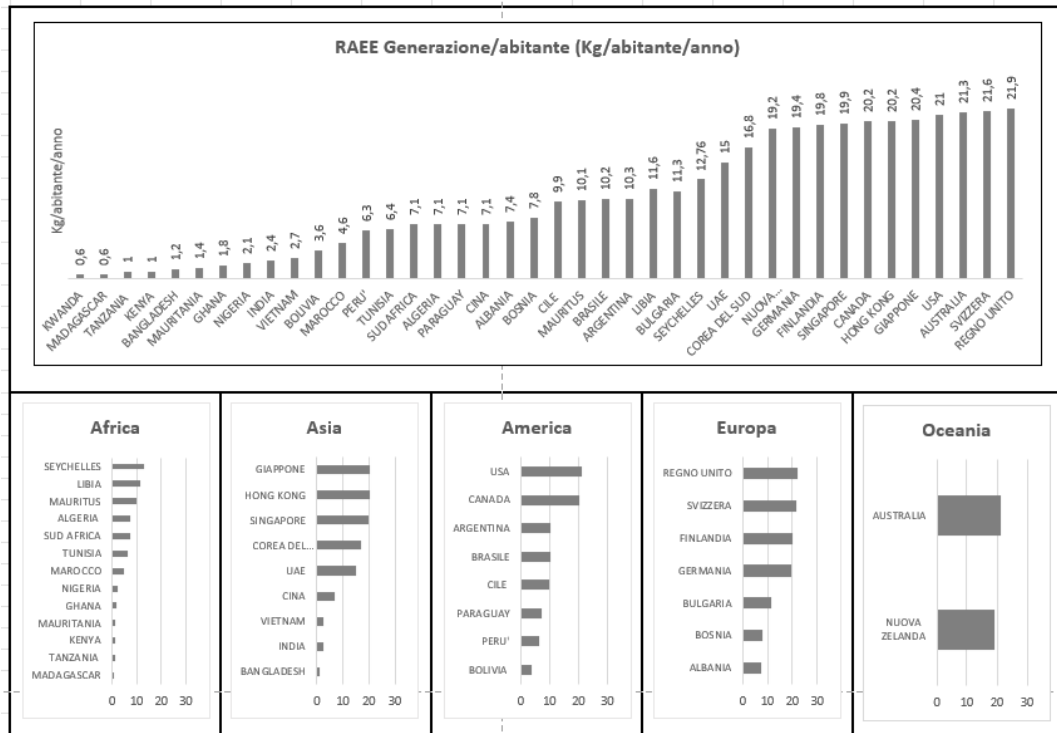


Figura 1.1 Sintesi della produzione globale di RAEE (kg/persona/anno) (Shittu et al., 2021)

Tabella 1.1 Dati sulla generazione globale di RAEE per il 2019 (Adrian et al., 2020)

| continente | popolazione (milioni) | RAEE totali generati (MT) | RAEE generati (kg/abitante/anno) |
|------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Africa | 1152 | 2,9 | 2,5 |
| America | 984 | 13,1 | 13,3 |
| Asia | 4445 | 24,9 | 5,6 |
| Europa | 740 | 12 | 16,3 |
| Oceania | 42 | 0,7 | 16,1 |

1.2 Inquadramento legislativo (Europa, Italia) – Direttiva RAEE

I RAEE sono tutti quegli oggetti che per funzionare dipendono dalla corrente elettrica collegati alla rete oppure alimentati da pile e batterie di cui ci si vuole liberare perché non sono più funzionanti o obsoleti.

La definizione tecnica di RAEE è proposta all'art. 4 lettera e del D. Lgs. 49/2014, la normativa cardine in tema di RAEE a livello nazionale, che ha dato attuazione alla dir. 2012/19/UE:

“Le apparecchiature elettriche o elettroniche che sono rifiuti ai sensi dell’articolo 183, comma 1, lettera a) del D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, inclusi tutti i componenti, sottoinsiemi e materiali di consumo che sono parte integrante del prodotto al momento in cui il detentore si disfi, abbia l’intenzione o l’obbligo di disfarsene.” I RAEE si distinguono dagli altri rifiuti per la presenza del simbolo del cassonetto barrato e si suddividono in due categorie: domestici e professionali.

I RAEE domestici sono rifiuti elettronici originati dai nuclei domestici e d’origine commerciale, industriale, istituzionale e di altro tipo analoghi, per natura e quantità, a quelli originati dai nuclei domestici. I RAEE che potrebbero essere usate sia dai nuclei domestici sia da soggetti diversi dai nuclei domestici sono in ogni caso considerati RAEE provenienti dai nuclei domestici.

RAEE domestici sono ripartiti in 5 categorie:

R1: FREDDO E CLIMA

R2: GRANDI BIANCHI

R3: APPARECCHI CON SCHERMI

R4: PICCOLI ELETTRODOMESTICI ED ELETTRONICA

R5: SORGENTI LUMINOSE

La Direttiva RAEE del 2012 ha inserito i monitor LCD a fine vita nella Categoria 3, relativa alle apparecchiature informatiche e di telecomunicazione, con target dell’80% per il recupero e del 70% per il riutilizzo e riciclo da raggiungere entro agosto 2018.

1.3 Attuale gestione RAEE

1.3.1 Scenari gestione RAEE globale

La produzione globale di RAEE nel 2019 è stata di circa 54 milioni di tonnellate (MT), in aumento rispetto alle 45 MT registrate nel 2016, con una media globale di 7,3

kg/persona/anno. Si prevede che questo tasso di generazione aumenterà significativamente nei prossimi anni, come si può vedere nella figura 1.3.1, con un volume totale generato che dovrebbe salire a 75 MT entro il 2030 (Adrian et al., 2020).

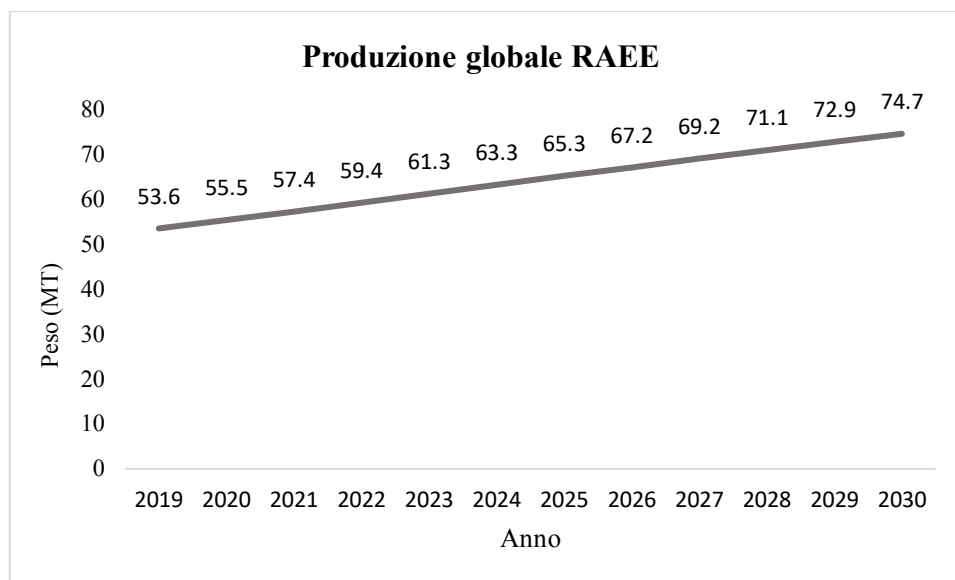


Figura 1.3.1 generazione RAEE tra il 2019 e il 2030

Si sta rilevando estremamente impegnativo sviluppare strategie per gestire i RAEE in modo efficace su scala globale. Diversi metodi e scenari di gestione dei RAEE si verificano in tutto il mondo, con variazioni da regione a regione (Adrian et al., 2020). Tuttavia, sono stati identificati e classificati quattro tipici scenari di gestione:

- **scenario 1.** I RAEE sono formalmente documentati e raccolti. La raccolta dei RAEE in questo scenario viene solitamente effettuata tramite punti di raccolta comunali, produttori e rivenditori di AEE o tramite sistemi di raccolta dedicati. Gli articoli di RAEE raccolti vengono trasportati in strutture di trattamento specializzate, dove vengono trattati tramite processi di smontaggio manuale, triturazione e riciclaggio dei materiali, in condizioni controllate per garantire modalità di trattamento rispettose dell'ambiente.

- **scenario 2.** È caratterizzato dallo smaltimento diretto dei RAEE insieme ai rifiuti domestici misti. I consumatori smaltiscono i RAEE insieme ai rifiuti domestici non differenziati. I rifiuti misti possono quindi essere destinati alla discarica o all'incenerimento, a seconda dei metodi di smaltimento prevalenti.
- **scenario 3.** Prevede la raccolta non ufficiale di RAEE. Gli intermediari e i commercianti di rifiuti possono essere coinvolti in queste attività. I risultati includono il riciclaggio dei RAEE raccolti presso strutture specializzate, la ristrutturazione o l'esportazione nei paesi in via di sviluppo. A differenza dello scenario 1, i RAEE raccolti in questo scenario non sono documentati ufficialmente, rendendo la produzione e le quantità raccolte difficili da controllare o tracciare; ciò può essere dovuto all'assenza di requisiti legali o di un quadro per la gestione dei RAEE. Di conseguenza, il trattamento dei RAEE raccolti potrebbe non essere rispettoso dell'ambiente o i RAEE potrebbero essere destinati all'esportazione illegale.
- **scenario 4.** È il più diffuso nei Paesi in via di sviluppo e prevede la raccolta informale di RAEE presso i consumatori da parte di intermediari e rottamatori di rifiuti. Queste attività non sono regolamentate in quanto vi è assenza, o nessuna applicazione, della legislazione relativa alla gestione dei RAEE. Di conseguenza, i metodi di trattamento sono spesso basilari e rudimentali; in genere, i raccoglitori cercano componenti metallici all'interno dei RAEE e ricorrono alla combustione aperta e alla lisciviazione acida per l'estrazione del metallo. Questo scenario, che prevede il riutilizzo, la riparazione e la cannibalizzazione dei RAEE per parti, si verifica anche in Europa.

1.3.2 Gestione RAEE Europa

In Europa sono stati prodotti 12 milioni di tonnellate (MT) di RAEE nel 2019. La gestione RAEE avviene tramite Direttiva RAEE (Direttiva 2012/19/UE) che è uno strumento legislativo istituito dall'Unione Europea per consentire una gestione ecocompatibile di rifiuti elettronici. In vigore dal 2003, fissa obiettivi per la raccolta e il riciclaggio dei RAEE per tutti gli Stati membri. L'obiettivo principale della seguente direttiva è la riduzione al minimo della produzione di RAEE promuovendo e migliorando le prestazioni ambientali attraverso il riutilizzo, il riciclo e il recupero dei materiali. Dal 2019, il tasso minimo di raccolta richiesto è pari al 65% della media di RAEE immesse sul mercato nei 3 anni precedenti o all'85% dei RAEE prodotti annualmente in ciascuno Stato Membro.

1.3.3 Gestione RAEE Africa

In Africa si stima che nel 2019 siano state generate 2,9 MT di RAEE, con le quantità più elevate provenienti dall'Africa occidentale. Inoltre, questo continente è la destinazione di quantità significative di RAEE esportate dai Paesi sviluppati. La tendenza, unita a un'infrastruttura inadeguata per la gestione dei RAEE e all'inadeguatezza o alla mancanza di una legislazione sui RAEE, ha contribuito sulla sfida della gestione dei RAEE in Africa. Mentre la legislazione specifica RAEE è carente o non adeguatamente applicata in molti Paesi africani. Esistono accordi internazionali come la Convenzione di Basilea e le Convenzioni di Bamako per regolamentare e controllare i movimenti transfrontalieri di rifiuti pericolosi (inclusi RAEE).

1.3.4 Gestione RAEE Asia

In Asia la produzione di RAEE, nel 2019, è stata di 24,9 MT, quasi il 50% dei RAEE generati a livello globale. Ciò rende il continente asiatico il più grande generatore di RAEE a livello globale. In generale i Paesi asiatici generano grandi quantità di RAEE a causa della rapida crescita dell'industria elettronica e dell'elettrificazione. La gestione dei RAEE in Asia può essere molto diversa a seconda dei Paesi. In molti Paesi asiatici, la gestione dei RAEE può essere problematica, con prassi di smaltimento inadeguate e pericolose, come la combustione all'aperto o la discarica incontrollata. Ciò può causare gravi problemi ambientali e di salute pubblica.

Tuttavia, alcuni Paesi asiatici stanno facendo progressi nella gestione dei RAEE. Ad esempio, il Giappone ha introdotto un sistema di raccolta e riciclaggio dei RAEE molto avanzato, che ha portato a tassi di riciclaggio superiori al 90%. La Corea del Sud e Taiwan hanno, anche esse, implementato programmi di gestione dei RAEE simili a quelli del Giappone. Inoltre, ci sono anche organizzazioni non governative e aziende private in Asia che lavorano per migliorare la gestione dei RAEE, ad esempio offrendo servizi di raccolta e riciclaggio. In generale, la gestione dei RAEE in Asia sta diventando sempre più importante, e molti governi e organizzazioni stanno cercando di trovare soluzioni sostenibili per questo problema crescente.

1.3.5 Gestione RAEE America Settentrionale

In Nord America, la gestione dei RAEE è regolamentata a livello federale, statale e locale. Il Canada e gli Stati Uniti sono i maggiori produttori di RAEE di questa regione, di cui 0,7 MT per il Canada e 6,9 MT per gli USA.

Il Canada non ha una legislazione RAEE, tuttavia il Ministero dell'Ambiente è responsabile della gestione di essi. La gestione dei RAEE in Canada è gestita

prevalentemente dal settore privato nell'ambito di un Programma di *Stewardship: Electronic Product Stewardship Canada* (EPSC). Otto province hanno programmi di gestione dei prodotti in Canada. Questi programmi hanno portato alla proliferazione di organizzazioni di gestione dei RAEE nelle province. Queste organizzazioni richiedono licenze operative, che vengono rilasciate previa verifica effettuata dal *Recycler Qualification Office* (RQO). Il RQO gestisce il programma nazionale di qualificazione dei riciclatori, che garantisce che i RAEE vengano riciclati in modo sicuro dal punto di vista ambientale. I riciclatori raccolgono e riciclano principalmente laptop, personal computer, insieme ad altre periferiche associate e piccoli elettrodomestici.

Negli USA, la gestione dei RAEE è regolamentata da diverse leggi federali e statali. Una delle leggi federali più importanti per la gestione dei RAEE negli Stati Uniti è la legge "*Resource Conservation and Recovery Act*" (RCRA), che definisce i rifiuti pericolosi e stabilisce i requisiti per la loro gestione. Inoltre, esiste anche la "*Electronic Waste Recycling Act*" che richiede ai produttori di elettronica di raccogliere e riciclare una quantità specifica di RAEE in base alle loro vendite annuali nello stato. Altre leggi e regolamenti statali possono variare in base allo stato, ma in generale gli Stati Uniti stanno facendo progressi nella gestione dei RAEE.

Esistono anche diverse organizzazioni che offrono programmi di riciclaggio dei RAEE negli Stati Uniti, sia a livello nazionale che a livello locale. Ad esempio, la "*Consumer Technology Association*" (CTA) ha creato il programma "*eCycling Leadership Initiative*", che aiuta i produttori di elettronica a gestire i loro RAEE in modo responsabile e sostenibile.

In generale, la gestione dei RAEE negli Stati Uniti sta diventando sempre più importante, e ci sono molte iniziative sia pubbliche che private che cercano di affrontare questo problema in modo efficace e sostenibile.

1.3.6 Gestione RAEE America Latina

In America Latina si sta registrando una maggiore espansione delle Tecnologia dell'informazione e della comunicazione (ITC) e un rapido aumento delle vendite di computer e telefoni cellulari. Nel complesso, genera oltre 4,5 MT di RAEE all'anno e si prevede che questa cifra aumenterà costantemente. Ciò può essere attribuito alla rapida urbanizzazione, con un tasso del 75% rispetto alla media globale del 50%. In America Latina esiste una serie di quadri legali e normativi sui RAEE, che hanno portato a pratiche di gestione dei RAEE in alcuni paesi.

1.3.7 Gestione RAEE Oceania

La gestione dei RAEE in Oceania può variare notevolmente a seconda dei paesi dell'area. In generale, tuttavia, i paesi dell'Oceania generano meno RAEE rispetto ad altre parti del mondo, ma la gestione dei RAEE può comunque essere problematica a causa della mancanza di infrastrutture di gestione dei rifiuti adeguati. Ad esempio, in molti paesi dell'Oceania, come le isole del Pacifico, i RAEE vengono spesso esportati in Asia o in altre parti del mondo per essere smaltiti o riciclati. Questo può portare a problemi di smaltimento illegale e alla perdita di materie prime preziose.

Tuttavia, ci sono anche paesi dell'Oceania che stanno facendo progressi nella gestione dei RAEE. Ad esempio, l'Australia ha introdotto il programma "*National Television and Computer Recycling Scheme*" nel 2011, che obbliga i produttori di elettronica a finanziare e gestire il riciclaggio dei RAEE.

In Nuova Zelanda, esiste un programma nazionale di riciclaggio dei RAEE che ha portato a tassi di riciclaggio superiori al 90% per alcuni tipi di RAEE.

In generale, la gestione dei RAEE in Oceania sta diventando sempre più importante, e molti governi e organizzazioni stanno cercando di trovare soluzioni sostenibili per questo problema crescente.

1.3.8 Gestione RAEE nazioni

In tabella 1.3 sono illustrate le nazioni dei vari continenti con la propria gestione e regolamentazione di RAEE.

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|-----------|--------------------------------|---|
| Europa | Finlandia | 0,11 | La Finlandia disponeva di un regime di responsabilità del produttore prima dell'esistenza della direttiva RAEE per la gestione dei rifiuti di pneumatici, carta da macero e imballaggi. La direttiva RAEE è stata armonizzata con la legislazione esistente (legge finlandese sui rifiuti [1072/1993]) per stabilire un quadro per la gestione dei RAEE. La legislazione modificata (<i>Finnish Waste Act 452/2004</i>) impone ai produttori di facilitare la gestione (compreso il riutilizzo e il recupero) delle AEE che immettono sul mercato, anche sostenendo i costi sostenuti |
| | Germania | 1,6 | La direttiva WEEE è stata recepita in Germania tramite la legge che regola la vendita, la restituzione e lo smaltimento ecologicamente corretto di apparecchiature elettriche ed elettroniche (ElektroG). I produttori sono tenuti a registrarsi presso il registro <i>Elektro-Altgeraete</i> (registro nazionale dei rifiuti di apparecchiature elettriche) |
| | Svizzera | 0,2 | La Svizzera è stato il primo paese al mondo ad inaugurare un sistema formale di gestione dei RAEE. La SENS, nota anche come Fondazione svizzera per la gestione dei rifiuti, è il primo programma EPR per la gestione dei RAEE in Svizzera che raccoglie i RAEE per conto di produttori e rivenditori. Inizialmente con un ambito limitato alla sola raccolta di frigoriferi e congelatori, si è successivamente ampliato per raccogliere una gamma più ampia di AEE domestiche. |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|-------------|--------------------------------|--|
| | Regno Unito | 1,59 | L' <i>Environment Agency</i> (EA) è responsabile della supervisione della gestione dei RAEE in Inghilterra e, fino al 2013, in Galles; in Scozia è responsabile la <i>Scottish Environmental Protection Agency</i> (SEPA, 2017). La Direttiva RAEE è stata recepita nel Regno Unito (UK) come Regolamento RAEE, che è stato pienamente attuato nel gennaio 2007. |
| | Altro | - | La subregione balcanica in Europa è stata, in passato, una destinazione dei RAEE provenienti dai paesi sviluppati. Questo, oltre ai RAEE generati internamente, ha portato a sfide nella gestione dei RAEE nella regione. Alcuni paesi della regione hanno una legislazione RAEE tra cui Albania, Bosnia, Slovenia e Bulgaria, gli ultimi due sono Stati membri dell'UE. L'Albania genera 20KT di RAEE all'anno con 0,6 kg generati per persona all'anno, rendendola uno dei generatori più bassi di RAEE in Europa. All'estremità superiore della generazione pro capite si trova la Slovenia, che genera 16,1 kg/persona/anno e un totale di 33 KT all'anno. La Bulgaria e la Bosnia-Erzegovina generano rispettivamente 79KT e 25KT di RAEE. La raccolta e il riciclaggio dei RAEE è relativamente bassa in questa regione rispetto all'Europa occidentale, anche se la Bulgaria, secondo quanto riferito, raccoglie oltre il 60% dei RAEE prodotti ogni anno |
| Africa | Ghana | 0,05 | La legislazione RAEE è stata approvata in Ghana nel 2016. Conosciuta come <i>Hazardous and Electronic Waste Control Management Bill</i> , 2016, mira a portare un certo controllo nel settore della gestione dei RAEE. Mira a regolamentare e limitare l'afflusso di RAEE dall'estero, come stabilito dalla Convenzione di Basilea, e a gestire i RAEE generati internamente |
| | Kenya | 0,05 | Il Kenya è firmatario delle Convenzioni di Basilea e di Bamako che limitano il movimento transfrontaliero dei RAEE. Il <i>Kenyan E-waste Act</i> è la legislazione più recente in materia di RAEE, ma deve ancora essere formalmente approvata e prevede la gestione del fine vita dei RAEE come responsabilità dei produttori. EPRON (<i>Extended Producer Responsibility Organization of Nigeria</i>) è stata costituita nel 2018 e coinvolge aziende come Dell e Microsoft |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|------------|--------------------------------|--|
| | Nigeria | 0,3 | <p>La Nigeria ha vietato l'importazione di dispositivi elettronici usati nel 2011. I RAEE/AEE prossimi alla fine del ciclo di vita sono spesso mescolati con apparecchiature elettriche ed elettroniche usate (UEEE). Il regolamento NESREA (<i>National Environmental [Electrical/Electronic Sector] Regulations 2010 S.1.No 23</i>) richiede agli importatori di UEEE di registrarsi presso la <i>National Environmental Standards and Regulations Enforcement Agency</i> (NESREA) prima di iniziare l'importazione</p> |
| | Sud Africa | 0,41 | <p>La Convenzione di Basilea è ratificata dal Sudafrica, anche se in particolare non è firmatario della Convenzione di Bamako che pone un divieto totale di sostanze pericolose, compresi i RAEE. Questo per garantire il possibile commercio e riciclaggio di rifiuti pericolosi nel paese. Esiste una strategia nazionale di gestione dei rifiuti, in base alla quale i RAEE sono classificati come rifiuti pericolosi. Il piano di gestione dei RAEE sviluppato dall'industria elettronica è stato inoltrato al Dipartimento per gli affari ambientali, che prevede di introdurre una tassa EPR da riscuotere dai produttori di RAEE e utilizzare per finanziare i sistemi di conformità dei produttori (PCS)</p> |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|-------------------|----------------|---------------------------------------|--|
| | Altro | | <p>In Nord Africa e nella subregione del Maghreb, l'Algeria genera 252 KT di RAEE con una generazione pro capite di 6,2 kg/persona/anno, il che la rende uno dei maggiori contributori di RAEE in Africa. Attualmente l'Algeria non dispone di una legislazione specifica sui RAEE e di una raccolta ufficiale registrata di RAEE. La Libia ha un tasso molto alto di generazione annua di RAEE pro capite pari a 11 kg; questo è aumentato rispetto agli 8,3 kg/persona/anno riportati nel 2014. Ci sono poche informazioni sulla raccolta e il riciclaggio in quanto non avviene una registrazione formale. La Mauritania è all'estremità inferiore del trend di produzione in quanto genera 1,3 kg/persona/anno, inferiore alla media continentale. La quantità totale generata in Mauritania nel 2016 è stata di circa 5,1 KT. Il Marocco non è noto per avere una legislazione sui RAEE; ha prodotto 127 KT di RAEE nel 2016 (3,7 kg/persona/anno). La Tunisia ha proposto piani per introdurre un sistema fiscale che si ritiene serva a finanziare i regimi di conformità. La produzione totale di RAEE è di 63 KT.</p> |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|---------|--------------------------------|---|
| | | | <p>Nell'Africa orientale e meridionale, la Tanzania ha generato 38 KT di RAEE nel 2016. Non esiste una legislazione sulla gestione dei RAEE ed esiste un settore informale significativo incentrato sulla raccolta e il riciclaggio. È in atto un partenariato tra Finlandia e Tanzania per il trasferimento di conoscenze e competenze che prevede l'assemblaggio di stampanti 3D utilizzando frazioni di materiali provenienti da RAEE riciclati. Il Ruanda ha elaborato una politica sulla gestione dei RAEE nel 2012; il sistema di gestione dei RAEE proposto deve basarsi sul principio EPR e lo sviluppo del quadro è ancora in corso. Il Madagascar ha generato 14 KT di RAEE nel 2016. Ha messo in atto un decreto nel 2015 per sviluppare un piano nazionale di gestione dei rifiuti elettronici basato sul principio EPR su dati storici e futuri flussi RAEE. Le Seychelles hanno generato la più alta generazione di RAEE pro capite in Africa nel 2016 (11,5 kg/persona/anno). Ciò potrebbe essere in parte attribuito al suo elevato PIL e reddito pro capite. Si dice che i RAEE alle Seychelles siano generalmente mescolati con i rifiuti generici. Mauritius è anch'essa nella fascia alta per quanto riguarda le stime sulla produzione di RAEE (8,5 kg/persona/anno) e attualmente non dispone di una legislazione relativa ai RAEE.</p> |
| Asia | Cina | 10.1 | <p>La legislazione relativa ai RAEE in Cina è stata sviluppata nell'ultimo decennio, fornendo il quadro legale per la raccolta e il trattamento ufficiali dei RAEE. La normativa nazionale prevede la raccolta e il trattamento di piccole e grandi apparecchiature elettriche come televisori, frigoriferi, lavatrici; schermi/monitor e apparecchiature ICT. Secondo quanto riferito, nel 2016 è stato raccolto il 18% del totale dei RAEE generati, pari a 1,3 tonnellate. Esiste un sistema di raccolta formale dei RAEE in Cina che comprende stazioni di raccolta autorizzate e riciclatori. Queste entità sono in concorrenza diretta per i RAEE con i raccoglitori informali che sono più diffusi e facilmente accessibili.</p> |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|-----------|--------------------------------|---|
| | Honk Kong | 0.15 | La raccolta informale è effettuata principalmente tramite ritiro porta a porta, per lo più da venditori ambulanti. I RAEE raccolti tramite questi canali raramente sono destinati ai sistemi di trattamento ufficiali, ma vanno alle officine di riparazione o alle case di smontaggio, a seconda delle condizioni degli articoli. Hong Kong ha recentemente istituito il suo primo impianto di riciclaggio formale per il trattamento dei RAEE. La struttura, che è sostenuta dal governo in collaborazione con una società tedesca di gestione dei rifiuti, gestisce RAEE grandi e piccoli in condizioni rigorose e controllate. Ciò è stato seguito da piani per imporre un prelievo sulle AEE importate, con il reddito generato da questo utilizzato per finanziare l'impianto di riciclaggio. Tuttavia, rimangono siti di riciclaggio RAEE illegali ancora in funzione e il loro impatto sull'ambiente è poco compreso a causa della scarsità di dati. |
| | India | 3.2 | L'India ha introdotto la legislazione relativa ai RAEE (<i>E-waste Management and Handling Rules</i>) che è entrata in vigore nel 2012. In comune con altre normative RAEE, si basa su un quadro EPR. Questo regolamento richiede ai produttori di raggiungere gli obiettivi di raccolta prefissati nel tentativo di aumentare il tasso di raccolta e riciclaggio in un paese che ha ancora un settore RAEE informale predominante; Il 95% del riciclaggio viene effettuato nel settore informale. Ai sensi del regolamento, i produttori (compresi i riciclatori e gli smantellatori) sono tenuti a registrarsi presso le autorità di regolamentazione ambientale controllate dallo stato. Le autorità di regolamentazione, note come Comitati statali per il controllo dell'inquinamento (SPCB), sono responsabili del rilascio dei permessi per la raccolta e il trattamento dei RAEE. Il regolamento è stato modificato per promuovere tassi di riciclaggio più elevati. L'emendamento, analogamente alle modifiche apportate alla direttiva RAEE dell'UE, fissa obiettivi di raccolta in percentuale di AEE immesse sul mercato. Il regolamento ha comportato un aumento del numero di impianti di trattamento dei RAEE registrati |

| Continento | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|---------------|--------------------------------|---|
| | Giappone | 2.1 | <p>Il Giappone è stato tra i primi paesi in Asia e a livello globale a sviluppare e implementare un sistema di gestione dei RAEE basato su EPR. Nel 2001 è stata introdotta una legge sul riciclaggio dei RAEE denominata Legge sul riciclaggio degli elettrodomestici (HARL) che si rivolge specificamente all'elettronica di consumo. L'elettronica di consumo come lavatrici, condizionatori d'aria e televisori costituisce la più alta percentuale di RAEE in volume e peso. La legge HARL è stata modificata per includere prodotti di consumo nuovi ed emergenti come LCD (<i>Liquid Crystal Display</i>) e televisori al plasma. La legge HARL richiede inoltre ai produttori di AEE di riprendere i prodotti che hanno raggiunto il loro fine vita (EoL) e trattarli, con materiali recuperati riutilizzati o riciclati.</p> |
| | Corea del Sud | 0,8 | <p>I RAEE generati in Corea del Sud sono gestiti utilizzando un sistema basato su EPR ai sensi del <i>Waste Management Act (Act on the Promotion of Conservation of Resources)</i>, che è stato introdotto nel 2003. Esistono reti di raccolta all'interno dei comuni che prevedono punti di raccolta differenziata lungo il marciapiede o raccolta porta a porta. I RAEE raccolti vengono quindi trasportati da trasportatori autorizzati agli impianti di riciclaggio designati. Ai sensi del WEEE Act della Corea del Sud, sono regolamentate sei sostanze pericolose (piombo, cadmio, mercurio, eteri di difenile polibromurato, cromo esavalente e bifenili polibromurati). La copertura delle AEE ai sensi della legge è limitata a 10 tipi di AEE, inclusi frigoriferi, lavatrici, telefoni cellulari e televisori.</p> |
| | Vietnam | 0.25 | <p>La politica del Vietnam relativa ai RAEE, la decisione del primo ministro sui rifiuti elettronici, è entrata in vigore nel 2016, con il persistere di un enorme predominio del riciclaggio informale e dell'importazione transfrontaliera. I produttori di AEE sono attualmente responsabili solo delle AEE scartate che provengono dalla linea di produzione, non dei RAEE generati dai consumatori.</p> |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|--------------|---------------------|--------------------------------|---|
| | Emirati Arabi Uniti | 0.16 | Attualmente non esiste una legislazione RAEE formale negli Emirati Arabi Uniti; tuttavia, una partnership con la Svizzera prevede la fornitura di un impianto di riciclaggio a Dubai che, una volta commissionato, gestirà 39 KT di RAEE all'anno |
| Nord America | Canada | 0.7 | <p>Il Canada non ha una legislazione RAEE federale. Tuttavia, il Ministero dell'Ambiente è responsabile della gestione dei RAEE.</p> <p>La gestione dei RAEE in Canada è gestita prevalentemente dal settore privato nell'ambito di un Programma di <i>Stewardship</i>:</p> <p><i>Electronic Product Stewardship Canada</i> (EPSC). Otto province hanno programmi di gestione dei prodotti in Canada: Alberta, Columbia Britannica, Manitoba, Terranova e Labrador Nova Scotia, Ontario, Quebec e Saskatchewan. Questi programmi hanno portato alla proliferazione di organizzazioni di gestione dei RAEE nelle province. Queste organizzazioni richiedono licenze operative, che vengono rilasciate previa verifica effettuata dal <i>Recycler Qualification Office</i> (RQO). L'RQO gestisce il programma nazionale di qualificazione dei riciclatori, che garantisce che i RAEE vengano riciclati in modo sicuro dal punto di vista ambientale. I riciclatori raccolgono e riciclano principalmente laptop, personal computer, insieme ad altre periferiche associate e piccoli elettrodomestici</p> |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|---------|--------------------------------|---|
| | USA | 6.9 | <p>La gestione dei RAEE negli Stati Uniti varia da stato a stato in quanto non esiste una legislazione federale sui RAEE. La California, nel 2003, ha adottato un sistema di gestione che prevedeva la responsabilità finanziaria dei consumatori di AEE per la gestione dell'EoL. Lo stato del Maine è seguito da una legge sui rifiuti elettronici basata su EPR nel 2004, che si basa sul coinvolgimento di tutte le parti interessate (produttore, consumatore e comune) nella responsabilità condivisa della gestione dei RAEE. Esistono diversi schemi e iniziative negli Stati Uniti per la gestione dei RAEE. Uno di questi è la Strategia nazionale per la gestione dell'elettronica (NSES). Il programma consente la promozione di una gestione EoL sicura per l'ambiente dei RAEE, la riduzione delle esportazioni di RAEE verso i paesi in via di sviluppo e l'incoraggiamento di concetti come l'eco-design nella produzione elettronica (US-EPA, 2017c). Il suo quadro è stato ampiamente adottato per lo sviluppo di piani d'azione per la gestione dei RAEE in diversi stati degli Stati Uniti. Un'altra iniziativa è il programma SMM (<i>Sustainable Materials Management</i>) gestito dall'EPA statunitense. Ciò comporta la partnership tra l'USEPA e i produttori di apparecchiature originali (OEM) per la raccolta dei RAEE dai consumatori. Sostiene inoltre l'acquisto di dispositivi elettronici "verdi" certificati, in particolare da parte delle agenzie federali, e il riciclaggio dei RAEE generati presso impianti di riciclaggio certificati, anche negli stati senza regolamenti sul ritiro dei RAEE.</p> <p>Esistono due programmi di certificazione per il riciclo dei RAEE negli USA; lo standard di riciclaggio responsabile per i riciclatori elettronici (R2), gestito da <i>Sustainable Electronics Recycling International</i> (SERI), e il programma di certificazione <i>E-Stewards</i>, da Basel Action Network (BAN). I programmi forniscono l'accreditamento agli impianti di riciclaggio elettronico, soggetti a verifica e al rispetto di determinati criteri. Oltre 550 riciclatori negli Stati Uniti in diversi stati sono accreditati da uno o entrambi i programmi</p> |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|-------------------|----------------|---------------------------------------|---|
| America Latina | Argentina | 0.46 | L'Argentina è firmataria della Convenzione di Basilea, ma attualmente non dispone di una legislazione nazionale sui RAEE. Esistono leggi sul trattamento dei rifiuti pericolosi che attualmente disciplinano la gestione e il trattamento dei RAEE. Il governo nazionale è attualmente in collaborazione con l'Istituto nazionale di tecnologia industriale su un programma che istituirà impianti di riciclaggio dei RAEE e fornirà la formazione necessaria alle parti interessate. L'obiettivo principale del programma è aumentare i tassi di raccolta e riciclaggio, attualmente solo del 3%, e allontanare i RAEE dalla discarica |
| | Brasile | 2.1 | Il Brasile ha regolamenti e politiche mirate alla gestione dei RAEE. La politica nazionale sui rifiuti solidi (legge sui rifiuti) impone a ogni singola parte interessata all'interno del ciclo di vita di AEE di essere responsabile della sua gestione EoL; la politica mira a promuovere la logistica inversa dei RAEE. Esistono aziende di riciclaggio che operano in Brasile, specializzate nello smantellamento e nel recupero di materiali come alluminio, plastica e fili. Nonostante il significativo aumento del tasso di generazione dei RAEE in Brasile, sono presenti pochi sistemi di gestione dei RAEE autorizzati, con grandi quantità di RAEE mescolati ai rifiuti domestici e collocati |
| | Bolivia | 0.04 | Attualmente in Bolivia non esiste una legislazione sui RAEE, ma il governo ha una partnership con il Programma di sviluppo industriale delle Nazioni Unite (UNIDO) per contrastare gli inquinanti organici persistenti (POP) emessi dal riciclaggio incontrollato dei RAEE |
| | Cile | 0.18 | Il Cile ha introdotto una legge specifica sui RAEE nel 2016 che fornisce una normativa legale quadro per la gestione dei RAEE attraverso la responsabilità estesa del produttore. La legge è unica in quanto, a differenza di altre normative nei paesi dell'America Latina, incorpora i riciclatori informali come i raccoglitori di rifiuti nel sistema di gestione dei RAEE. |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|-------------------|----------------|---------------------------------------|--|
| | Colombia | 0.31 | La Columbia genera annualmente circa 250 KT di RAEE. È in fase di elaborazione una regolamentazione sui RAEE che comprende il principio EPR per tutte le categorie di AEE, compresa la gestione integrata dei RAEE. Le prime linee guida relative ai RAEE sono state stabilite nel 2013 e hanno fornito un quadro per i sistemi di conformità RAEE. Ciò è stato seguito da una politica nazionale sulla gestione dei RAEE nel 2017 con obiettivi chiave, tra cui il consumo responsabile e la corretta gestione del fine vita dei RAEE. |
| | Messico | 1.2 | Secondo la legislazione sui rifiuti in Messico, i RAEE sono classificati come rifiuti da movimentazione speciale ed è in vigore un quadro che stabilisce le responsabilità dei vari attori (dai produttori ai consumatori). I piani mirano ad ampliare l'attuale regolamentazione al fine di aumentare la raccolta e il riciclaggio dei RAEE. |
| | Altro | - | In Paraguay, una quantità significativa delle 44 KT di RAEE che genera è destinata alle discariche a cielo aperto, in quanto attualmente non esiste una legislazione RAEE. Il Perù, con una rapida penetrazione delle TIC negli ultimi anni, genera 182 KT di RAEE principalmente da dispositivi TIC. La normativa in materia di RAEE – il Regolamento Nazionale per la Gestione dei Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche – specifica i ruoli di produttori, rivenditori. La raccolta ufficiale avviene con i miglioramenti di capacità pianificati. Si stima che la generazione di RAEE in Nicaragua sia di 2 kg/persona/anno con una generazione totale stimata a 11 KT nel 2014. Non sono noti canali ufficiali di trattamento per la gestione dei RAEE. L'Uruguay non dispone attualmente di una legislazione specifica per i RAEE per gestire i 32 KT di RAEE che genera ogni anno. I RAEE raccolti vengono trattati principalmente mediante lo smontaggio manuale e il recupero dei metalli |

| Continente | Nazione | Tasso di generazione (MT/anno) | Osservazioni |
|------------|---------------|--------------------------------|---|
| Oceania | Australia | 0.57 | L'Australia ha regolamenti che riguardano la gestione dei RAEE; la Politica Nazionale dei Rifiuti; legge sulla tutela dei prodotti; Normative sulla <i>Product Stewardship</i> (per TV e computer) e <i>National Television and Computer Recycling Scheme</i> (NTCRS). Tali normative hanno portato all'introduzione di schemi per la gestione EoL dei RAEE. Il regolamento <i>Product Stewardship</i> (TV e computer) entrato in vigore nel 2011 fornisce un quadro giuridico per l'istituzione dell'NTCRS per i servizi di riciclaggio. Questi schemi finanziati privatamente, sostenuti dal governo nazionale, forniscono servizi per la raccolta e il riciclaggio di computer e televisori. Sebbene lo schema non copra altre categorie di RAEE, mira a raggiungere l'80% della raccolta di computer e televisori (governo australiano, 2018). L' <i>Australia Mobile Telecommunications Association</i> (AMTA) coordina la raccolta e il riciclaggio dei telefoni cellulari scartati. Effettua raccolta e riciclaggio attraverso il suo programma accreditato, Mobile Muster, che vengono poi riciclati. |
| | Nuova Zelanda | 0.09 | Attualmente non esiste una legislazione RAEE in Nuova Zelanda. Tuttavia, il governo ha esplorato la possibilità di creare un programma di tutela dei prodotti avviando consultazioni con le parti interessate e la raccolta e l'analisi dei dati RAEE. |
| | Altro | - | La gestione dei RAEE nei paesi e territori delle isole del Pacifico (PICT) è per lo più informale. La strategia di gestione dell'inquinamento dei rifiuti nella regione del Pacifico è stata recentemente adottata per facilitare la gestione dei rifiuti nella sottoregione. La gestione attuale e futura dei RAEE, insieme ad altri flussi di rifiuti, è inclusa in questa strategia. Un altro progetto sostenuto dall'Unione Europea noto come <i>PacWaste</i> , che ha sede a Samoa, è in corso per raccogliere dati rilevanti sulla gestione dei RAEE, compresi i dati sulla generazione e le attuali pratiche di gestione nei Paesi insulari del Pacifico |

1.4 Materie prime critiche UE

Le materie prime critiche sono quei materiali di strategica importanza economica per l'Europa e caratterizzati allo stesso tempo da un alto rischio di approvvigionamento.

Queste materie prime sono fondamentali per numerose attività industriali, e sono particolarmente importanti per la transizione ecologica: infatti, vengono utilizzate per esempio nelle turbine eoliche, nei pannelli fotovoltaici e nelle batterie. Queste tecnologie richiedono una grande quantità di minerali e metalli, con una domanda prevista in continua crescita nei prossimi anni. Si stima, per esempio, che al 2030 l'Europa avrà bisogno di un quantitativo maggiore di 18 volte per il Li e di 5 volte per il Co rispetto ai livelli attuali per la fabbricazione di batterie per veicoli elettrici e stoccaggio di energia. Nel 2050, questo fabbisogno crescerà di 60 volte per il Li e 15 volte per il Co rispetto ai livelli attuali. Per il Nd, già nel 2025 potrebbero servire 120 volte l'attuale domanda dell'Unione Europea.

L'elenco delle materie prime critiche è in continuo aggiornamento da parte della Commissione Europea. La prima lista è stata presentata nel 2011 e conteneva 14 materie prime critiche. L'ultimo aggiornamento è stato pubblicato nel 2020 e ne comprende 30. L'aumento delle materie prime considerate critiche è dovuto al processo di riduzione delle emissioni di gas serra e all'innovazione tecnologica, che hanno lasciato il posto a una maggior *resource intensiveness*. Solamente l'Elio è stato rimosso dalla lista, in quanto la sua importanza strategica per l'Europa è diminuita.

La tabella 1.4.1 illustra le materie prime critiche in UE

| Materie prime critiche del 2020 (in grassetto le novità rispetto al 2017) | | |
|--|--------------------------------|-------------------|
| Antimonio | Afnio | Fosforo |
| Barite | Terre rare pesanti | Scandio |
| Berilio | Terre rare leggere | Silicio metallico |
| Bismuto | Indio | Tantalio |
| Borato | Magnesio | Tungsteno |
| Cobalto | Grafite naturale | Vanadio |
| Carbone da coke | Gomma naturale | Bauxite |
| Fluorite | Niobio | Litio |
| Gallio | Metalli del gruppo del platino | Titanio |
| Germanio | Fosforite | Stronzio |

Il rischio di fornitura dipende principalmente dalla sua concentrazione in pochi, se non singoli, Paesi, dalla *governance* dei Paesi fornitori, dal contributo del riciclo e dalla dipendenza europea dalle importazioni (fig 1.4.1).

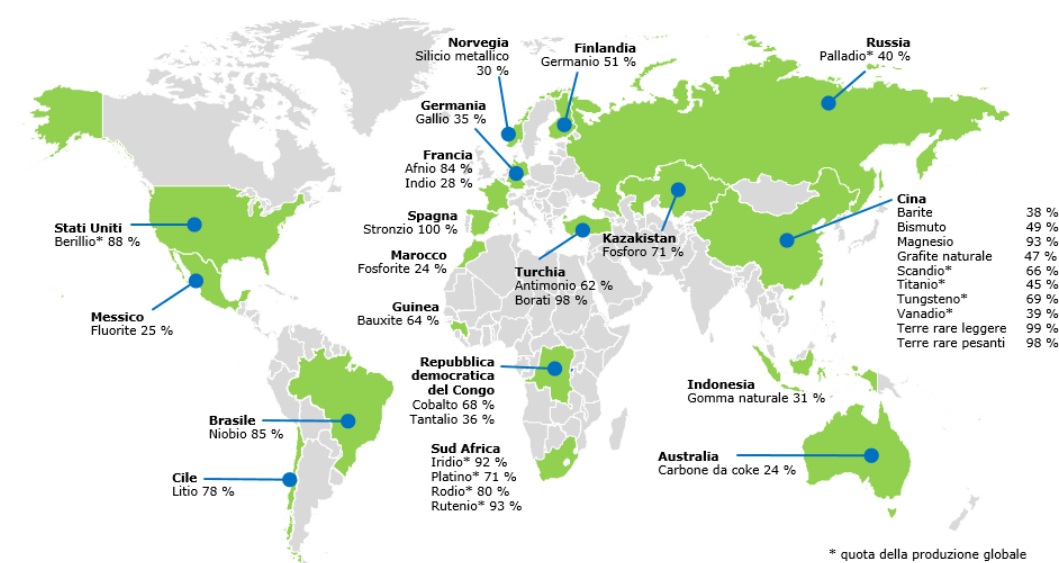


Figura 1.4.1 Principali paesi fornitori di materie prime critiche all'UE (Commissione Europea, 2020)

La tabella 1.4.2 riporta le maggiori informazioni sulle materie prime (Commissione Europea, 2020).

| Materie prime | Fase | Principali produttori mondiali | Principali paesi di approvvigionamento³³ dell'UE | Dipendenza dalle importazioni³⁴ | EoL - RIR³⁵ | Usi selezionati |
|----------------------|----------------|---|---|---|-------------------------------|--|
| Carbone da coke | Estrazione | Cina (55 %) Australia (16 %) Russia (7 %) | Australia (24 %) Polonia (23 %) Stati Uniti (21 %) Cecchia (8 %) Germania (8 %) | 62 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Coke per l'acciaio • Fibre di carbonio • Elettrodi di batterie |
| Fluorite | Estrazione | Cina (65 %) Messico (15 %) Mongolia (5 %) | Messico (25 %) Spagna (14 %) Sud Africa (12 %) Bulgaria (10 %) Germania (6 %) | 66 % | 1 % | <ul style="list-style-type: none"> • Produzione di acciaio e ferro • Refrigerazione e condizionamento dell'aria • Produzione di alluminio e altri processi metallurgici |
| Gallio | Trasformazione | Cina (80 %) Germania (8 %) Ucraina (5 %) | Germania (35 %) Regno Unito (28 %) Cina (27 %) Ungheria (2 %) | 31 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Semiconduttori • Celle fotovoltaiche |
| Germanio | Trasformazione | Cina (80 %) Finlandia (10 %) Russia (5 %) | Finlandia (51 %) Cina (17 %) Regno Unito (11 %) | 31 % | 2 % | <ul style="list-style-type: none"> • Fibre ottiche e apparecchiature ottiche a infrarossi • Celle solari satellitari • Catalizzatori di polimerizzazione |
| Afnio | Trasformazione | Francia (49 %) Stati Uniti (44 %) Russia (3 %) | Francia (84 %) Stati Uniti (5 %) Regno Unito (4 %) | 0 % ³⁷ | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Superleghe • Barre di moderazione • Ceramica refrattaria |
| Indio | Trasformazione | Cina (48 %) Repubblica di Corea (21 %) Giappone (8 %) | Francia (28 %) Belgio (23 %) Regno Unito (12 %) Germania (10 %) Italia (5 %) | 0 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Display a schermo piatto • Celle fotovoltaiche e fotonica • Saldature |
| Litio | Trasformazione | Cile (44 %) Cina (39 %) Argentina (13 %) | Cile (78 %) Stati Uniti (8 %) Russia (4 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Batterie • Vetro e ceramica • Metallurgia dell'acciaio e dell'alluminio |
| Magnesio | Trasformazione | Cina (89 %) Stati Uniti (4 %) | Cina (93 %) | 100 % | 13 % | <ul style="list-style-type: none"> • Leghe leggere per i settori automobilistico, dell'elettronica, degli imballaggi o dell'edilizia • Agente di desolfurazione per la produzione di acciaio |

| Materie prime | Fase | Principali produttori mondiali | Principali paesi di approvvigionamento³³ dell'UE | Dipendenza dalle importazioni³⁴ | EoL - RIR³⁵ | Usi selezionati |
|----------------------|----------------|--|--|---|-------------------------------|--|
| Grafite naturale | Estrazione | Cina (69 %) India (12 %) Brasile (8 %) | Cina (47 %) Brasile (12 %) Norvegia (8 %) Romania (2 %) | 98 % | 3% | <ul style="list-style-type: none"> • Batterie • Materiali refrattari per la produzione di acciaio |
| Gomma naturale | Estrazione | Thailandia (33 %) Indonesia (24 %) Vietnam (7 %) | Indonesia (31 %) Thailandia (18 %) Malaysia (16 %) | 100 % | 1 % | <ul style="list-style-type: none"> • Pneumatici • Componenti in gomma per macchinari e articoli per la casa |
| Niobio | Trasformazione | Brasile (92 %) Canada (8 %) | Brasile (85 %) Canada (13 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Acciaio ad alta resistenza e superleghe per i trasporti e le infrastrutture • Applicazioni ad alta tecnologia (condensatori, magneti superconduttori, ecc.) |
| Fosforite | Estrazione | Cina (48 %) Marocco (11 %) Stati Uniti (10 %) | Marocco (24 %) Russia (20 %) Finlandia (16 %) | 84 % | 17 % | <ul style="list-style-type: none"> • Concime minerale • Composti del fosforo |
| Fosforo | Trasformazione | Cina (74 %) Kazakhstan (9 %) Vietnam (9 %) | Kazakhstan (71 %) Vietnam (18 %) Cina (9 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Applicazioni chimiche • Applicazioni nel settore della difesa |
| Scandio | Trasformazione | Cina (66 %) Russia (26 %) Ucraina (7 %) | Regno Unito (98 %) Russia (1 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Celle a combustibile a ossidi solidi • Leghe leggere |
| Silicio metallico | Trasformazione | Cina (66 %) Stati Uniti (8 %) Norvegia (6 %) Francia (4 %) | Norvegia (30 %) Francia (20 %) Cina (11 %) Germania (6 %) Spagna (6 %) | 63 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Semiconduttori • Fotovoltaica • Componenti elettronici • Siliconi |
| Stronzio | Estrazione | Spagna (31 %) Repubblica islamica dell'Iran (30 %) Cina (19 %) | Spagna (100 %) | 0 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Magneti di ceramica • Leghe di alluminio • Applicazioni mediche • Pirotecnica |

| Materie prime | Fase | Principali produttori mondiali | Principali paesi di approvvigionamento³³ dell'UE | Dipendenza dalle importazioni³⁴ | EoL - RIR³⁵ | Usi selezionati |
|----------------------|----------------|--|--|---|-------------------------------|--|
| Grafite naturale | Estrazione | Cina (69 %) India (12 %) Brasile (8 %) | Cina (47 %) Brasile (12 %) Norvegia (8 %) Romania (2 %) | 98 % | 3% | <ul style="list-style-type: none"> • Batterie • Materiali refrattari per la produzione di acciaio |
| Gomma naturale | Estrazione | Thailandia (33 %) Indonesia (24 %) Vietnam (7 %) | Indonesia (31 %) Thailandia (18 %) Malaysia (16 %) | 100 % | 1 % | <ul style="list-style-type: none"> • Pneumatici • Componenti in gomma per macchinari e articoli per la casa |
| Niobio | Trasformazione | Brasile (92 %) Canada (8 %) | Brasile (85 %) Canada (13 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Acciaio ad alta resistenza e superleghe per i trasporti e le infrastrutture • Applicazioni ad alta tecnologia (condensatori, magneti superconduttori, ecc.) |
| Fosforite | Estrazione | Cina (48 %) Marocco (11 %) Stati Uniti (10 %) | Marocco (24 %) Russia (20 %) Finlandia (16 %) | 84 % | 17 % | <ul style="list-style-type: none"> • Concime minerale • Composti del fosforo |
| Fosforo | Trasformazione | Cina (74 %) Kazakhstan (9 %) Vietnam (9 %) | Kazakhstan (71 %) Vietnam (18 %) Cina (9 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Applicazioni chimiche • Applicazioni nel settore della difesa |
| Scandio | Trasformazione | Cina (66 %) Russia (26 %) Ucraina (7 %) | Regno Unito (98 %) Russia (1 %) | 100 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Celle a combustibile a ossidi solidi • Leghe leggere |
| Silicio metallico | Trasformazione | Cina (66 %) Stati Uniti (8 %) Norvegia (6 %) Francia (4 %) | Norvegia (30 %) Francia (20 %) Cina (11 %) Germania (6 %) Spagna (6 %) | 63 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Semiconduttori • Fotovoltaica • Componenti elettronici • Siliconi |
| Stronzio | Estrazione | Spagna (31 %) Repubblica islamica dell'Iran (30 %) Cina (19 %) | Spagna (100 %) | 0 % | 0 % | <ul style="list-style-type: none"> • Magnetici di ceramica • Leghe di alluminio • Applicazioni mediche • Pirotecnica |

La continua esigenza di risorse ha un impatto molto alto sul pianeta, ed è causa della metà delle emissioni di gas serra e del 90% della perdita di biodiversità. L'applicazione dell'economia circolare contribuirà a ridurre in modo significativo l'impatto delle attività umane sul pianeta e a raggiungere la neutralità climatica al 2050 (European Commission, 2019).

L'economia circolare è un modello economico basato sull'idea di creare un sistema sostenibile che imita i processi della natura, dove i rifiuti di un processo diventano risorse per un altro processo. L'obiettivo dell'economia circolare è di ridurre al minimo lo spreco di risorse e materiali, creare valore attraverso il riutilizzo e il riciclo dei materiali, promuovere l'innovazione e migliorare l'efficienza dei processi produttivi. Invece di seguire il tradizionale modello "*take-make-use-dispose*", l'economia circolare mira a creare un sistema in cui i produttori progettano prodotti che possono essere facilmente smontati e riparati, e che possono essere riutilizzati o riciclati alla fine della loro vita utile. Ciò significa che i produttori devono essere responsabili per l'intero ciclo di vita del prodotto, dall'estrazione delle materie prime alla fine della vita del prodotto stesso.

L'economia circolare si basa su tre principi fondamentali:

1. Ridurre l'uso di risorse non rinnovabili, come il petrolio, e promuovere l'uso di fonti rinnovabili.
2. Ridurre al minimo lo spreco di risorse e materiali, utilizzando i prodotti il più a lungo possibile e promuovendo il riutilizzo e il riciclo dei materiali.
3. Promuovere l'innovazione e migliorare l'efficienza dei processi produttivi, per ridurre l'impatto ambientale della produzione e migliorare la produttività complessiva.

Sebbene i vantaggi in termini di impatto climatico delle tecnologie “verdi” rimangano evidenti, è necessario intraprendere azioni importanti per ridurre il fabbisogno di materiali primari, concentrandosi sul riuso e il riciclo.

Sono presenti 10 linee di azione in linea con il *Green Deal* Europeo (fig.1.4.2), finalizzate a promuovere la transizione verso un'economia sostenibile e a mitigare l'impatto dei cambiamenti climatici (European Commission, 2019):

- Ambizione climatica,
- Energia pulita, a prezzi accessibili e sicura,
- Strategia industriale per una economia pulita e circolare,
- Mobilità intelligente e sostenibile,
- Rendere verde la politica agricola e favorire "*Farm to Fork*" dalla fattoria alla tavola,
- Preservare e proteggere la biodiversità,
- Ambire a un inquinamento-zero per un ambiente libero da sostanze tossiche,
- Integrare la sostenibilità in tutte le politiche EU,
- l'UE come leader globale,
- Lavorare insieme - il Patto europeo su clima.

Sono 10 azioni ambiziose ma sono necessarie per raggiungere entro il 2050 il *Green Deal* europeo.

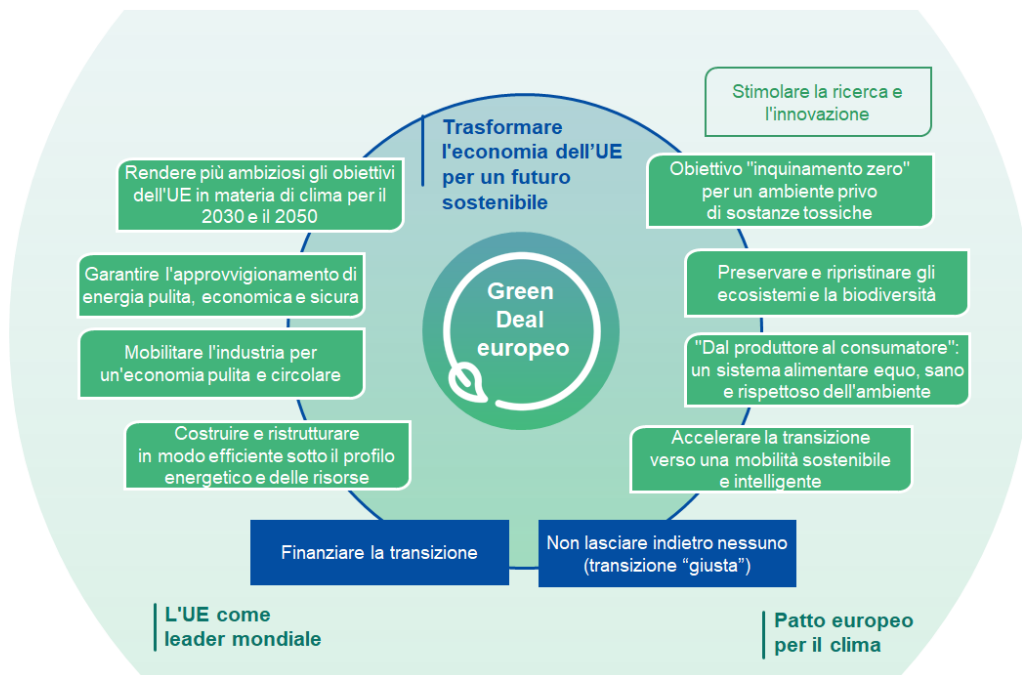


Figura 1.4.2 Il Green Deal Europeo (Green Deal europeo, 2019)

1.5 Riciclo RAEE e Urban Mining

I RAEE possono essere considerati "miniere urbane" perché contengono una vasta gamma di materiali recuperabili. Le apparecchiature elettroniche come computer, telefoni cellulari, televisori e altri dispositivi contengono diverse quantità di metalli come Cu, Al, Fe, Au, Ag e Pt.

Questi materiali possono essere estratti e recuperati per creare nuovi prodotti, come ad esempio nuove apparecchiature elettroniche. Inoltre, i RAEE possono anche contenere sostanze nocive come Pb, Hg, e Cd, che devono essere gestiti correttamente per evitare l'inquinamento ambientale e danni alla salute umana (Kumari & Samadder, 2022).

Il recupero di materiali dai RAEE non solo riduce la quantità di rifiuti che finiscono in discarica, ma limita anche la necessità di estrarre materie prime vergini dall'ambiente naturale. Inoltre, può anche creare opportunità economiche per le imprese che si specializzano nel riciclaggio e nel recupero di materiali dai RAEE.

Diverse tecniche convenzionali come la pirometallurgia e l'idrometallurgia vengono adottate come principali tecniche di riciclaggio nella maggior parte dei Paesi, ma tuttavia presentano una serie di problematiche per gli effetti tossicologici e per l'inquinamento secondario ambientale.

La natura eterogenea e le complesse strutture dei rifiuti elettronici rendono difficile trovare una tecnica di riciclaggio adatta e specifica. Inoltre, la presenza di sostanze pericolose rende il processo di recupero ancora più complesso. Pertanto, è necessario il pretrattamento di questi rifiuti, che svolge un ruolo importante nel superare queste difficoltà in misura maggiore. I diversi metodi di pretrattamento (fig. 1.5.1) coinvolti durante il processo di recupero aiutano ad arricchire la concentrazione metallica nel flusso in uscita migliorando l'efficienza di separazione delle frazioni metalliche e non metalliche (Kumari & Samadder, 2022).

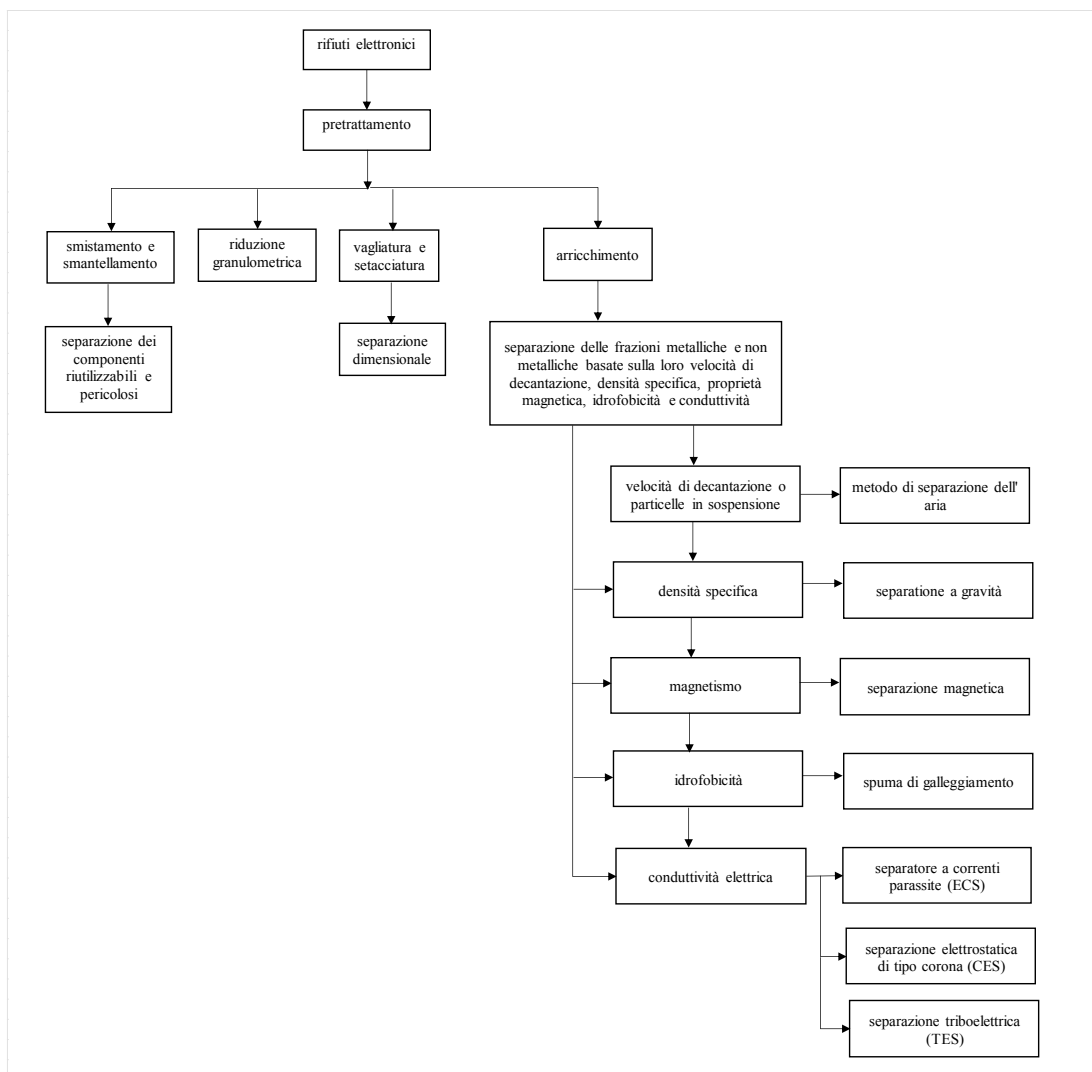


Figura 1.5.1 Metodi di pretrattamento dei rifiuti elettronici

Dopo il pretrattamento dei rifiuti elettronici, è necessaria un'ulteriore lavorazione per ottenere frazioni metalliche arricchite e pure. Finora sono state impiegate varie tecniche metallurgiche e altre nuove tecniche dopo lo smontaggio e la separazione di rifiuti metallici e di rifiuti elettronici. La figura 1.5.2 illustra i diversi approcci impiegati per l'estrazione dei metalli dai rifiuti elettronici e lo stesso è stato rivisto in dettaglio nei paragrafi successivi (Kumari & Samadder, 2022).

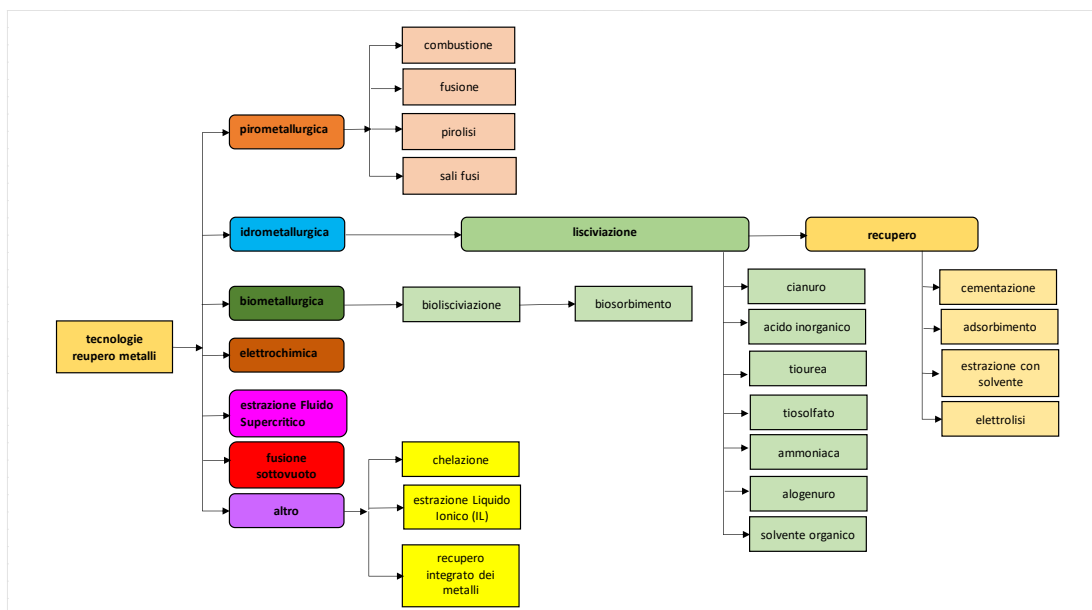


Figura 1.5.2 Diversi metodi di recupero dei metalli dai rifiuti elettronici

Le tecniche industriali e di scale-up disponibili per il riciclaggio dei rifiuti elettronici nelle nazioni sviluppate si basano su processi pirometallurgici, idrometallurgici o una combinazione di questi due processi (Kumari & Samadder, 2022).

Il processo pirometallurgico (spesso in combinazione con l'elettrolitica e l'idrometallurgia) è una delle tecniche più importanti utilizzate nelle operazioni estrattive da minerali, nonché nel riciclaggio dei RAEE (Ebin & Isik, 2016). I processi di fusione, combustione, pirolisi e sali fusi sono i principali metodi pirometallurgici impiegati per il recupero dei metalli dai RAEE. I metodi sono praticati a temperature elevate per ridurre/estrarre i metalli e quindi richiedono un'elevata quantità di energia in ingresso. Tuttavia, il consumo di energia e l'impronta di carbonio sono inferiori rispetto alla produzione primaria di questi metalli, così come l'impatto ambientale dovuto all'eliminazione dei rifiuti minerali.

Negli ultimi anni l'industria metallurgica ha ricercato processi idrometallurgici in alternativa al trattamento pirometallurgico. Ciò è dovuto ad alcuni vantaggi intrinseci associati alla lavorazione idrometallurgica, in particolare per flussi di bassa qualità e

chimicamente complessi. I processi pirometallurgici sono ad alta intensità energetica e spesso i prodotti ottenuti per via pirometallurgica dal trattamento dei RAEE richiedono un'ulteriore lavorazione per produrre composti puri.

Il trattamento pirometallurgico di flussi chimicamente complessi può portare a prodotti misti, come nel caso degli elementi delle terre rare (REEs). Per i flussi contenenti REE che finiscono nei forni elettrici ad arco o nelle fonderie di materiali non ferrosi, i REE si troveranno tipicamente nelle fasi di scoria a bassa concentrazione, rendendo più difficile il loro recupero economico. In questo caso, per ottenere i singoli elementi, il prodotto finale deve essere ulteriormente lavorato utilizzando, ad esempio, l'idrometallurgia o l'elettrolisi del sale fuso.

Il processo idrometallurgico necessita di due fasi principali (Tunsu & Retegan, 2016):

1. Il trasferimento dei metalli dalla matrice solida in una fase acquosa. Questa fase è chiamata fase di estrazione o di lisciviazione e spesso porta in soluzione non solo i metalli di interesse ma anche i costituenti indesiderati presenti nel materiale.
2. Separazione dei metalli di interesse dagli elementi indesiderati presenti in soluzione.

L'efficienza del processo di lisciviazione è influenzata da molti fattori: il tipo di agente lisciviante, la sua concentrazione, il pH, la temperatura, il tempo di lisciviazione, l'agitazione, il rapporto solido/liquido, la dimensione delle particelle, la distribuzione degli elementi nel materiale, l'intrappolamento di sostanze solubili specie in particelle meno solubili/insolubili e altre. Una cinetica di lisciviazione rapida a temperatura ambiente è spesso desiderata da un punto di vista economico. Anche la cinetica lenta per i costituenti indesiderati è un vantaggio. Ciò rende possibile la lisciviazione

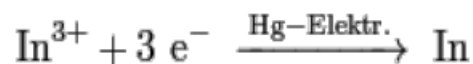
selettiva e porta a una più facile lavorazione successiva dei prodotti e una maggiore purezza di essa. A causa della forma chimica in cui molti metalli sono presenti nei RAEE, ad esempio forma elementare, leghe, ossidi, ecc., sono spesso necessari agenti liscivianti acidi per portare efficacemente questi elementi in soluzione. Poiché la lisciviazione con soluzioni acide a basso pH favorisce la dissoluzione di molte specie metalliche, la separazione degli ioni metallici dagli agenti liscivianti rappresenta spesso una sfida per i RAEE chimicamente complessi. In tali casi il recupero efficace e completo è ad alta intensità di reagenti e richiede più stadi di separazione e purificazione. La precipitazione è più adatta per i sistemi in cui è possibile la precipitazione selettiva dei metalli di interesse. Per soluzioni contenenti molti ioni metallici di impurità, sono adatte l'estrazione con solvente e lo scambio ionico; la prima generalmente è preferita per la separazione su larga scala.

1.6 Rifiuti LCD e recupero indio

L'indio è noto come uno dei metalli situati nella colonna IIIA nella tavola periodica e di solito può essere utilizzato per sintetizzare varietà di composti con prestazioni semiconduttive o optoelettroniche favorevoli. È un elemento chimico con il simbolo In e il numero atomico 49, ed è un metallo pesante raro, bianco argenteo e morbido. La sua abbondanza nella crosta terrestre è paragonabile a quella dell'argento. La presenza di indio nella crosta terrestre è stimata in 0,05 ppm per la crosta continentale e 0,072 ppm per la crosta oceanica (Phipps et al., 2008). L'indio si ottiene quasi esclusivamente come sottoprodotto della produzione di metalli di base quali zinco e piombo. La sfalerite, un minerale di zinco, e la calcopirite sono due minerali primari per l'indio e la sua concentrazione è appena compresa tra 10 e 20 mg/kg.

L'indio si ritrova principalmente nelle riserve minerarie di Cina, Russia e Canada. La Cina è il principale produttore di indio, seguita da Corea, Giappone, Canada. Inoltre, con lo sviluppo della tecnologia per l'estrazione di indio dai minerali, la Cina ha fornito più della metà del consumo globale di indio negli ultimi anni. Tuttavia, a causa della mancanza di risorse minerali di indio, il Giappone produce grandi quantità di indio dalle risorse secondarie.

La produzione vera e propria dell'indio avviene elettroliticamente. Per questo viene utilizzata una soluzione di cloruro di indio (III) in acido cloridrico. Questo viene convertito in indio elementare con l'aiuto di elettrodi di mercurio. Durante l'elettrolisi, bisogna fare attenzione che la soluzione non contenga più tallio, poiché i potenziali standard dei due elementi sono molto simili.



L'Indio è un metallo indispensabile per produrre gli schermi LCD, i display sensibili al tatto dei cellulari e alcune celle fotovoltaiche a film sottile. Gli LCD sono una tecnologia di tipo trasmissivo, a valvola di luce: la luce bianca viene filtrata (viene variata la quantità di luce che transita attraverso il dispositivo) ottenendo la scala dei grigi. I colori vengono ottenuti semplicemente filtrando la luce bianca (Barbero & Shpuza, 2002). Quasi il 70% di indio è stato utilizzato per produrre il film di ossido di indio-stagno (ITO), una lega In-Sn costituita da ossido di indio (In_2O_3) e ossido di stagno (SnO_2) con un rapporto di massa approssimativo di 9:1 (K. Zhang et al., 2015). Il film sottile di ossido di indio-stagno (ITO) è un materiale optoelettronico con le caratteristiche di trasparenza alla luce visibile, conduzione elettrica e riflessione termica. È ampiamente utilizzato in vari dispositivi optoelettronici per strati conduttori

trasparenti, come display a cristalli liquidi (LCD), display al plasma e celle solari (Y. Li et al., 2011). Negli ultimi anni, il metodo principale per sintetizzare i film ITO è mediante un processo di processo di magnetron sputtering DC, deposizione di un sottile strato trasparente di ITO su una superficie. Tuttavia, in questo processo è stato utilizzato solo il 15% circa del target ITO, lasciando l'85% del target ITO utilizzato che deve essere recuperato (Y. Li et al., 2011). I componenti principali di un tipico LCD sono: il pannello, la cornice, le parti elettriche ed elettroniche, unite al sistema di retroilluminazione. Più in dettaglio metalli e plastica sono le frazioni più significative con percentuali rispettivamente di circa il 47% e il 25%, seguiti da vetro e circuiti stampati che rappresentano il 7% e l'8% del peso totale. Lampade, cavi e scarti variabili costituiscono il 6% dei rifiuti (fig.1.6.1) (Amato & Beolchini, 2018).

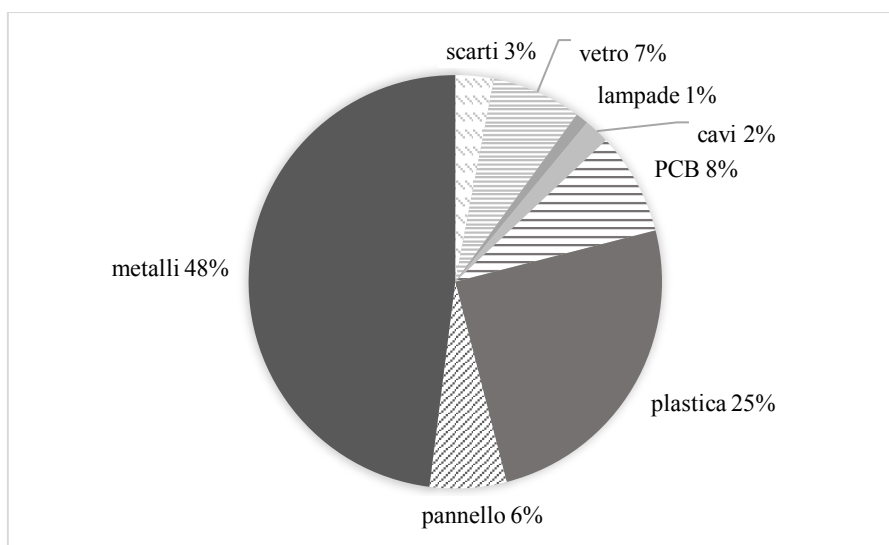


Figura 1.6.1 Principali frazioni di un LCD a fine vita

Il pannello LCD, insieme al circuito stampato, è la parte funzionale principale del monitor LCD. Sono presenti anche sostanze pericolose, ad esempio, composti organici come bifenile, cicloesano e composti di fluoruro di cianogeno, bromo, cloro, ecc. Alcuni di essi sono segnalati come pericolosi per la salute umana. Pertanto, l'LCD a

fine vita, se abbandonato senza un trattamento adeguato, rappresenterebbe una minaccia significativa per la salute umana e per l'ambiente (K. Zhang et al., 2015).

Nella figura 1.6.2 vi è rappresentato un diagramma schematico di un LCD di scarto.

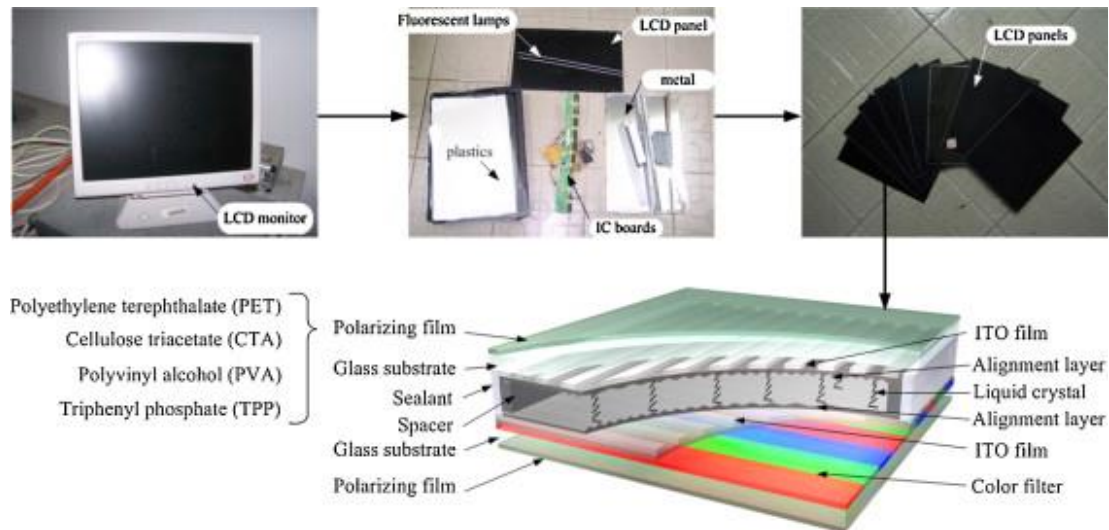


Figura 1.6.2 Diagramma schematico di LCD di scarto smantellato (Ma & Xu, 2013a)

Al giorno d'oggi, in quanto importante risorsa strategica, l'indio è classificato dalla Commissione europea come una delle risorse critiche (Commissione Europea, 2020).

Negli ultimi anni oltre il 60% della produzione mondiale di indio è stata consumata nella preparazione di film ITO. Sono stati prodotti e venduti milioni di dispositivi elettronici LCD, il che ha comportato un aumento del consumo di indio. L'aumento della domanda di indio ha portato una sfida alla riserva di indio e l'offerta non può soddisfare le esigenze degli ultimi anni. Tuttavia, l'indio contenuto nei pannelli LCD non è stato ancora riciclato. Sulla base di un'analisi riferita dall'attuale tasso di consumo di indio, la riserva di indio nella crosta terrestre sarà esaurita entro il 2025 (K. Zhang et al., 2015).

Attualmente, i pannelli LCD vengono smaltiti nelle discariche per i rifiuti urbani o stoccati presso gli impianti di trattamento dei RAEE, poiché non è ancora disponibile

un processo di riciclaggio commerciale. Questa criticità ha spinto la ricerca verso lo sviluppo di trattamenti di recupero dell'indio ad alta efficienza da abbinare al consueto riciclo delle frazioni tradizionali (plastica, vetro, cavi, ecc.) per la creazione di una filiera completa per la valorizzazione dei rifiuti. A questo proposito, la letteratura riporta diversi approcci, principalmente classificati come pirometallurgici e idrometallurgici. Ulteriori applicazioni includono tecnologie nuove e innovative, come ad esempio trattamenti biometallurgici, elettrochimici, supercritici e metallurgici sottovuoto, spesso adatti solo per applicazioni su piccola scala (Amato & Beolchini, 2018).

1.7 Strategie di recupero indio da schermi LCD a fine vita

1.7.1 Approcci pirometallurgici

Gli studi fatti sui processi pirometallurgici sono principalmente eseguiti tramite tecniche di pirolisi e metallurgia sottovuoto come, ad esempio, lo studio (He et al., 2014), che prevede il recupero dell'indio dal pannello di visualizzazione a cristalli liquidi (LCD) dai monitor di scarto tramite la riduzione del carbonio sottovuoto. I risultati di questo studio hanno indicato che l'indio può essere recuperato da In_2O_3 utilizzando la riduzione del carbonio sottovuoto. Le condizioni ottimali sono: temperatura 1223K, aggiunta di carbonio del 50% in peso, 30 min e pressione di 1 Pa. Il tasso di recupero dell'indio, da LCD triturati, potrebbe raggiungere il 90% in peso. Nessun materiale pericoloso è stato prodotto in questo processo. Pertanto, questa tecnica offre la possibilità di riutilizzare l'LCD in modo ecosostenibile.

Un altro approccio pirometallurgico per il recupero dell'indio dagli LCD a fine vita è stato svolto tramite la pirolisi a microonde come fase di pretrattamento, lisciviazione con acido, l'estrazione con solvente e lo stripping (Huang et al., 2021). È stata scelta

come fase di pretrattamento la pirolisi al microonde, con una potenza di 150 W e per un tempo di lavorazione di 50 min, per prevenire la perdita di indio durante i processi di triturazione e macinazione, in quanto questi due metodi comporterebbero la perdita di metalli preziosi fino al 40%. È stato usato come agente lisciviante, per mettere in soluzione l'indio e vari metalli presenti, una soluzione di acido solforico 0,5 M con un rapporto solido/liquido di 0,1 g/ml. Successivamente, è stato usato come solvente 20% di acido di(2-etilesil) fosforico (D2EHPA) in cherosene per l'estrazione dell'indio dalla soluzione di lisciviazione. Infine, gli ioni indio nell'estratto sono stati rimossi utilizzando una soluzione 6 M di acido cloridrico con un rapporto O/A di 10/1. La purezza degli ioni indio nella fase acquosa raggiungeva il 99,98%. Il tasso di recupero finale dell'indio dagli LCD a fine vita è stato di circa il 75%, sostanzialmente superiore a quello ottenuto mediante triturazione o pretrattamento di macinazione. La massima capacità di elaborazione della pirolisi a microonde di LCD esauriti potrebbe essere di circa 500 g, il che significa che sarebbero necessari solo 0,5 kWh di elettricità per la pirolisi a microonde di 1 kg di LCD esauriti. In base ai risultati sperimentali e ai vantaggi, si può concludere che la pirolisi a microonde è una tecnica efficace per il pretrattamento degli LCD esauriti.

Lo studio (Ma et al., 2012) ha sviluppato un efficiente metodo di separazione sottovuoto-clorurato per il recupero dell'indio dai pannelli LCD a fine vita utilizzando NH_4Cl come agente clorurante e la frazione fine degli LCD di scarto. Sono state utilizzate le seguenti condizioni: temperatura 400°C per 10 min, pressione di 0,09 MPa e una quantità sufficiente di NH_4Cl (rapporto molare Cl/In di 6). Il rapporto dell'agente clorurante e della polvere di vetro è di 1:2 con dimensioni inferiori di 0,13 mm. La

percentuale di recupero di indio e la purezza di cloruro di indio sono rispettivamente del 98,02 % e 99,5%.

Dal seguente studio (L. Zhang & Xu, 2017), è stato proposto una pirolisi sottovuoto (temperatura 673-1073K e pressione 50-105 Pa) di PVC di scarto per riciclare l'indio in LCD e preparare contemporaneamente un rivestimento di carbonio. Cl in PVC, combinato con In in LCD, è stato principalmente rigenerato sotto forma di InCl. In condizioni ottimizzate, il tasso di recupero dell'indio ha superato il 98%.

Un altro approccio pirometallurgico, basato sulla pirolisi sottovuoto, è stato sviluppato da (Ma & Xu, 2013) dove è stato proposto un processo tecnologico che include la pirolisi sottovuoto e la separazione clorurata sottovuoto per convertire i pannelli di visualizzazione a cristalli liquidi (LCD) di scarto in risorse utili utilizzando apparecchi auto progettati. La temperatura e la pressione di pirolisi idonee sono inizialmente determinate a temperatura di 300 °C e pressione di 50 Pa. Le parti organiche dei pannelli sono state convertite in petrolio (79,10 % in peso) e gas (2,93 % in peso). La separazione dell'indio è stata ottimizzata dal *central composite design* (CCD) sotto la metodologia della superficie di risposta (RSM). I risultati hanno indicato che il rapporto di recupero dell'indio è del 99,97% quando la dimensione delle particelle è inferiore a 0,16 mm, la percentuale in peso di NH₄Cl rispetto alla polvere di vetro è del 50 % in peso e la temperatura è 450 °C. I risultati della ricerca mostrano che i materiali organici, l'indio e il vetro del pannello LCD possono essere recuperati durante il processo di recupero in modo efficiente ed ecosostenibile.

1.7.2 Approcci idrometallurgici

Il processo idrometallurgico comprende vari studi che sono state condotte tecnologie che sfruttano principalmente la lisciviazione acida con acidi inorganici e organici, la

lisciviazione acida e estrazione con solvente. Altre tecnologie che rientrano nel processo idrometallurgico sono: metodi con fluido super critico (SFW), fluido liquido ionico (IL).

Gli studi presi in considerazione che sfruttano come trattamento idrometallurgico la lisciviazione acida con acidi inorganici sono (Rocchetti et al., 2015), (Y. Li et al., 2011), (Swain et al., 2016).

Lo studio (Rocchetti et al., 2015) prevede la lisciviazione a *cross-current* per mobilitare l'indio dai pannelli LCD a fine vita. In dettaglio, È stato effettuato una serie di trattamenti per lisciviare l'indio. Le migliori condizioni di lisciviazione per l'indio sono state H_2SO_4 2 M a 80°C per 10 minuti, che ha permesso di mobilizzare completamente l'indio. Tenendo conto del basso contenuto di indio negli LCD a fine vita, di circa 100 ppm, un singolo passaggio di lisciviazione non è conveniente. Sono stati testati 6 fasi di lisciviazione in *cross-current*: nella prima fase la lisciviazione dell'indio era completa, mentre nella seconda fase era compresa tra l'85 e il 90% e con 6 fasi era di circa il 50-55%. La concentrazione di indio nella soluzione è stata di circa 35 mg/L dopo la prima fase di lisciviazione, quasi 2 volte nella seconda fase e circa 3 volte nella quinta fase. Quindi, è stato ipotizzato di aumentare il processo di lisciviazione in *cross-current* fino a 10 passaggi, seguito dalla cementazione con zinco per recuperare l'indio. In questa simulazione, il processo di recupero dell'indio è stato vantaggioso dal punto di vista economico e ambientale. Infatti, la lisciviazione in *cross-current* ha permesso di concentrare l'indio, risparmiare reagenti e ridurre l'emissione di CO_2 (con 10 step è stata stimata una riduzione di circa 90 kg CO_2) grazie al recupero dell'indio.

Anche questo studio (Y. Li et al., 2011) utilizza l' H_2SO_4 come agente lisciviante per il recupero di indio metallico da bersagli di indio e ossido di stagno (ITO) usati. In particolare, comprende la lisciviazione acida, la rimozione dello stagno dalla soluzione di lisciviazione, mediante precipitazione di solfuro, e il deposito di indio mediante cementazione di zinco. La lisciviazione dell'indio ha raggiunto il 99% con una dimensione della polvere di ITO inferiore a 75 μm , con una concentrazione iniziale di acido solforico di 100 g/L con un rapporto L/S di 8–12% (m/v) e con una temperatura di 90 °C per un tempo di 2 ore; mentre solo circa l'8% di stagno è stato lisciviato. Lo stagno nella soluzione di lisciviazione è stato ridotto a 10 mg/L, la perdita di indio è stata inferiore all'1% per precipitazione del solfuro, sotto una pressione parziale di H_2S di 101,3 KPa e 100 g/L H_2SO_4 con una temperatura di 60 °C per 10 min. L'indio spugnoso puro dalla soluzione purificata di $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ è stato ottenuto mediante cementazione su piastra di zinco a pH 1–1,5 e 65 °C.

(Swain et al., 2016) utilizza come approccio idrometallurgico, la lisciviazione acida mediante HCl. I rifiuti LCD sono stati triturati meccanicamente e lisciviati con HCl per il recupero dell'indio. I parametri usati sono, HCl 5M come lisciviante, densità della soluzione di lisciviazione 500 g/L, temperatura 75 °C, velocità di agitazione 400 rpm e tempo di lisciviazione 120 min. In queste condizioni, la plastica e l'indio sono stati completamente separati.

La lisciviazione acida con acido organico è stata presa in considerazione dallo studio (Cui et al., 2019). È stato utilizzato come agente lisciviante l'acido organico. L'efficienza di lisciviazione dell'indio con concentrazione del solido di 50 g/L è arrivata al 100% in 45 minuti, utilizzando una soluzione di acido ossalico 0,5 M e riscaldando a 70 °C.

Per aumentare la selettività dell'In dall'estrazione degli schermi LCD, due studi sono stati presi in considerazione (X. Li et al., 2015), (Yang et al., 2016).

Nel primo studio è stato sviluppato un processo di estrazione diretta con solvente organico (D2EHPA) per recuperare selettivamente l'In dalle soluzioni generate dalla lisciviazione riduttiva dei residui di zinco. Questo approccio evita le tradizionali fasi di precipitazione intermedia, separazione solido-liquido e ri-lisciviazione. Il rame nella soluzione di lisciviazione viene facilmente rimosso mediante cementazione con polvere di ferro e il restante Fe (III) viene ridotto allo stato ferroso, il che evita la possibilità della sua co-estrazione con l'In. L'In viene effettivamente estratto dalla soluzione di $ZnSO_4$ dal 20% (v/v) di acido di(2-etilesil)fosforico (D2EHPA) disciolto in cherosene a un pH iniziale di 0,5 e un rapporto di fase acquoso-organico (A:O) di 6:1 utilizzando tre fasi *countercurrent*. L'estrazione dell'Ind è del 96,1. La rimozione completa dell'indio dalla fase organica caricata si ottiene utilizzando 4 mol/L di HCl a un rapporto di A:O di 1:6.

Nel secondo studio, l'estrazione di In dalla soluzione lisciviata è avvenuta tramite solvente Cyanex 923 utilizzando miscelatori-coloni su scala di laboratorio a una portata di 3 ml/min. La separazione tra indio e altri metalli, presenti in soluzione, è stata ottenuta mediante estrazione da 1 M HCl con 0,25 M Cyanex 923 diluito in cherosene.

Altri studi sono stati condotti sui processi idrometallurgici che hanno sfruttato come agenti liscivianti la CO_2 supercritica e il liquido ionico, sostituendo la tradizionale lisciviazione acida.

Lo studio (Argenta et al., 2017) ha eseguito i test di lisciviazione mediante CO₂ supercritica e co-solventi quali acido citrico e malico. Con l'uso di CO₂ supercritica è stato possibile raggiungere il 94,6% di estrazione dell'indio in soli 30 min.

Lo studio (Luo et al., 2019) ha proposto una nuova fusione di processi di lisciviazione ed estrazione per il riciclo dell'indio dagli LCD di scarto utilizzando il liquido ionico *betainium bis* (trifluorometilsulfonil)immide ([Hbet][Tf₂N]). Nelle condizioni ottimali di 10 mL di liquido ionico/acido ascorbico al 50% (v/v), 20 g/L di rapporto solido/liquido e una temperatura operativa di 90 °C in 24 ore, il tasso di lisciviazione dell'indio ha raggiunto il 99,75% e il tasso di estrazione dell'indio potrebbe essere arricchito del 98,63% nella fase liquida ionica dopo il raffreddamento e la stratificazione. L'introduzione di acido ascorbico nel processo al posto dell'acqua deionizzata ha ridotto il tasso di distribuzione del ferro dal 59,87% all'8,84% e ha favorito la separazione di indio e ferro. L'indio nella fase liquida ionica potrebbe quindi essere trasferito in una soluzione ricca di indio utilizzando acido ossalico e recuperare il liquido ionico. Le caratteristiche del liquido ionico rigenerato sono rimaste relativamente stabili per il riutilizzo. Pertanto, la fusione proposta dei processi di lisciviazione ed estrazione mediante [Hbet][Tf₂N] fornisce un'alternativa efficiente per riciclare l'indio dai rifiuti LCD.

1.7.3 Processo biometallurgico

Oltre a processi convenzionali descritti sopra, vi sono stati fatti studi con utilizzo di componenti biologiche. È stato effettuato la biolisciviazione dell'indio dai pannelli LCD a fine vita, attraverso tre metodi: percorso mediato da S-, percorso mediato da Fe- e percorso misto mediato da S- e Fe-, che ha prodotto la massima efficienza di biolisciviazione di circa 100%, 0% e 78%, rispettivamente (Xie et al., 2019). L'analisi

della comunità microbica ha mostrato che i batteri funzionali dominanti sotto la via S-mediata erano *Acidithiobacillus*. Il genere *Acidithiobacillus* ha catalizzato la lisciviazione dell'indio, ottenuta principalmente mediante biolisciviazione indiretta. Inoltre, i microrganismi possono secernere enzimi e sostanze polimeriche extracellulari, che hanno anche contribuito alla lisciviazione dell'indio. Pertanto, questo lavoro fornisce un metodo biologico economico ed efficiente per la ricerca futura e applicazioni pratiche nel recupero dell'indio dai rifiuti solidi.

1.7.4 Altri processi

In letteratura sono stati svolti altri studi su tecnologie che sfruttano il recupero dell'indio dagli LCD a fine vita, ma che non rientrano nei processi pirometallurgici, idrometallurgici e biometallurgici, quali ad esempio il metodo elettrochimico, il recupero tramite agenti chelanti o ad ultrasuoni.

(Choi et al., 2014) ha sviluppato un metodo per il recupero dell'ITO e del substrato di vetro dai TFT-LCD scartati, senza triturazione, tramite metodo elettrochimico e trattamento acidi. Le condizioni anodiche non hanno mostrato alcuna reazione redox dell'ITO tranne l'evoluzione dell'ossigeno. L'evoluzione dell'ossigeno sollevò lo strato di ITO dal substrato di vetro con il restante filer di colore e la matrice nera. Il recupero dell'ITO è stato del 75%, ma ha mostrato un rapporto In-Sn di 15,9:1. L'ITO recuperato non era adatto per il riutilizzo diretto. Può essere che ha avuto bisogno dell'aggiunta di Sn supplementare. Tuttavia, questo lavoro ha presentato un nuovo processo per la circolazione delle risorse dell'indio da pannelli LCD scartati. Il substrato di vetro libero è stato poi recuperato dopo aver rimosso il filtro colore e la matrice nera utilizzando una soluzione acida. La trasmittanza ottica del substrato di vetro recuperato era di circa il 90% nella regione visibile e la rugosità media era di 0,96 nm.

Un altro studio ha condotto degli esperimenti per riciclare l'In dall'ITO senza il pretrattamento di triturazione. Nella presente ricerca, è stato inizialmente adottato un metodo di lisciviazione completo senza frantumazione per riciclare l'indio dai rifiuti LCD e le onde ultrasoniche sono state applicate nel processo di lisciviazione (K. Zhang et al., 2017). I risultati hanno dimostrato che l'indio può essere lisciviato in modo efficiente anche con una bassa concentrazione di acido cloridrico (HCl) senza ulteriore riscaldamento. Circa il 96,80% può essere recuperato in 60 minuti, quando il vetro ITO è stato lisciviato da 0,8 M con HCl con un potenziamento di 300 W di onde ultrasoniche. Il processo di lisciviazione dell'indio viene abbreviato esente da frantumazione e si rivela di maggiore efficienza. Inoltre, l'influenza delle onde ultrasoniche sul processo di lisciviazione è stata anche spiegata combinando con la struttura su scala micron del vetro ITO.

Lo studio (Hasegawa et al., 2013) ha proposto nuova tecnica per il trattamento del vetro ITO di scarto utilizzando chelanti amminopolicarbossilati (APC) in combinazione con un processo di trattamento meccanochimico. Gli APC sono in grado di formare complessi stabili con l'indio depositato sul vetro ITO, mentre il tasso di recupero non era sostanziale. Il trattamento meccanochimico induce la distruzione della struttura cristallina con cui sono attaccati i frammenti di ITO e facilita l'aumentata dissoluzione dell'indio con i chelanti. L'aumento è stato più evidente seguito da una diminuzione del tempo di elaborazione cumulativo da 24 a 6h quando il vetro ITO è stato simultaneamente frantumato e lavato con i chelanti. L'estrazione dell'indio è risultata migliore in condizioni di pH acido ed è stata ulteriormente intensificata quando la temperatura operativa è stata aumentata a $\geq 120^{\circ}\text{C}$.

2. SCOPO DEL LAVORO

L'obiettivo di questo studio è il recupero di indio da schermi LCD dismessi, mediante un trattamento semplice di triturazione seguito da estrazione acida e recupero con zinco. Le condizioni operative non troppo spinte (T max 80°C, tempi dell'ordine dei minuti) portano a efficienze >90% e a una produzione di rifiuti minima, grazie alla valorizzazione dello scarto solido nei materiali da costruzione e a un efficiente sistema di ricircolo reflui.

Gli LCD a fine vita rappresentano una criticità rilevante per i sistemi di gestione rifiuti poiché enormi quantità di questi scarti stanno raggiungendo le discariche e i centri di raccolta di tutto il mondo. Ciò è dovuto, soprattutto alle differenti applicazioni di tale tecnologia che includono monitor per PC, TV, notebook, apparecchiature con tempi di vita non superiori ai 6-7 anni.

Ad oggi, dopo una prima fase di smontaggio e rimozione delle componenti pericolose, il pannello è smaltito come rifiuto non pericoloso, con la perdita del materiale recuperabile. Il pannello è infatti composto da vetro, principale componente, e ITO, film di ossido di indio (90%) e ossido di stagno (10%). Il potenziale valore economico di questi materiali, unito alla necessità di ridurre i flussi da conferire in discarica, ha spinto la ricerca verso lo sviluppo di nuovi processi di riciclaggio.

L'identificazione di nuove fonti di indio, definito *critical raw material* dalla Commissione Europea ed estratto da miniere cinesi, rappresenta una priorità.

L'Indio è usato soprattutto per la produzione di schermi a cristalli liquidi (LCD) e si prevede una crescita della domanda per l'impiego nei pannelli fotovoltaici a film sottile CIGS (Copper, Indium, Gallium, Selenide). L'interesse per la tematica è confermato dal numero crescente di brevetti, principalmente cinesi, con soluzioni

spesso complesse. Considerando una richiesta stimata di indio di 62 t/anno in Europa e di 5 t/anno in Italia, e una quantità media annua di LCD raccolti (57kt/anno in EU e 6kt/anno in IT), la loro completa valorizzazione è in grado di coprire circa il 20% dell'attuale richiesta di indio.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Caratterizzazione del rifiuto

La sperimentazione è stata fatta a partire da rifiuti elettronici e nello specifico da schermi LCD a fine vita.

La società, che ha fornito il campione, è stata la ditta RIMEL SrL. L'impianto raccoglie e tratta (tramite trattamenti fisico-meccanici) circa 30 tonnellate di RAEE al giorno. Questo flusso di rifiuti è composto principalmente da cellulari, pc, stampanti, fotocopiatrici, attrezzature tipiche da ufficio, piccoli e grandi elettrodomestici, lampade, batterie, pannelli solari, tv/monitor, condizionatori d'aria, toner.

L'azienda offre anche un servizio di trasporto rifiuti, seguendo i RAEE provenienti dalla raccolta al trattamento, che prevede la separazione della frazione metallica (metalli ferrosi e non ferrosi, principalmente Fe, Al, Cu, Au, Ag, Pd) da quella plastica. A tale scopo RIMEL utilizza trituratori, mulini a martelli, attrezzature di vagliatura, densimetri, separatori di corrente, separatori ottici.

L'azienda ha fornito all'Università Politecnica delle Marche 3 tipologie di campionario:

- S1- Pannello LCD frantumato
- S2- Frazione leggera recuperata durante la frantumazione LCD
- S3- Smartphone frantumati.

I campioni RIMEL sono stati raccolti in cassoni (dopo la frantumazione presso lo stabilimento aziendale) e trasportato in sacchetti di plastica al laboratorio universitario (Figura 3.1.1).



Figura 3.3.1 Raccolta campioni di rifiuti

Il flusso derivante dall'operazione di frantumazione è stato campionato seguendo le norme per il campionamento dei rifiuti urbani. In dettaglio, una porzione rappresentativa di rifiuti (4.820 kg) è stata posta su un tavolo pulito a formare una torta con 7 cm di spessore e 50 cm di diametro (figura 3.1.2).



Figura (4.1.2) Torta di scarto composta da scarti Rimel (S1)

La torta è stata divisa in 4 sezioni e due di queste frazioni sono state selezionate per preparare una seconda torta di 3 cm di spessore e 50 cm di diametro. Al termine, il campione per l'ulteriore caratterizzazione aveva un peso di 1.154 kg. È stata eseguita una separazione manuale preliminare per separare le principali frazioni con un metodo

visivo. Un' ulteriore setacciatura di un campione rappresentativo è stata eseguita per separare un'altra frazione (la più fine frazione < 4 mm), dove la separazione manuale del materiale è troppo difficile.

I 3 campioni forniti da RIMEL (S1-S3) sono stati setacciati per ottenere 3 frazioni rappresentative:

- >5 mm,
- 1-5 mm
- <1 mm.

Le caratterizzazioni chimiche sono state eseguite mediante ICP-MS per quantificare la concentrazione di In e Ga in S1 e S2 e Au, Ag, Cu, In, Ga, Pd in S3. Le scelte dei metalli erano dovute ai dati della letteratura. Inoltre, la frazione più fine LCD di S1 (<1 mm) e lo smartphone (S3) sono stati analizzati da XRF per identificarne possibili elementi di interesse.

I campioni S1 di RIMEL sono stati ulteriormente frantumati da un mulino a sfere fino a dimensioni inferiori a 1 mm (figura 3.1.3). Un mulino a sfere, noto anche come mulino a biglie, è un dispositivo utilizzato per macinare materiali tramite l'uso di sfere di metallo o di ceramica come mezzo di frantumazione. Le sfere vengono fatte rotolare all'interno del mulino, frantumando e macinando il materiale presente al loro interno. Un mulino a sfere funziona con il principio della gravità: le sfere all'interno del mulino cadono e si muovono liberamente all'interno, generando un impatto contro il materiale presente al loro interno. Ciò causa la frantumazione e la riduzione della dimensione delle particelle del materiale, fino a ottenere la dimensione desiderata.



Figura 2.1.5 Sx-frazione S1<1mm. Dx-mulino a sfere

Dai campioni S1 di RIMEL sono state effettuate delle prove in laboratorio allo scopo di recuperare l'indio, metallo target di questa tesi, dagli schermi LCD a fine vita.

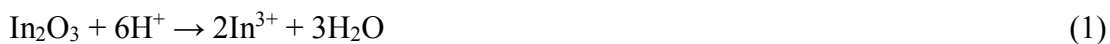
3.2 Prova I

Questa prova è stata effettuata per verificare la fattibilità dello *scale-up* del processo di lisciviazione acida dello studio di (Rocchetti et al., 2015).

3.2.1 Lisciviazione dei metalli

Il processo utilizzato per l'estrazione di indio è stato una lisciviazione acida che ha come scopo la solubilizzazione degli ossidi di In e, in parte degli ossidi di stagno presenti nei rottami di schermi LCD a base di ITO.

In particolare, le principali reazioni chimiche sono riassunte come segue (Eq.1 e 2) (Houssaine Moutiy et al., 2020):



Gli esperimenti sono stati eseguiti applicando il metodo in *cross-current* ottimizzato dallo studio di (Rocchetti et al., 2015). In dettaglio i passaggi sono stati effettuati utilizzando una soluzione 2M di H_2SO_4 , concentrazione del solido al 20% (m/v), temperatura di 80°C e sotto costante agitazione per un tempo di lisciviazione di 10

minuti. Il volume alla fine del primo step di lisciviazione è stato misurato e ripristinato aggiungendo altra soluzione 2M di H₂SO₄ fresco. La soluzione è stata quindi usata per una seconda estrazione su un nuovo campione di LCD triturato. Questo procedimento è stato ripetuto per tre stadi di lisciviazione dopodiché il volume finale è stato misurato e la soluzione conservata per il successivo trattamento di recupero (tabella 3.2.1.1). Al termine di ogni stadio è stato prelevato un campione di 3 ml e la fase solida è stata separata dalla soluzione usando carta da filtro e una pompa da vuoto (fig. 3.2.1.1). Il residuo della lisciviazione, dopo filtrazione, è stato lavato con acqua deionizzata con un rapporto liquido/solido umido 2:1.



Figura 3.2.1.1 Processo di lisciviazione acida

Tabella 3.2.1.1. Metodo di lisciviazione a cross-current

| FATTORI | LIVELLI |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Reagente estraente | H ₂ SO ₄ |
| Concentrazione del reagente | 2M |
| Solido | 20% m/v |
| Tempo | 10' |
| Temperatura | 80° |
| Stadi della lisciviazione | 3 |

3.2.2 Cementazione: recupero dei metalli

La cementazione è il processo scelto per il recupero dell'indio dalla soluzione di lisciviazione. Questo trattamento consiste nell'aggiunta di un metallo zero valente con lo scopo di ridurre i metalli presenti in soluzione nella forma cationica, sulla base della scala dei valori di potenziale standard di riduzione. Come conseguenza si assiste alla dissoluzione del metallo aggiunto, nel nostro caso zinco (fig. 3.2.2.1), e alla formazione di un solido costituito dal metallo (o dalla miscela di metalli) ridotto.



Figura 3.2.2.1 Zinco in polvere

Nel caso specifico l'indio, che è presente nella soluzione di lisciviazione in forma di In^{3+} viene ridotto grazie all'aggiunta di zinco. Lo zinco zero valente (Zn^0) riduce l'indio a In^0 ossidandosi a Zn^{2+} .

Nel dettaglio, la soluzione risultante dal trattamento di estrazione è riscaldata fino a 55°C . Prima di aggiungere lo zinco per il processo di cementazione, il pH è stato aggiustato a 2,5 aggiungendo NaOH in pellet. Raggiunto questo valore di pH è stato prelevato un campione di 3 ml. Durante l'aggiustamento del pH, si è osservata la formazione di un solido coloso, più compatto ed omogeneo che ha complicato la miscelazione dell'intero sistema (Fig 3.2.2.2)



Figura 3.2.2.2 Formazione materiale colloso durante l'aggiustamento soluzione a pH 2.5

Dopo l'aggiustamento del pH, nella soluzione di lisciviazione è stato aggiunto lo zinco in concentrazioni di 5-7,5-10-12,5 g/L dopo ogni 30 minuti al fine di analizzare se all'aumentare dello Zn aumentasse l'efficienza di recupero dell'In. Alla fine della cementazione la soluzione è stata filtrata. Sono stati effettuati dei prelievi ogni 15 minuti per tutto il processo della cementazione.

3.2.3 Materiali e apparecchiature per il trattamento completo in scala pilota di laboratorio

In laboratorio il sistema, per la lisciviazione acida e cementazione, è stato composto in tre componenti principali:

- Una piastra calda
- Il reattore da 5L
- Una pompa peristaltica per garantire la circolazione dell'acqua calda.

In dettaglio, l'acqua calda ($T=100^{\circ}\text{C}$) è stata prodotta in un beaker di 2L posizionata sulla piastra calda e trasferita, tramite pompa peristaltica, alla camicia del reattore con una portata di 200 mL/min. La soluzione nel reattore raggiunge la temperatura richiesta ($75-80^{\circ}\text{C}$ per la lisciviazione, e di $50-55^{\circ}\text{C}$ per la cementazione) dopo circa 2

e 1 ora, rispettivamente . Successivamente, l'acqua calda rifluisce dalla camicia del reattore al beaker, assicurando il mantenimento della temperatura (fig.3.2.3.1).

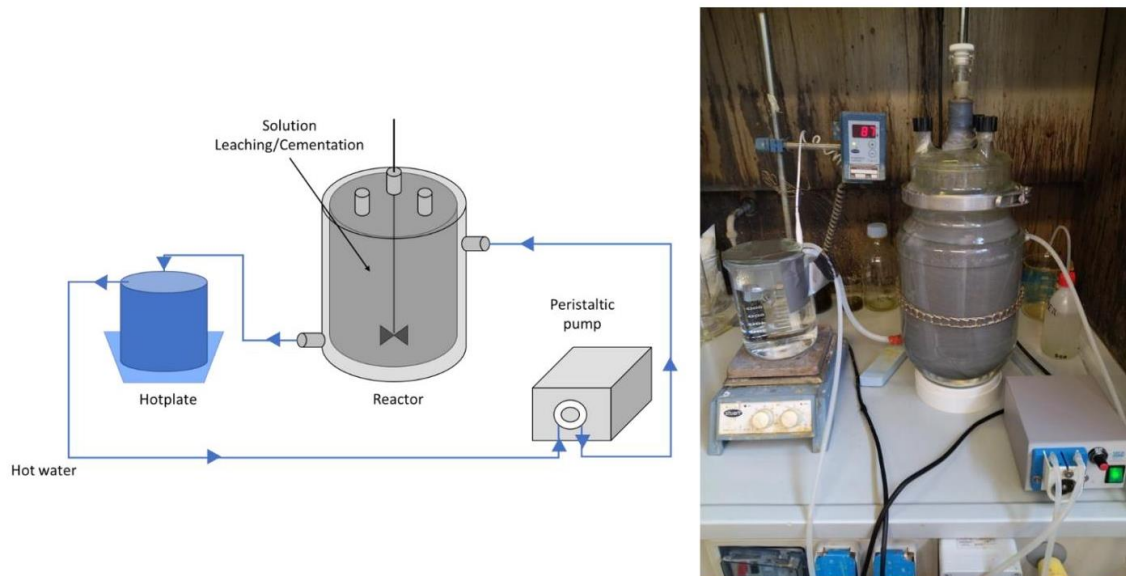


Figura 3.2.3.1 Rappresentazione schematica del processo di lisciviazione e cementazione e relativa foto in lab.

Al termine di ogni fase, la soluzione di lisciviazione o cementazione viene pompata al sistema di filtrazione che include:

- Una pompa peristaltica
- Un sistema di filtrazione con filtro di carta
- Una pompa a vuoto

Più in dettaglio, la soluzione viene pompata con la pompa peristaltica con un flusso di 240 mL/min al sistema di filtrazione. La pompa a vuoto viene utilizzata per favorire e velocizzare le operazioni di filtrazione (Figura 3.2.3.2). 30 minuti sono sufficienti per il pompaggio completo della soluzione dal reattore.

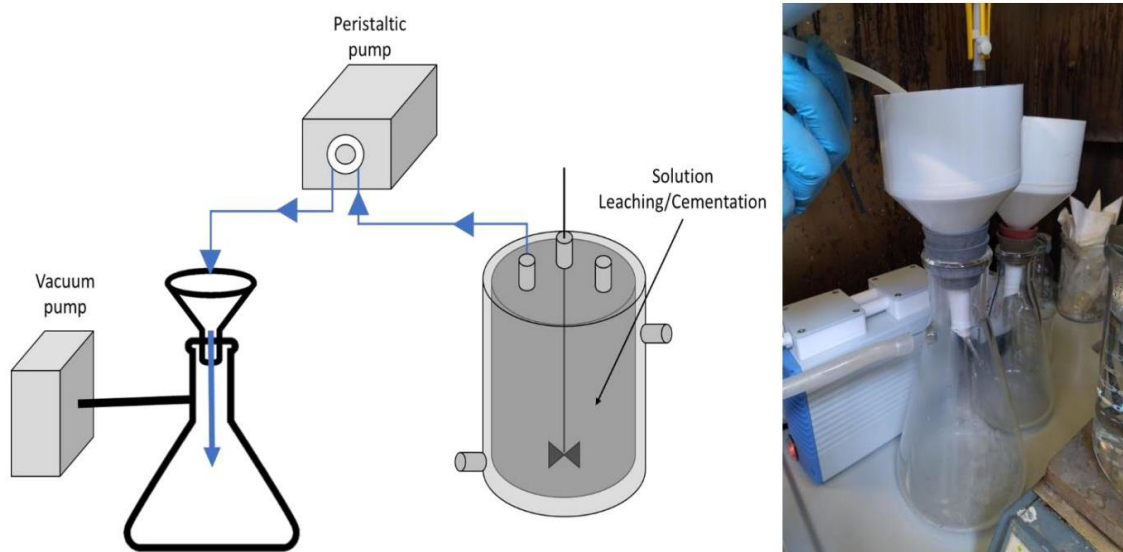


Figura 3.2.3.2. Rappresentazione schematica dell'apparato filtrante e relativa foto

La tabella 3.2.3.2 riassume i materiali/apparecchiature necessarie per un trattamento completo in scala pilota di laboratorio (3 fasi di lisciviazione, cementazione, volume 5L).

Tabella 3.2.3 Materiali usati trattamento completo in scala pilota di laboratorio

| Materiali | |
|--------------------------------|---------------|
| Reattore | 5 L |
| Rifiuti LCD | 50 kg |
| Pompa peristaltica | 20-240 mL/min |
| Pompa sottovuoto | 33 L/min |
| H ₂ SO ₄ | 15 L |
| NaOH | 15 kg |
| Zn | 1,5 Kg |

3.3 Prova II

I risultati della prima prova hanno riportato concentrazioni basse di Indio dovuto ad una concentrazione di Indio bassa nel campione in ingresso nel processo di lisciviazione. Con l'obiettivo di provare ad aumentare la concentrazione di Indio nel solido in ingresso, con un conseguente aumento della concentrazione di Indio nella

soluzione di lisciviazione, sono state prese in considerazione due possibili opzioni. Lo scopo principale del cercare di aumentare la concentrazione di Indio nel solido in ingresso è quello di provare ad avere una soluzione più concentrata così da avere un prodotto finale di Indio più puro e più appetibile sul mercato.

La prima opzione valutata è la triturazione meccanicamente di tutto il prodotto RIMEL con il mulino a sfere ed effettuare successivamente un lavaggio con acqua satura di sale NaCl (≈ 240 g/L) per eliminare le componenti meno dense, tipo plastiche e alluminio (fig 3.3.1); la seconda prevede l'utilizzo solamente della parte fine (diametro <1 mm) derivante dalla triturazione primaria svolta direttamente dall'azienda RIMEL. A fine prova è stata effettuato la cementazione per verificarne il recupero, come descritto precedentemente (paragrafo 3.2.2).



Figura 3.3.1 Lavaggio LCD (20% m/v, 30 min, agitazione magnetica)

3.4 Prova III

In questa prova è stata presa in considerazione la possibilità di ricircolare la soluzione derivante dal processo di cementazione e l'acqua utilizzata per il lavaggio del residuo solido degli LCD trattati per avere un duplice vantaggio: ridurre le risorse primarie necessarie nel processo di lisciviazione, quali H_2SO_4 e acqua deionizzata; limitare la

produzione di rifiuti speciali, come le acque reflue, con l'obiettivo di ridurre l'impatto ambientale totale del processo sviluppato.

In questa prova sono state utilizzate le condizioni migliori individuate nelle prove precedenti; in dettaglio:

- frazione LCD più fine (<1mm) per aumentare la concentrazione di In,
- 3 fasi di processo di lisciviazione con la modalità di *cross-current*;
- cementazione con 7,5 g/L di Zn;
- rapporto d'acqua e residuo solido post lisciviazione degli LCD trattati di 2:1 (v/m) per rimuovere i cloruri e i solfati.

Sono state effettuate 4 cicli di processo, per studiare la possibilità di ricircolo delle acque reflue descritte precedentemente.

Nel primo ciclo di processo, i processi di lisciviazione e di cementazione sono stati eseguiti con le stesse condizioni riportate nella prova 1, utilizzando solo la frazione più fine (<1mm) del prodotto RIMEL.

Dal secondo ciclo, la soluzione 2M di H₂SO₄ è composta da:

- 50% della soluzione dopo il processo di cementazione
- 44,5% dalla soluzione dopo la fase di lavaggio del residuo solido
- 5,5% della soluzione H₂SO₄ (96% v/v);

Dopo la prima fase di lisciviazione in *cross-current*, il 10% della soluzione di lisciviazione, perso sia per fenomeni di evaporazione che per le fasi di filtrazione, è stata rinfrescata utilizzando una soluzione 2M di H₂SO₄ utilizzando l'acqua derivante dal lavaggio.

La figura 3.4.1. riporta l'intero schema del processo.

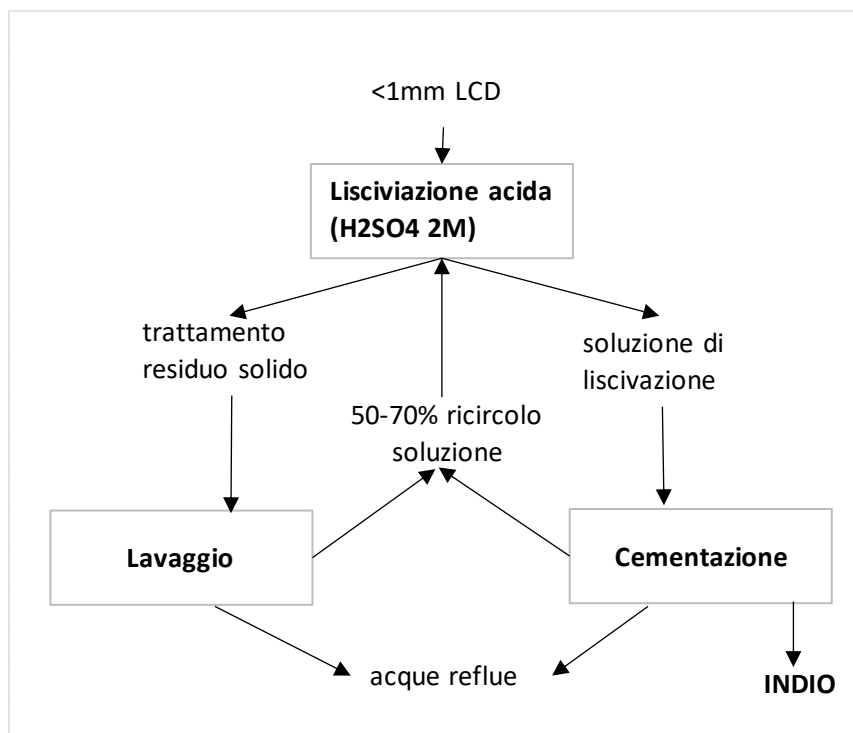


Figura 2.4.1 schema processo di ricircolo

3. 5 Prova IV

In questa prova è stato sviluppato un set sperimentale nuovo per cercare di aumentare la purezza dell'indio nel prodotto finale, poiché si è visto che dopo la fase di cementazione, tramite analisi di spettrofotometria XRF, il prodotto finale aveva un contenuto percentuale di indio troppo basso dovuto all'alta concentrazione di altri metalli, quali alluminio, ferro e zinco. Per cercare di aumentare la purezza del prodotto finale si è studiata come alternativa l'estrazione con solvente dell'indio dalla soluzione di lisciviazione. Il piano sperimentale (Tabella 2.5.1) ha preso in considerazione 5 diversi pH, 3 concentrazioni differenti della soluzione organica e 5 differenti rapporti soluzione organica/soluzione acquosa (O/A). La soluzione organica presa in considerazione è il D2EHPA disciolto in kerosene. La soluzione organica è stata mescolata con la soluzione risultante dalla lisciviazione dopo essere stata portate a pH

per un tempo di 5-10 minuti. Alla fine della miscelazione le due soluzioni sono state separate mediante imbuto separatore (figura 3.5.1).



Figura 3.5.1 Estrazione indio mediante D2EPHA in imbuto separatore

Tabella 3.5.1 Piano sperimentale estrazione In mediante D2HEPA dalla soluzione di lisciviazione

| Set sperimentale | soluzione leaching pH | soluzione organica conc. D2EHPA (%) | rapporto O/A |
|------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------|
| 1 | 0,5 | 10 | 01:02 |
| 2 | 1,5 | 10 | 01:02 |
| 3 | 0,5 | 10 | 01:04 |
| 4 | 1,5 | 10 | 01:04 |
| 5 | 1 | 15 | 01:03 |
| 6 | 1 | 15 | 01:03 |
| 7 | 1 | 15 | 01:03 |
| 8 | 1 | 15 | 01:05 |
| 9 | 1 | 15 | 01:01 |
| 10 | 2 | 15 | 01:03 |
| 11 | 0 | 15 | 01:03 |
| 12 | 1 | 3 | 01:03 |

Successivamente, l'indio, estratto e recuperato nella fase organica, è stato recuperato tramite processo di *stripping* utilizzando una soluzione di acido cloridrico. L'efficienza del processo di *stripping* è stata valutata sviluppando un piano

sperimentale dove sono state prese in considerazione 2 concentrazioni di acido cloridrico e 2 rapporti differenti tra soluzione acquosa e soluzione organica (A/O) (tabella 3.5.2).

Tabella 3.5.2 Piano sperimentale recupero indio dalla soluzione organica mediante HCl.

| set seprimentale | HCl (M) | A:O |
|------------------|---------|-------|
| 13 | 2 | 01:05 |
| 14 | 4 | 01:05 |
| 15 | 2 | 01:02 |
| 16 | 4 | 01:02 |

3.6 Analisi di sostenibilità ambientale

3.6.1 Definizione LCA

La valutazione della sostenibilità ambientale viene effettuata utilizzando l'approccio *Life Cycle Assessment (LCA)*. L'LCA è una tecnica per valutare gli impatti ambientali associati a tutte le fasi della vita di un prodotto dalla culla alla tomba (ovvero, dall'estrazione delle materie prime attraverso la lavorazione, la fabbricazione, la distribuzione e l'uso dei materiali). Questi riflettono meglio le diverse fasi del processo. Il metodo di valutazione del ciclo di vita (LCA) ha una struttura fissa ed è praticato secondo gli standard internazionali (ISO) 14040.

La valutazione del ciclo di vita è una tecnica per valutare gli aspetti ambientali associati a un prodotto durante il suo ciclo di vita. Le applicazioni più importanti sono:

- analisi del contributo delle fasi del ciclo di vita al carico ambientale complessivo, solitamente con l'obiettivo di dare priorità ai miglioramenti su prodotti o processi;
- confronto tra prodotti per uso interno.

Uno studio LCA si compone di quattro fasi:

- **Fase 1:** l'obiettivo e lo scopo mirano a definire quanto grande sarà una parte del ciclo di vita del prodotto presa in considerazione e per quale scopo servirà la valutazione. I criteri che servono per il confronto del sistema e i tempi specifici sono descritti in questa fase.
- **Fase 2:** in questa fase, l'analisi dell'inventario fornisce una descrizione dei flussi di materiale ed energia all'interno del sistema di prodotto e in particolare la sua interazione con l'ambiente, le materie prime consumate e le emissioni nell'ambiente.
- **Fase 3:** i dettagli dell'analisi dell'inventario servono per la valutazione dell'impatto. I risultati degli indicatori di tutte le categorie di impatto sono dettagliati in questa fase; l'importanza di ogni categoria di impatto è valutata mediante normalizzazione ed eventualmente anche mediante pesatura.
- **Fase 4:** l'interpretazione di un ciclo di vita comporta una revisione critica, la determinazione della sensibilità dei dati e la presentazione dei risultati.

L'utilizzo del metodo LCA può aiutare a:

- ricercare i cicli di vita più disponibili, ad es. quelli con i minimi negativi impatti sull'ambiente;
- assumere le decisioni nell'industria, organizzazioni pubbliche o nelle ONG, che determinano la direzione e le priorità nella pianificazione strategica, nella progettazione o nel design del prodotto o nel cambiamento di processo;
- scegliere importanti indicatori del comportamento ambientale dell'organizzazione, comprese le tecniche di misurazione e valutazione, principalmente in relazione alla valutazione dello stato ambientale;

- commercializzare con il link sulla formulazione della dichiarazione ambientale o etichettatura ecologica.

LCA è stata effettuata tramite il software GaBi che possiede un database da cui si ha l'accesso alle operazioni di base che permettono la ricostruzione del processo in esame.

3.6.2 Definizione dell'obiettivo e dello scopo (Fase 1)

L'obiettivo di questo studio è di valutare il progetto SCRIPT, un approccio innovativo che alterna i miglioramenti dei processi alle valutazioni di sostenibilità in grado di guidare le scelte tecniche e quantificare i vantaggi che ne derivano per l'ambiente.

Considerando il processo ottimizzato nella prova III, la presente sezione valuta il vantaggio di:

- sviluppare il sistema di ricircolo delle acque reflue;
- avere la possibilità di trasferimento tecnologico a rifiuti aggiuntivi.

L'unità funzionale selezionata per il confronto è un trattamento completo eseguita in un impianto pilota da 5 litri.

La figura 3.6.2. rappresenta i confini del sistema considerati per l'analisi, che includono il pretrattamento, la lisciviazione in 3 fasi in *cross-current* e il recupero.

I confini del sistema includono 2 scenari possibili:

- scenario 1: processo per il trattamento di LCD a fine vita, senza il ricircolo delle acque reflue;
- scenario 2: i rifiuti in ingresso con concentrazione di In intorno a 800 ppm. Questa concentrazione rappresenta una condizione favorevole, ma ragionevolmente ipotizzabile vista la possibilità di utilizzare lo stesso processo

sviluppato per LCD in combinazione con pannelli CIGS a fine vita, come confermato dallo studio (Amato & Beolchini, 2019) e dagli smartphone a fine vita. Lo scenario 2 tiene in considerazione il ricircolo delle acque reflue ipotizzato per 4 cicli. Il 40% di soluzione della cementazione viene miscelato con il 60% della soluzione di lavaggio del residuo solido post lisciviazione per la produzione di nuova soluzione lisciviante.

Per la quantificazione dell'impatto elettrico è stato utilizzato un mix di rete elettrica europea (che include sia le risorse energetiche rinnovabili e non rinnovabili).

Sono state effettuate delle osservazioni per l'analisi:

- è stato inserito un credito ambientale dovuto al mancato smaltimento in discarica considerando l'attuale classificazione del pannello LCD a fine vita come rifiuto urbano;
- il credito ambientale associato all'In è stato stimato mediante l'allocazione di Zn per 240 \$/kg di In contro i 4 \$/kg di Zn. Questa ipotesi è stata considerata accettabile poiché i due elementi sono estratti dallo stesso minerale, la sfalerite (Moskalyk & Alfantazi, 2003).
- Il calcestruzzo è considerato anche come credito ambientale in considerazione del suo possibile utilizzo nel campo dell'edilizia

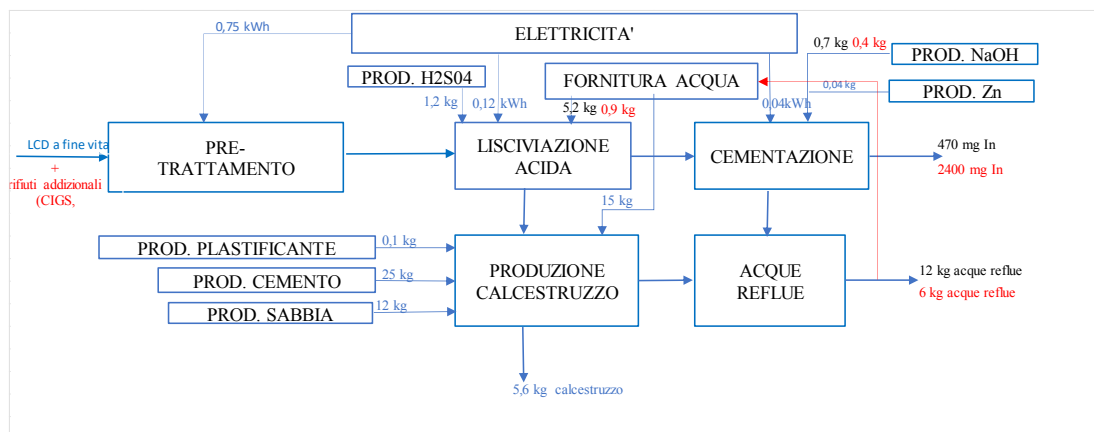


Figura 3.6.2. Confini di sistema considerati per l'LCA (Unità funzionale, un intero trattamento di LCD a fine vita nel reattore da 5L). Le quantità nere si riferiscono allo scenario 1, le quantità rosse allo scenario 2, le quantità blu sono comuni a entrambi gli scenari

3. 7 Analisi chimiche

3.7.1 Analisi campioni solido/liquido

I campioni sono stati inviati ad un laboratorio esterno per le analisi: Gruppo CSA a Rimini.

Per i campioni liquidi sono stati fatti un trattamento preliminare dei campioni per l'analisi dei metalli mediante mineralizzazione acida (APAT CNR IRSA 3010 A Man 29 2003) e Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES) (APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003).

Per i campioni solidi sono stati fatti un trattamento di digestione acida assistita a microonde (EPA 3052 1996) e il metodo EPA 6010D (SW-846): Plasma accoppiato induttivamente-spettrometria di emissione atomica.

3.7.2 Analisi XRF

La composizione del campione S1 e la composizione del prodotto finale della cementazione sono state studiate attraverso analisi XRF. L'analisi XRF è basata sull'analisi a fluorescenza a raggi X, un processo di eccitazione e relazione con gli

elettroni esterni degli atomi. Una caratteristica importante è che questo processo è specifico principalmente agli elementi e meno specifico alle molecole. La registrazione dello spettro dei raggi X è un processo cumulativo, che è soggetto alle leggi statistiche. La qualità dello spettro e con esso dei risultati analitici è fortemente dipendente dall'intensità della fluorescenza e tempo di misura. Il parametro più importante per la descrizione di questo detector è il *Full Width at Half Maximum* (FWHM), che definisce la larghezza del picco a metà dell'altezza massima del picco stesso. Il valore FWHM è principalmente dipendente dai seguenti parametri:

- design del detector
- temperatura del detector
- configurazione dell'amplificazione spettroscopia
- percentuale dell'impulso d'immissione
- energia del quanto del raggio X

È assunto che un elemento è considerato essere rilevante se l'area del picco è tre volte maggiore al conto statistico di background come riportato nell'equazione (eq. 4):

$$LLD_i = \frac{3 \cdot C_i \cdot \sqrt{N_{bg}}}{N_i} \quad (4)$$

Dove: LLD_i = limite inferiore di rilevabilità dell'elemento i -esimo, C_i = concentrazione dell'elemento i -esimo, N_i = area del picco di fluorescenza e N_{BG} = area del rumore di fondo sub giacente il picco di fluorescenza.

I campioni per questa analisi sono stati preparati nel seguente modo: 15 mg di polvere del solido di cementazione (125 μ m) disciolti in 0.5 ml di acqua MilliQ e 2,5 μ l di Gallio. Una volta miscelato il tutto, si sono prelevati 10 μ l della soluzione e posizionati su un disco di quarzo e fatti essiccare su piastra riscaldata a 100° C per 10 minuti. Una

volta seccato il campione, i dischi di quarzo sono stati messi nello strumento di misura picofox S2 per 30 min per attendere la lettura. Si sono effettuate due repliche per la lettura a XRF.

4. RISULTATI

4.1 caratterizzazione del rifiuto

Il campione S1 è stato diviso nelle varie frazioni. I principali materiali riscontrati sono (fig. 4.1.1): vetro, pellicola polimerica mista a vetro, metalli, schede elettroniche (PCB), polietilene ad alta densità (HDPE), cavi e gomma, carta, altri.

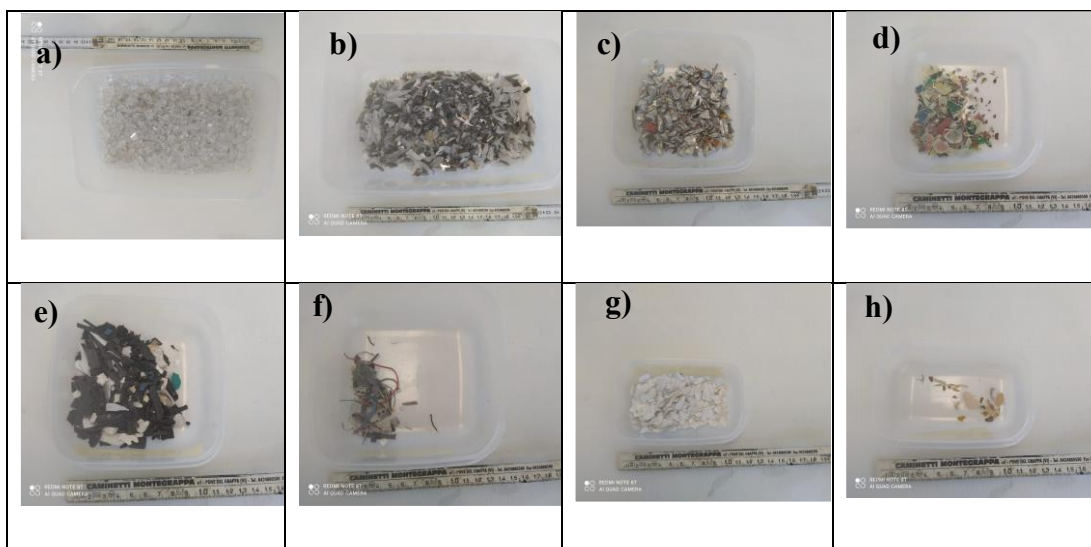


Figura 4.1 Frazioni dalla separazione manuale della seconda torta: a) vetro, b) pellicola polimerica misto a vetro, c) metalli, d) PCB, e) HDPE, f) cavi e gomma, g) carta, h) altri

La componente principale è la frazione vetrosa che rappresenta circa il 50% del peso totale, seguita dal film polimerico 9% (composto principalmente da triacetato di cellulosa e PVA miscelati con scarti di vetro). La frazione dei metalli (7%) è composta principalmente da Al. La frazione HDPE rappresenta circa il 5%. Le altre frazioni (PCB, cavi e gomma, carta) non sono rilevanti, con percentuali di 0,8%, 0,3% e 0,6%, rispettivamente. La frazione denominata “altro” (0,1% del campione) è composto da legno (fig.4.1.2).

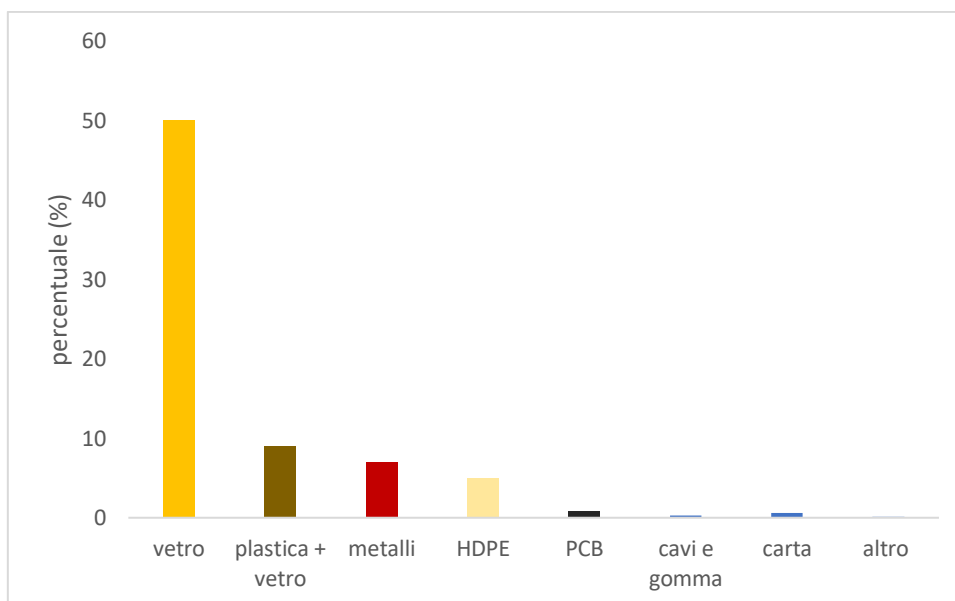


Figura 4.6.2 Percentuali delle frazioni indentificate sul campione S1

La figura 4.1.3 mostra le frazioni separate dal campione setacciato S1

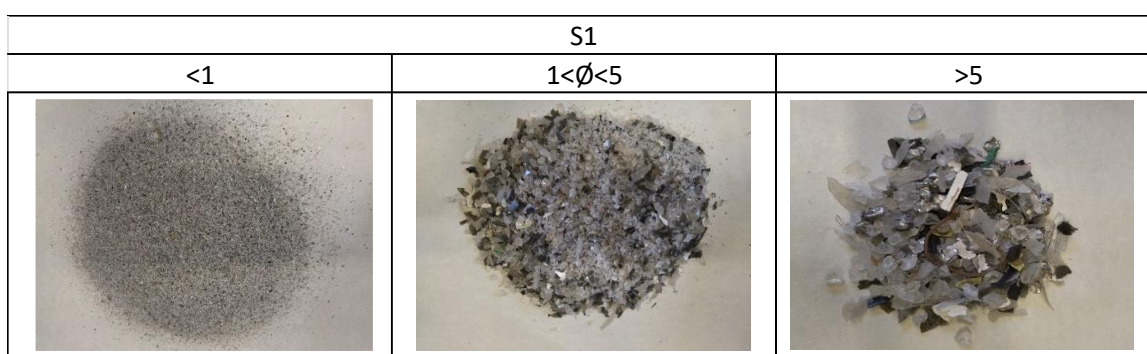


Figura 4.1.3 Frazioni separate mediante setacciatura

Oltre a questa caratterizzazione iniziale, dividendo il rifiuto iniziale in 3 differenti granulometrie (<1mm, 1 mm<Ø<5mm e >5 mm), è stata fatta l'analisi della concentrazione di In e Ga, tramite analisi effettuate con ICP-MS ed è risultato che l'In si trova in quantità molto elevata nella frazione <1mm e diminuisce di concentrazione man mano che la granulometria aumenta. Invece il Ga non mostra differenze significative in nessuna delle porzioni analizzate.

Tabella 4.1 Caratterizzazione dei metalli delle frazioni setacciate effettuata mediante ICP-MS

| campione S1 granulometria (mm) | In (mg/kg) | Ga (mg/kg) |
|-----------------------------------|----------------|---------------|
| <1 | 109.33 ± 26.69 | 6.00 ± 1.15 |
| 1<Ø<5 | 17.33 ± 5.17 | 6,33 ± 2.96 |
| >5 | 2.50 ± 0.50 | 14.00 ± 2.00 |

La figura 4.1.4 mostra la caratterizzazione qualitativa eseguita da XRF (due repliche). L'analisi rappresenta solo una stima dei metalli contenuti, ma essa guida le scelte per ulteriori analisi mediante ICP-MS che potrebbero concentrarsi sulla misura di elementi aggiuntivi come Co, Sr, Zr, Au.

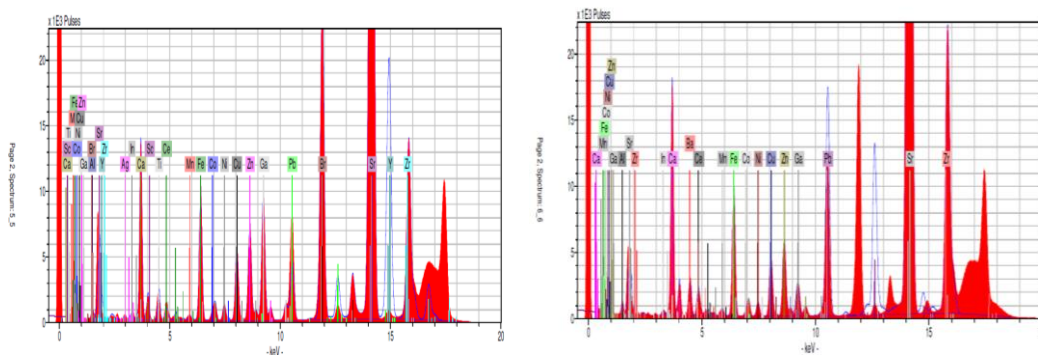


Figura 4.1.4 Risultati analisi XRF del campione S1

Il campione S1, dopo essere stato tritato e setacciato ad una granulometria inferiore ad 1mm, è stato analizzato mediante ICP-MS. I risultati hanno mostrato concentrazioni medie di 13,5-15,5 g/kg per i metalli Fe, Cu e Al; mentre l'In ha riportato una concentrazione di 18 mg/kg (fig. 4.1.5).

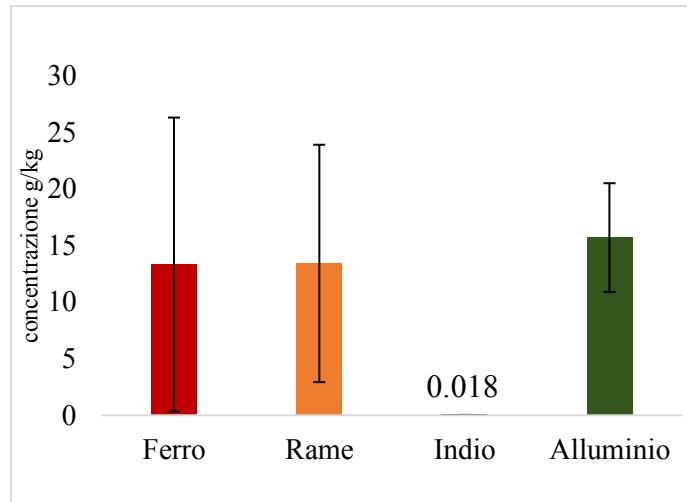


Figura 4.1.5 caratterizzazione campione LCD triturato e setacciato <1mm

La concentrazione di In è compresa tra 2,5-5 mg/kg per le componenti separate, con una massima concentrazione di 11 mg/kg per la frazione leggera (fig 4.1.6).

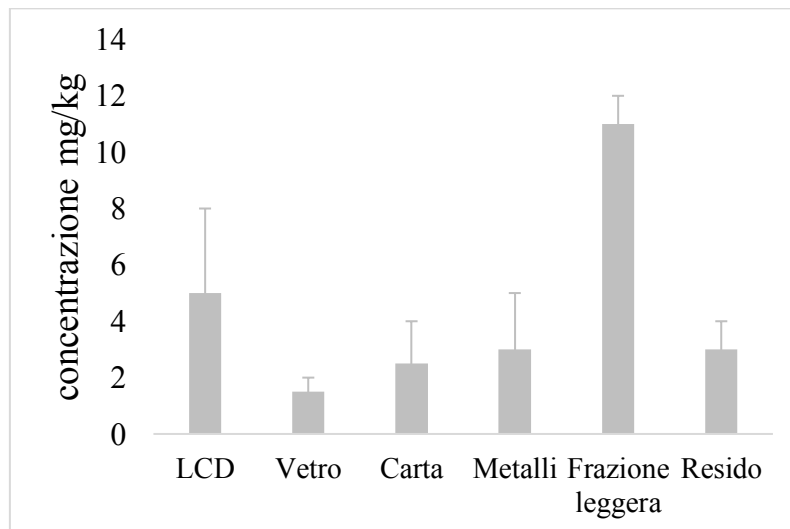


Figura 4.1.6 caratterizzazione In nelle componenti campione SI

4.2 Prova I

Nella prima prova si è eseguito il processo idrometallurgico sviluppato da Rocchetti et al. (2015) per verificare se il passaggio di scala (da un TRL4, sviluppo in scala laboratorio, a un TRL6, processo sviluppato su scala pilota) non comportasse riduzioni di efficienze. Le analisi effettuate della prova I hanno dimostrato un'efficienza di estrazione di In quasi completa nelle tre fasi di lisciviazione; mentre Al, Fe e Cu sono

stati lisciviati con una percentuale del 12%, 5% e 1%, rispettivamente (4.2.2). La concentrazione di In nella soluzione di lisciviazione è passata da una concentrazione pari a 9,6 mg/L nel primo step a una concentrazione di 21,3 mg/L nel terzo step (figura 4.2.1).

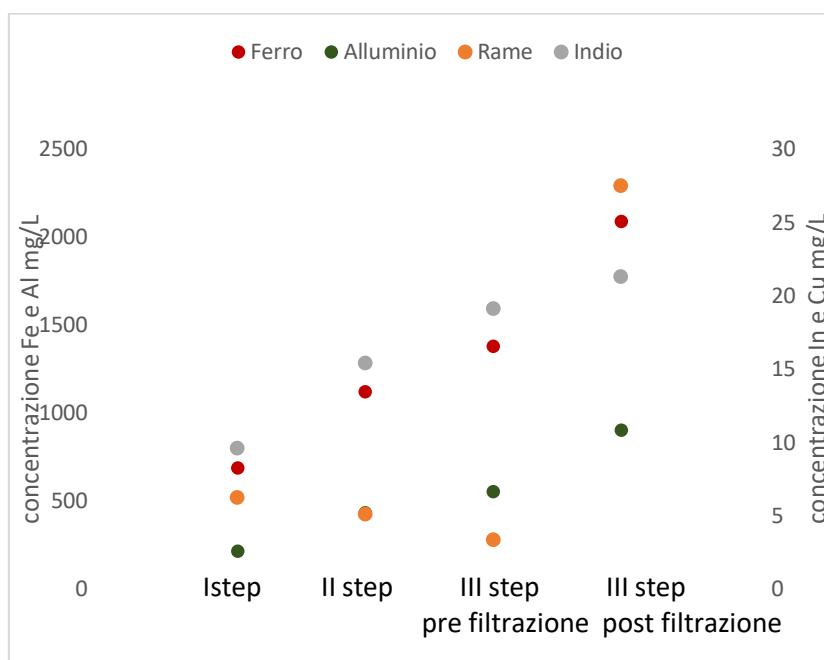


Figura 4.2.1 andamento concentrazione metalli in soluzione

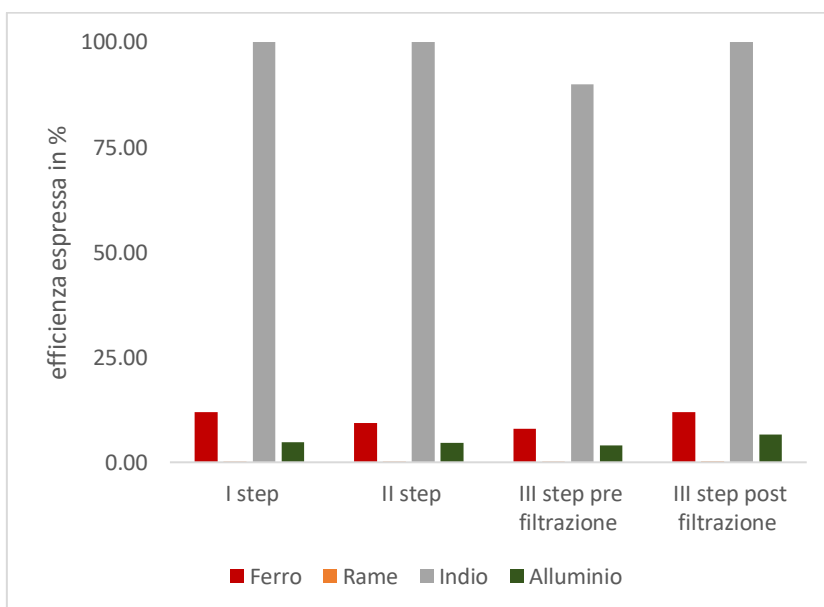


Figura 4.2.2 efficienza estrazione metalli

I risultati delle analisi della fase di cementazione mostrano che il 20% di In estratto è precipitato dopo l'aggiunta di NaOH, in forma di idrossido, e il 40% per il Fe e Al. L'efficienza di recupero dell'In è superiore al 90% con concentrazione di Zn 7,5 g/L. Anche per l'Al l'efficienza di recupero è superiore del 90% per concentrazione di Zn maggiore di 7,5 g/L. Il recupero del Fe rimane costante per tutta la fase di recupero al 40-50% (fig 4.2.3).

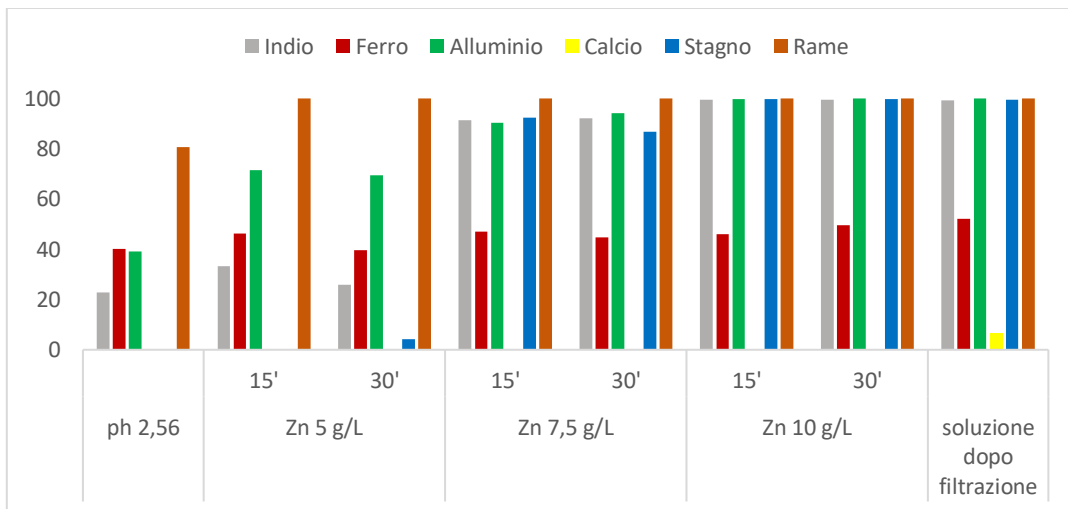


Figura 4.2.3 efficienza recupero metalli fase di cementazione

La purezza del solido della cementazione è stata valutata sulla base di In, Fe, Sn, Al, Ca, Cu e mostra una concentrazione di In dell'1% (m/m) (fig. 4.2.4).

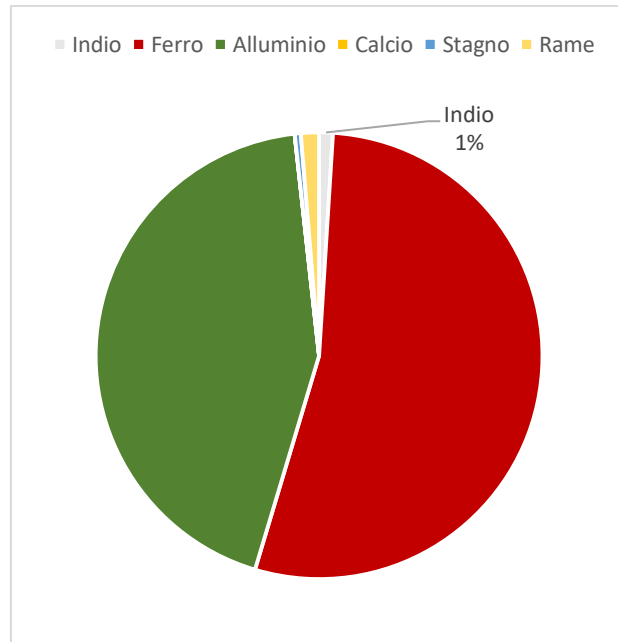


Figura 7.2.4 purezza del prodotto valutata su base In-Fe-Al-Ca-Sn-Cu

Il solido finale, dopo la filtrazione della fase di cementazione, è stato analizzato mediante analisi XRF per avere un'analisi qualitativa dei metalli presenti (fig.4.2.4). I metalli più concentrati rilevati dall' analisi XRF sono riportati in figura 4.2.5a-b e sono: Al, In, Sn, e Zn.

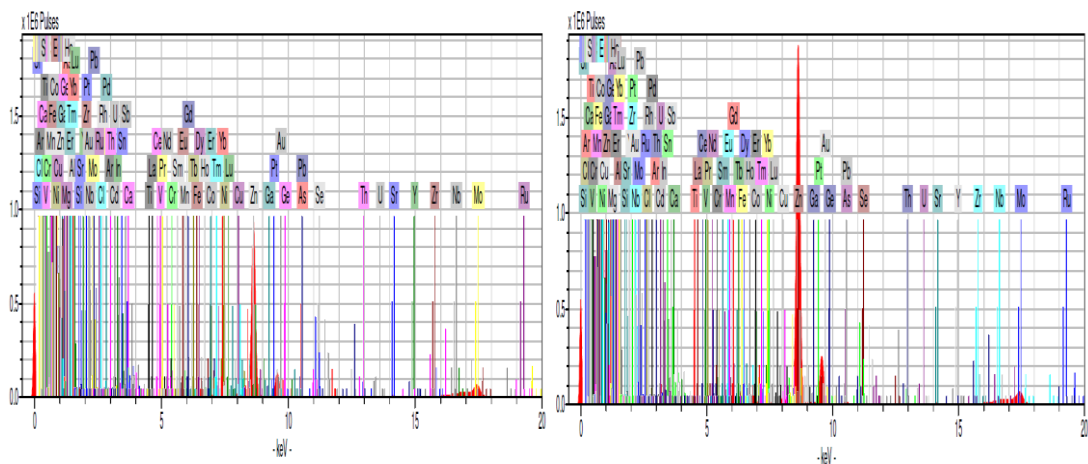


Figura 4.2.4 Analisi XRF solido cementazione

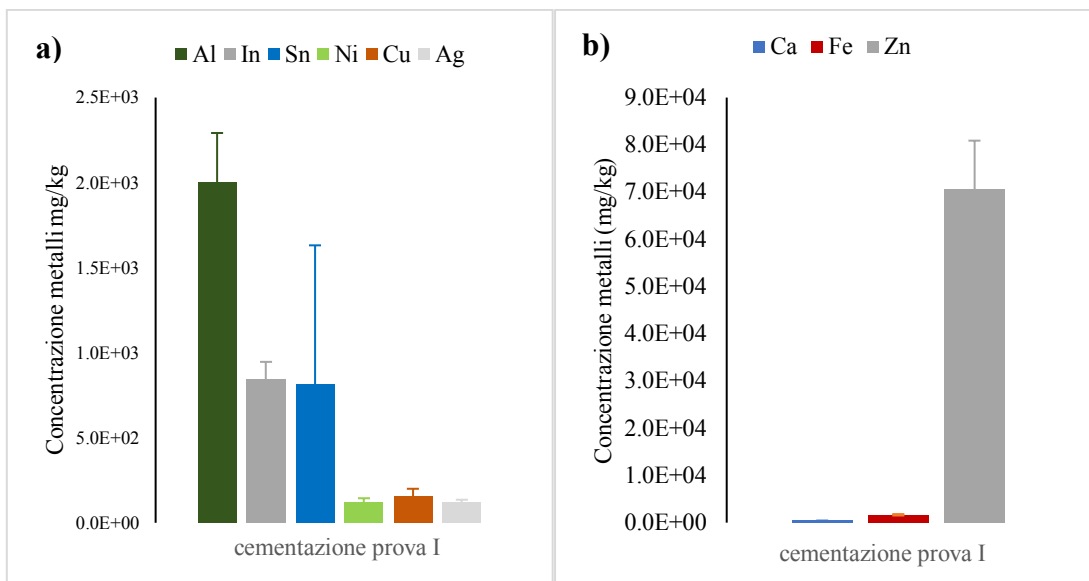


Figura 4.2.5 a) e b) Metalli presenti nel solido finale della cementazione prova I

4.3 Prova II

In base ai risultati della prova I si è vista l'ottima efficienza di estrazione di In ma visto la bassa concentrazione di In nel prodotto finale sono state studiate due possibili alternative per incrementare la concentrazione di In nel campione di partenza.

I risultati della caratterizzazione del campione della prima opzione, ovvero il pretrattamento degli LCD mediante triturazione e lavaggio con acqua satura, e del campione della seconda opzione, l'utilizzo solamente della parte fine del materiale prodotto RIMEL, hanno riportato concentrazioni di In superiori di circa 3 e 5 volte rispetto al materiale iniziale (circa 32 mg/kg) Le concentrazioni di In sono di 94 mg/kg per il campione della prima opzione, e di 157 mg/kg per il campione della seconda opzione (fig 4.3.1a e b):

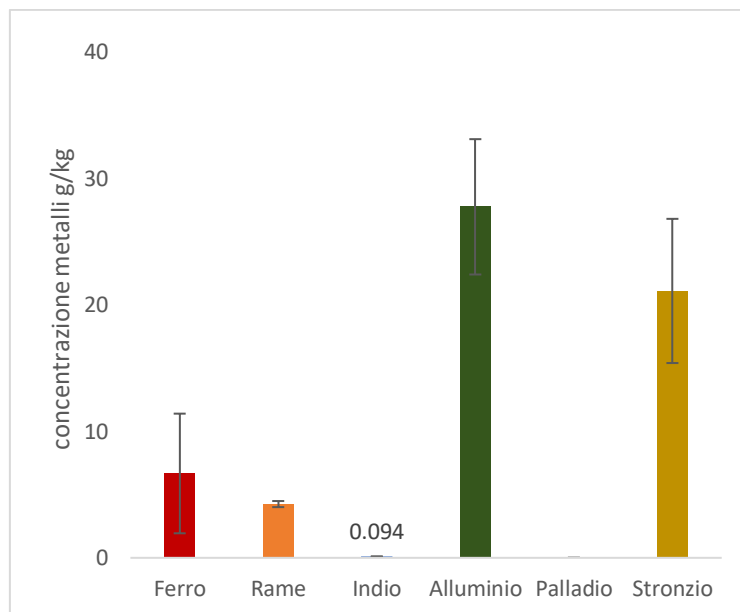


Figura 4.3.1a. Concentrazione metalli LCD post pretrattamento

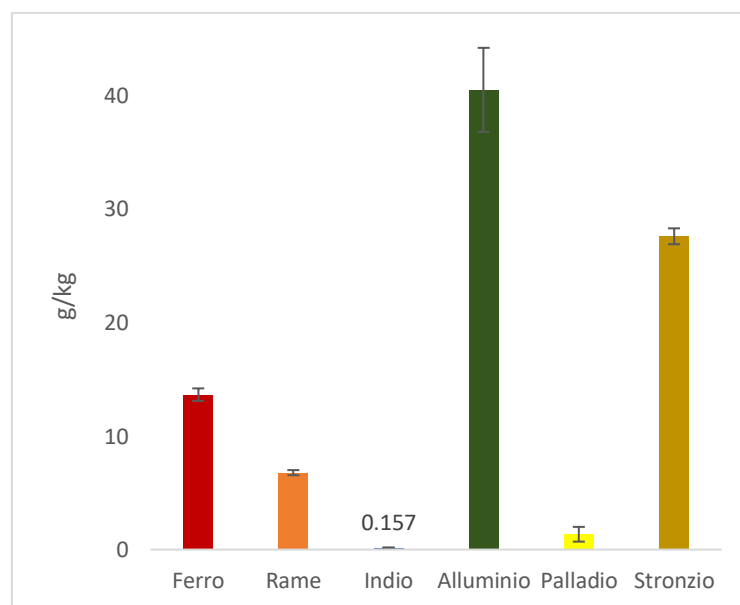


Figura 4.3.1b. Concentrazione metalli frazione fine (<1mm) prodotto RIMEL

I risultati della lisciviazione con processo in *cross-current* hanno mostrato che la concentrazione di In, utilizzando come solido in ingresso gli LCD dopo essere stati lavati con acqua saturo di NaCl, è di 50 mg/L (fig. 4.3.2a) mentre utilizzando solamente la parte fine degli LCD tritati direttamente dall'azienda RIMEL è di 90 mg/L (fig.4.3.2b), superiori rispetto alla prova I con una concentrazione di 20 mg/L.

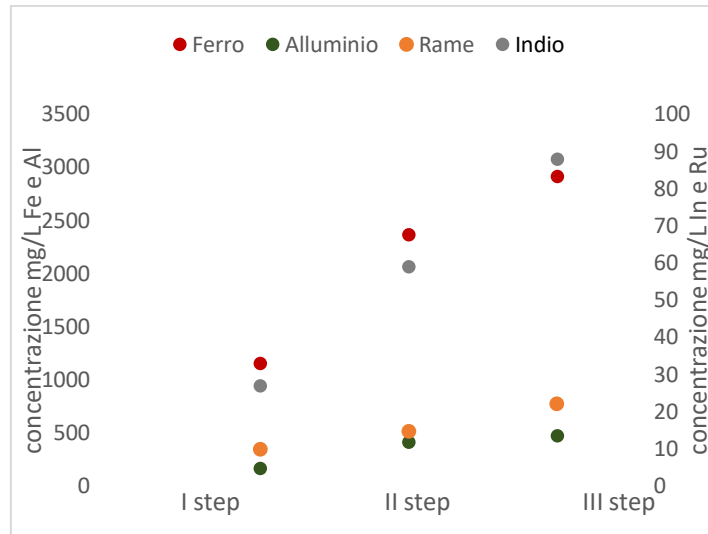


Figura 4.3.2a Concentrazione metalli lisciviazione LCD post pretrattamento

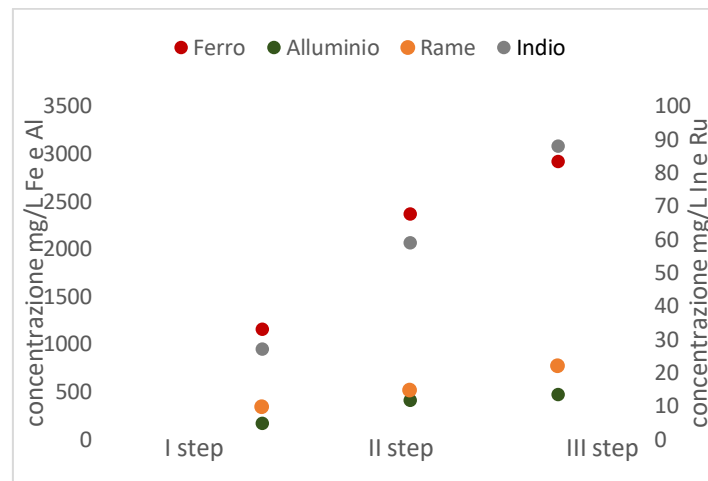


Figura 4.3.2b Concentrazione metalli lisciviazione prodotto RIMEL (<1mm)

I risultati precedenti hanno mostrato la massima concentrazione di In utilizzando solo la frazione più fine (<1mm) del prodotto RIMEL e quindi è stata fatta la lisciviazione in *cross-current* con questo substrato per trovare le migliori condizioni operative per il recupero di In attraverso cementazione con Zn.

Il recupero di In ha raggiunto un'efficienza superiore al 90% con una concentrazione di Zn superiore a 7,5 g/L. Tuttavia, anche Cu e Al hanno mostrato un'efficienza di recupero superiore al 90% con una concentrazione di Zn compresa tra 5-10 g/L. Invece

il recupero del Fe ha raggiunto lo stesso risultato (circa il 20%) indipendentemente dalla concentrazione di Zn (fig. 4.3.3).

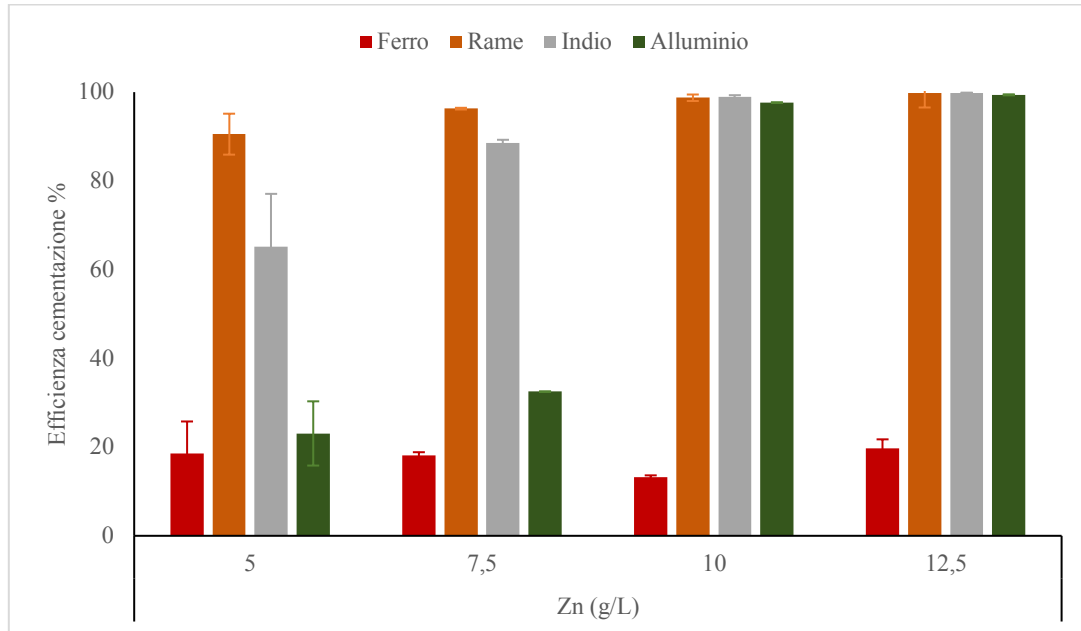


Figura 4.3.3 efficienza recupero metalli fase cementazione

I prodotti della cementazione sono stati caratterizzati per determinare la concentrazione di In e la migliore concentrazione di Zn per il processo di cementazione. Le analisi dimostrano come l'aumento della concentrazione di Zn da 5g/L a 10 g/L, diminuisce la percentuale di Zn nel prodotto finale con conseguente aumento di Al, Fe e Ca in percentuali. La massima concentrazione di In (superiore a 100 mg/kg) si ottiene con 7,5 g/L (Tabella 4.4.1)

Tabella 4.3.1 Concentrazione dei metalli nel prodotto finale nei diversi processi di cementazione

| Metallo mg/kg | precipitato pH 2,5 | | cementazione con Zn 5 g/L | | cementazione con Zn 7,5 g/L | | cementazione con Zn 10 | |
|------------------|--------------------|---------------|---------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|------------------------|-----------|
| | media | dev. standard | media | dev. standard | media | dev. standard | media | dev. stan |
| Zinco | 2,94 | 0,02 | 23,7 | 0 | 49,1 | 1,9 | 36,95 | 1,75 |
| Indio | 0,89 | 0 | 0,00845 | 0,00025 | 0,119 | 0,001 | 0,084 | 0,002 |
| Stronzio | 0,98 | 0,07 | 0,01475 | 0,00055 | 0,02305 | 0,00055 | 0,0559 | 0,001 |
| Alluminio | 4,18 | 0,25 | 0,95 | 0,01 | 10,85 | 0,25 | 23,3 | 0,6 |
| Ferro | 23,2 | 0,2 | 1,845 | 0,005 | 5,46 | 0,02 | 12,2 | 0,2 |
| Calcio | 131 | 2 | 2,075 | 0,085 | 1,505 | 0,005 | 6,9 | 0,2 |

La figura 4.3.4 mostra la purezza di In valutata in base a: Zn, Sr, Al, Fe, Ca.

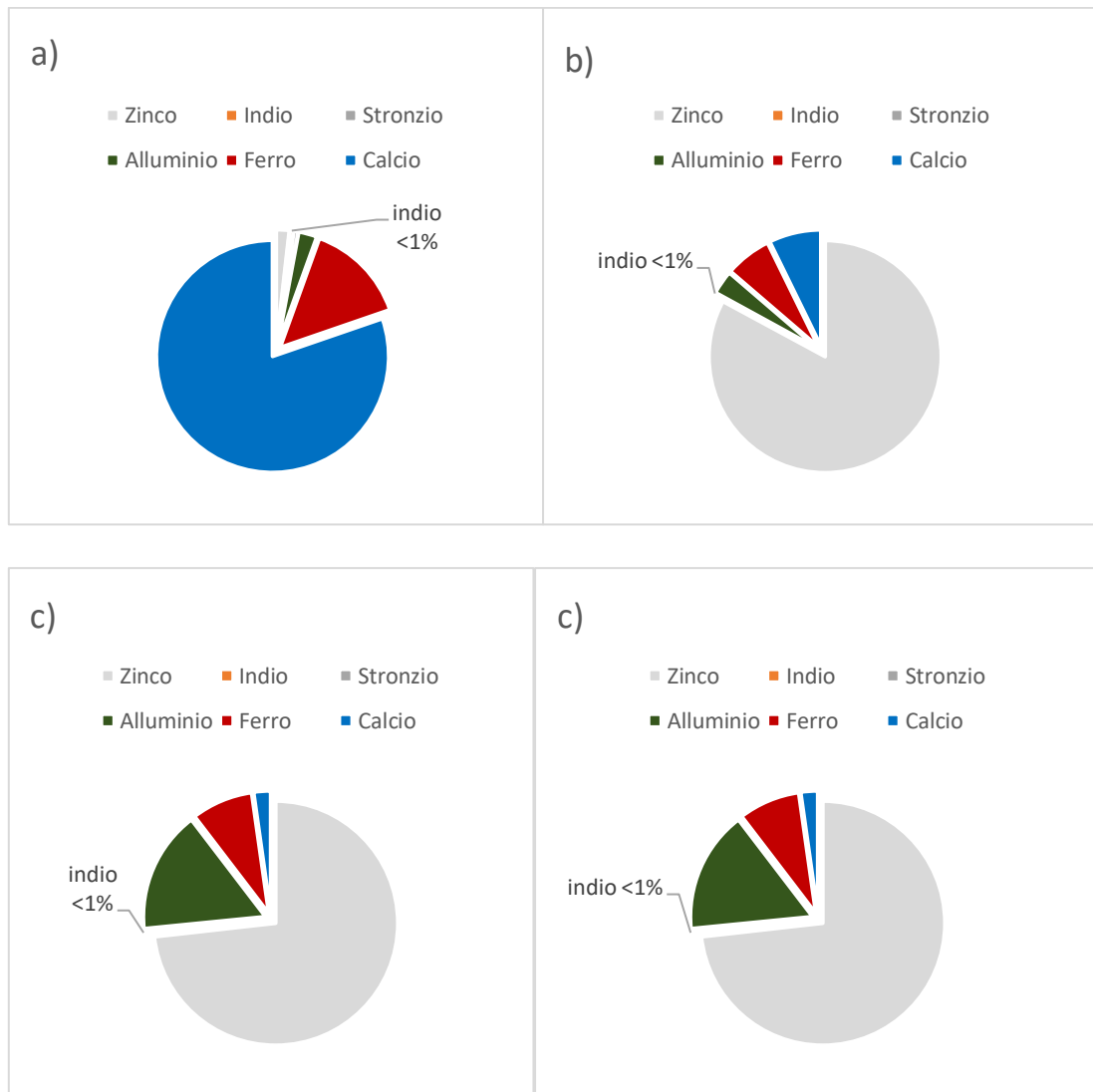
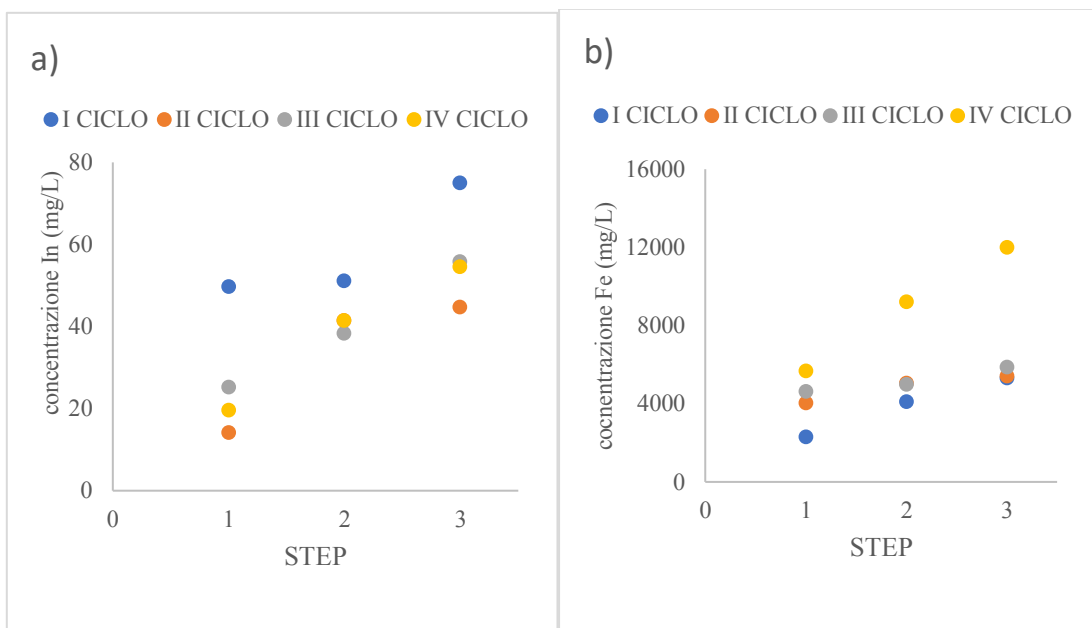


Figura 4.3.4 Purezza di In: a) precipitato a pH 2,5 prima dell'aggiunta di Zn; b) dopo cementazione con 5 g/L di Zn, c) dopo cementazione con 7,5 g/L di Zn; d) dopo cementazione con 10 g/L di Zn.

4.4 Prova III

Nella terza prova è stata effettuata una sperimentazione per verificare la possibilità di ricircolare la soluzione finale risultante dalla fase del recupero di In e dal lavaggio degli LCD dopo il processo idrometallurgico per un duplice beneficio, ridurre la produzione di acque reflue e ridurre la richiesta di materie prime, principalmente

acqua. Le analisi effettuate sulle prove del progetto SCRIPT mostrano come la concentrazione di In nella soluzione di lisciviazione dopo 3 fasi del processo in *cross-current* è intorno a 60 mg/L (fig 4.4.1a). Da questi risultati si evince che l'efficienza della lisciviazione non è influenzata dal ricircolo delle acque reflue di cementazione e lavaggio. Lo stesso vale per Ca, che ha avuto la stessa concentrazione durante i quattro cicli, intorno ai 500 mg/L (fig4.4.1d). L'Al e il Fe hanno invece mostrato un aumento della concentrazione nel quarto ciclo, da circa 5,5 e 0,5 g/L (in primi tre cicli) a 12,0 e 1,5 g/L nell'ultimo ciclo, raddoppiando e triplicando le loro concentrazioni, rispettivamente (fig4.4.1c e 4.4.1b).



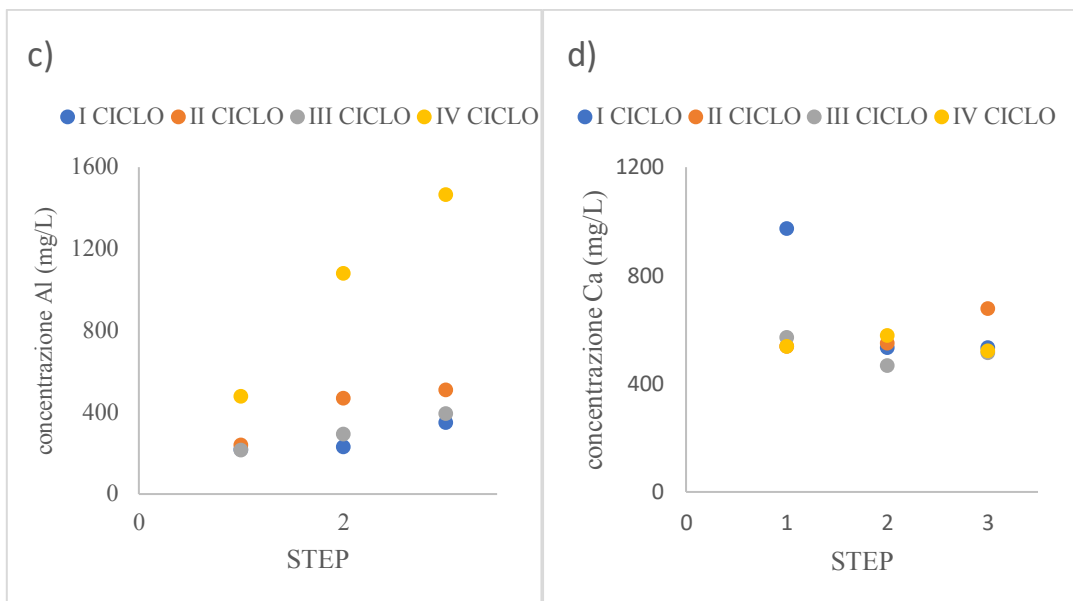
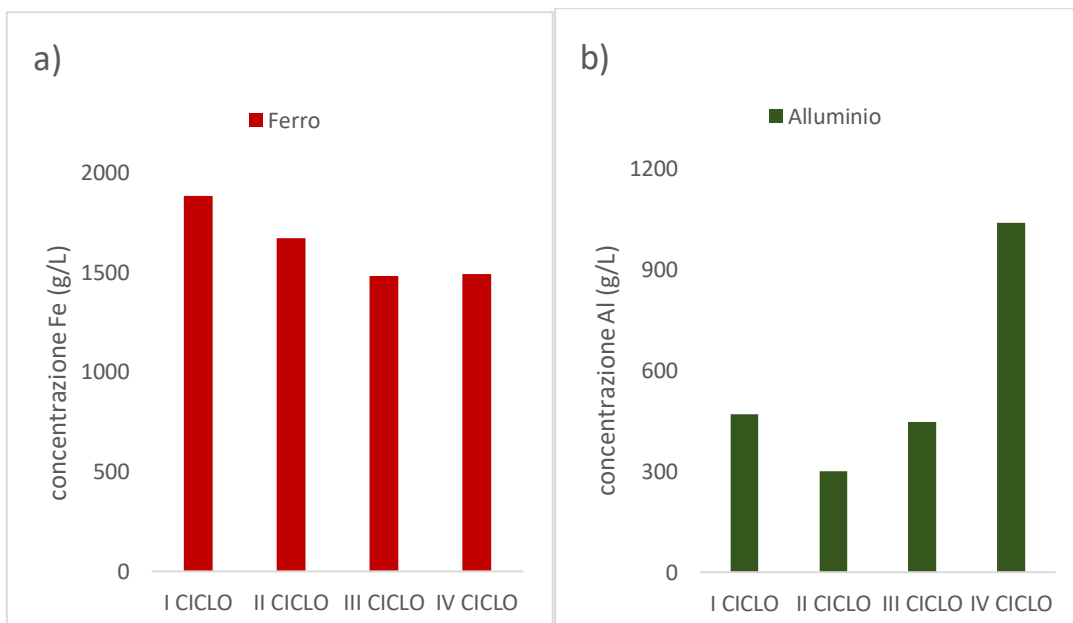


Figura 4.4.1 concentrazione metalli (a. In, b. Fe, c. Al, d. Ca) durante il processo di lisciviazione cross-current, in 3 step per i 4 riciccoli di cicli testati.

Le concentrazioni di Fe e Al sono di circa 1,5 e 1,0 g/L nella quarta fase di lavaggio (fig.4.4.2a e 4.4.2b). Le concentrazioni di In e Ca nella soluzione di lavaggio sono costanti rispettivamente intorno a 5-10 mg/L e 500 mg/L (fig.4.4.2c e 4.4.2.b).



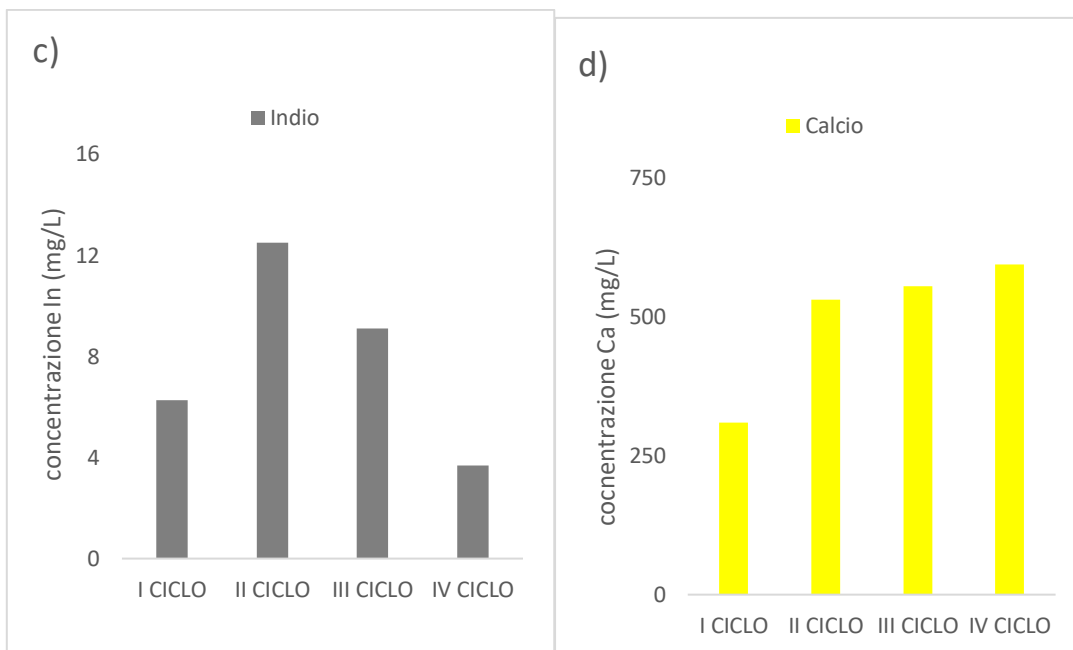


Figura 4.4.2 Concentrazione metalli (a. Fe, b. Al, c. In, d. Ca) in soluzione dopo il trattamento di lavaggio del residuo solido

Per quanto riguarda la successiva fase di recupero, i risultati hanno mostrato come la quantità di NaOH necessaria per innalzare il pH al valore di 2,5 è diminuita nei vari cicli, passando da una quantità pari a 150 g/L, nel primo passaggio, fino a circa 50-70 g/L nel secondo, terzo e quarto ciclo (fig 4.4.3b.). Inoltre, la quantità di In precipitato durante la fase di regolazione del pH nei primi tre cicli, era trascurabile (fig 4.4.3a.) Invece nel quarto ciclo, il recupero dell'In è stato di circa del 40%, simile all'efficienza di precipitazione di Al e Fe.

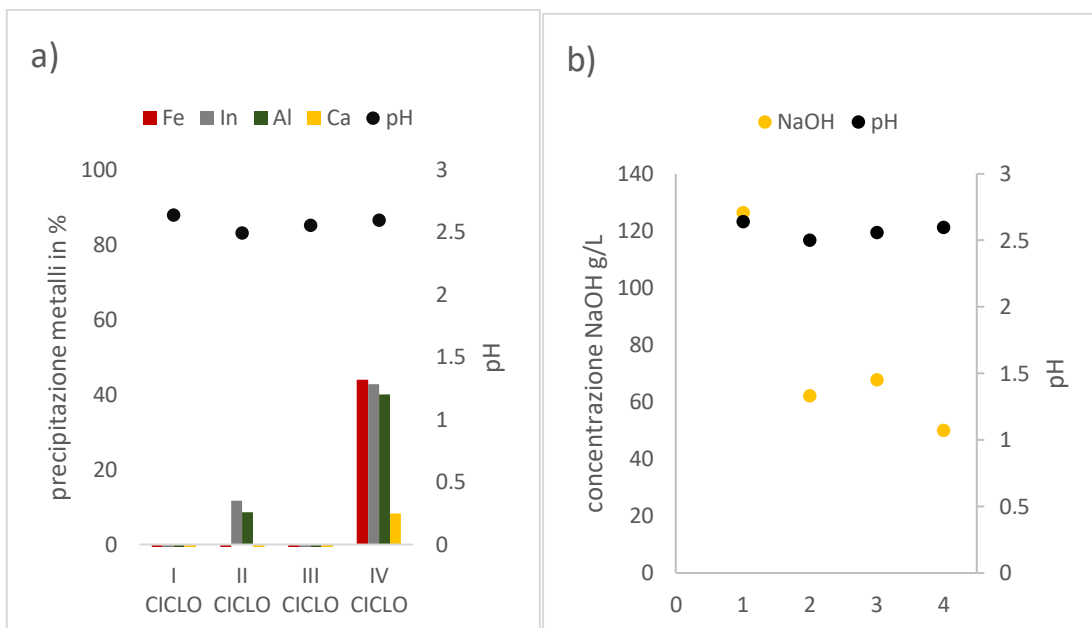


Figura 4.4.3 Efficienza recupero metalli (a) e concentrazione NaOH nella fase di regolazione del pH (b)

Il processo di cementazione, con 7,5 g/L, ha riportato un'efficienza di recupero di In superiore al 90% per tutti e quattro i cicli di riciccoli testati (fig. 4.4.4a). Invece l'efficienza per Al e Fe è diminuita dal 95 e 40%, nei primi tre cicli, al 20 e 0% nell'ultimo ciclo, rispettivamente, aumentando la purezza di In nel prodotto finale. Inoltre, si è visto che il pH della soluzione dopo la cementazione ha riportato un incremento minore, passando da un valore intorno a 6 nei primi due cicli a un pH intorno a 4 nell'ultimo ciclo (fig4.4.4b).

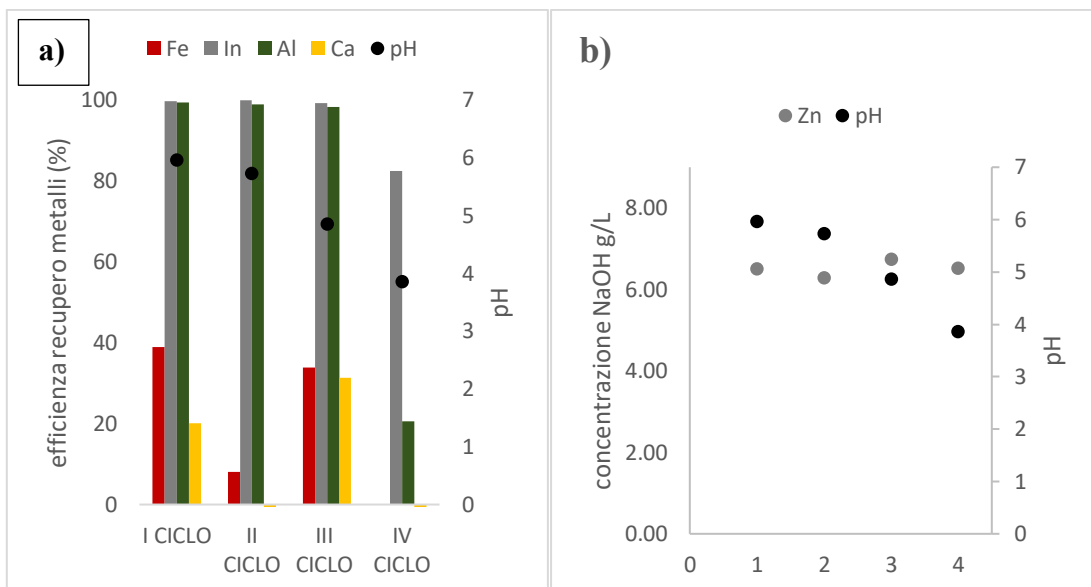


Figura 4.4.4 Efficienza recupero metalli (a) e concentrazione NaOH nella fase di regolazione del pH (b)

4.5 Prova IV

I risultati delle prove precedenti (prova I e prova II) hanno riportato un prodotto finale con una bassa purezza di In (1%). Perciò si è deciso di condurre delle prove per estrarre l'In dalla soluzione di lisciviazione con il metodo dell'estrazione con solvente per cercare di aumentare la purezza del prodotto finale. I risultati del set sperimentale della prova IV, estrazione di In dalla soluzione di lisciviazione mediante solvente organico D2EHPA, mostrano che l'estrazione di In è avvenuta su tutte le 12 prove del piano sperimentale. In particolare, la concentrazione massima di In di 384,83 mg/L si è verificata nella seguente condizione: rapporto O:A 1:4, soluzione D2EHPA al 10% in kerosene, pH 1,5 della soluzione di lisciviazione (fig.4.5.1a).

Il Fe non è stato estratto usando come soluzione di partenza il liquor di lisciviazione a pH inferiori di 1, invece è presente in concentrazione massima di 20,22 g/L nel campione con il rapporto O:A 1:4, soluzione D2EHPA 10%, soluzione di lisciviazione a pH 1,5 (fig 4.5.1b).

Anche per l'Al, la concentrazione è nulla nelle prove con un pH inferiore ad 1, ed è massima anch'esso, concentrazione di 4,64 g/L nel campione con il rapporto O:A 1:4, soluzione D2EHPA 10%, soluzione di lisciviazione a pH 1,5 (fig 4.5.1c)

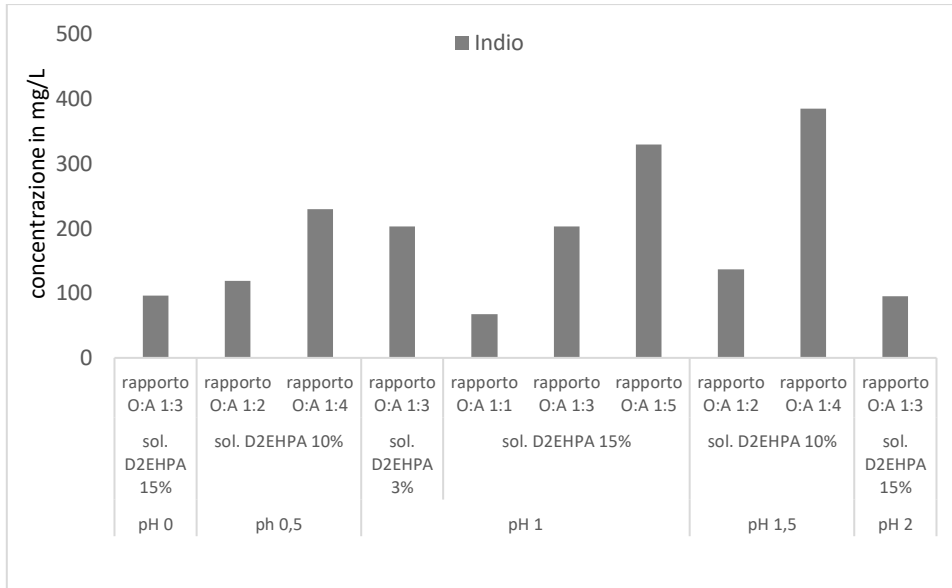


Figura 4.5.1a Concentrazione di In presenti nelle soluzioni organiche D2EHPA

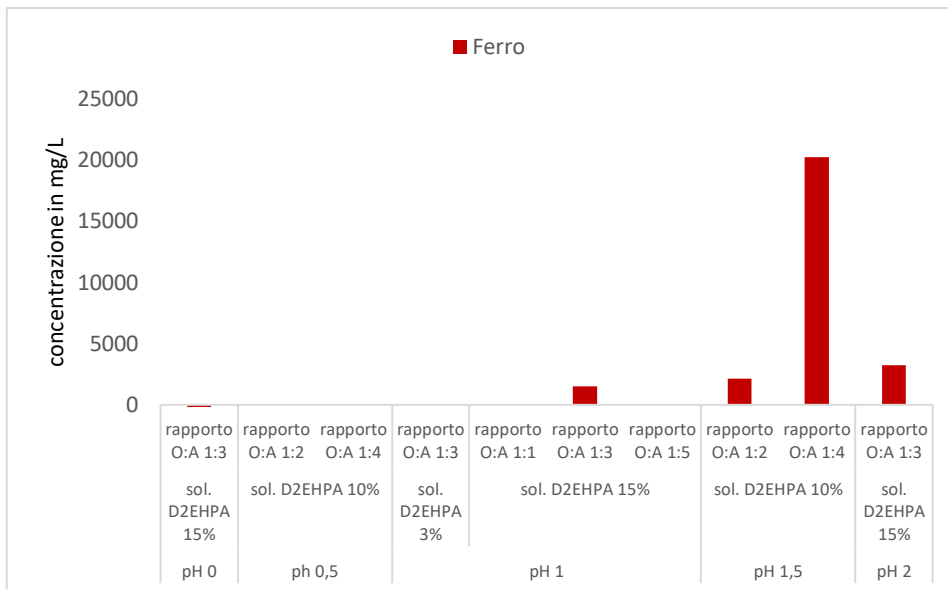


Figura 4.5.1b Concentrazione di Fe presenti nelle soluzioni organiche D2EHPA

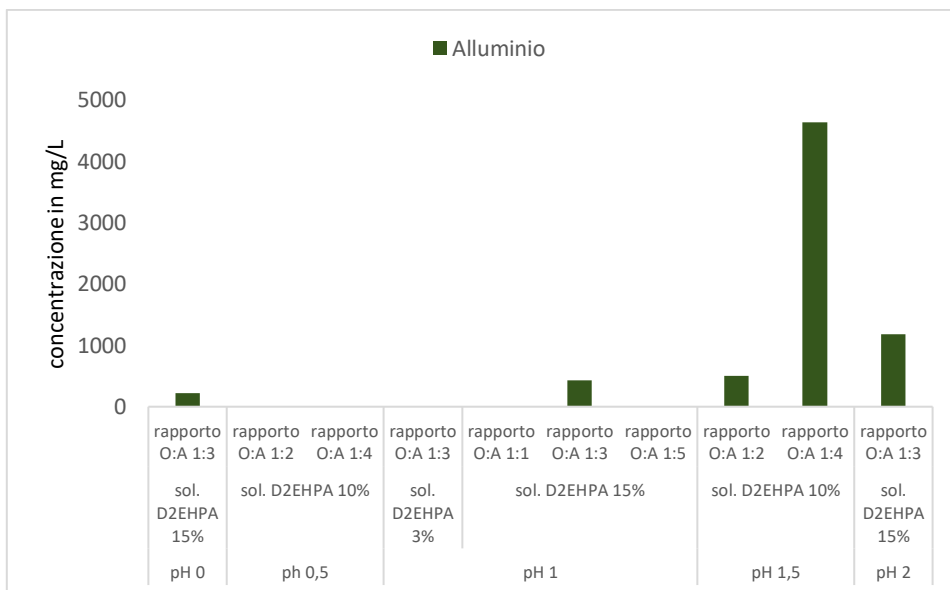


Figura 4.5.1c Concentrazione di Al presenti nelle soluzioni organiche D2EHPA

L'efficienza di estrazione dell'In è superiore del 90% in tutte le condizioni testate.

Invece la percentuale di estrazione del Fe e dell' Al è del 20-50% per i campioni con un rapporto O:A superiore e uguale ad 1:3 e pH superiore a 1 (fig. 4.5.2)

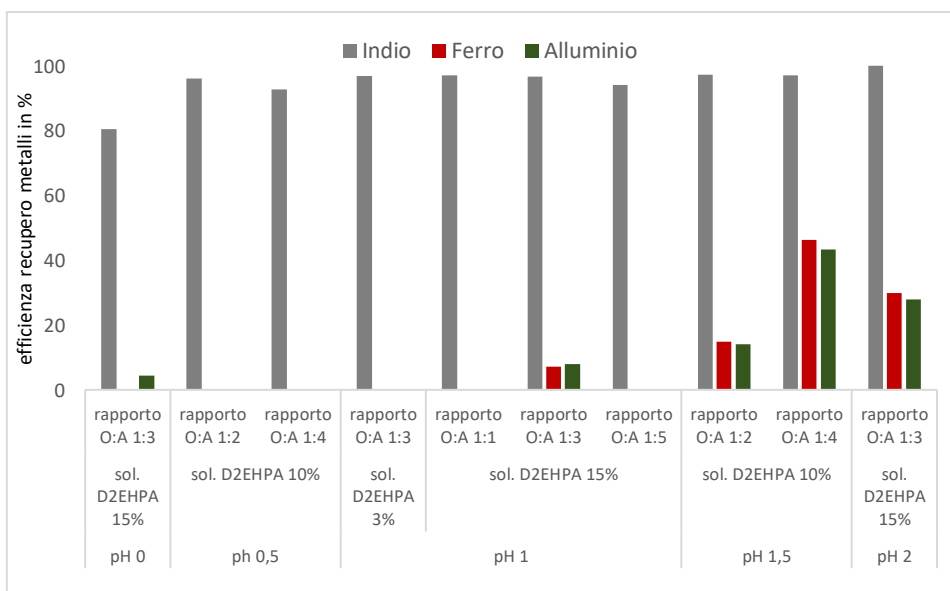


Figura 4.5.2 Efficienza estrazione metalli di In, Fe, Al dalla soluzione di lisciviazione mediante D2EHPA

I valori delle analisi dello *stripping* hanno mostrato che la concentrazione di In è superiore nei campioni con un rapporto A:O 1:5 di 2,5 volte rispetto ai campioni con un rapporto A:O 1:2.

La concentrazione massima è di 562 mg/L nel campione con il rapporto A:O 1:5, concentrazione HCl 2M (fig 4.5.3).

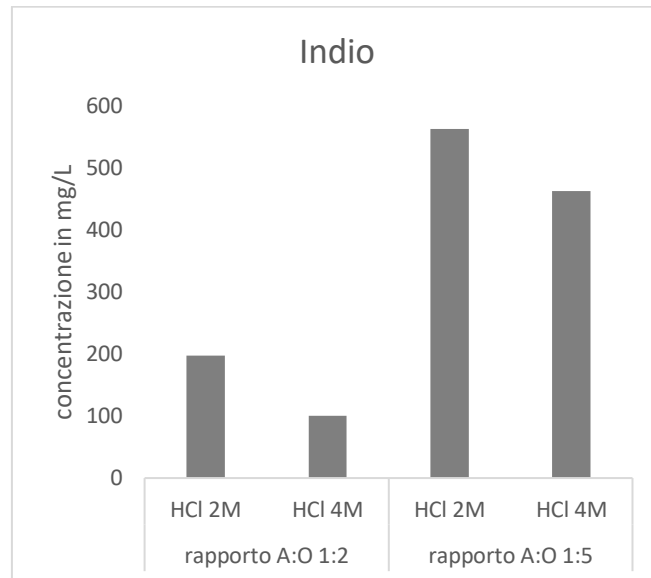


Figura 4.5.3 Concentrazione In nella soluzione di HCl 2M e di HCl 4M

L'efficienza di recupero dell'In nel processo di *stripping* è superiore del 99% per tutte le condizioni testate (fig 4.5.4).

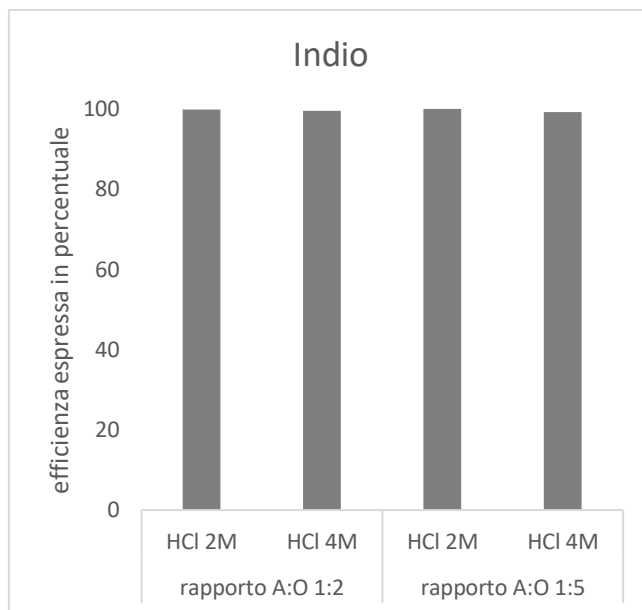


Figura 4.5.4 Efficienza recupero di In nel processo di stripping

4.6 Analisi di sostenibilità ambientale

4.6.1 Analisi dell'inventario (Fase 2)

I flussi in ingresso e in uscita considerati sono riportati in tabella 4.6.1, riferiti all'unità funzionale selezionata (trattamento completo dell'LCD a fine vita nel reattore da 5L) (Tabella 4.6.1.1). Le quantità presenti sono riferite ad un trattamento completo eseguita in un impianto pilota da 5 L.

Tabella 4.6.1.1 Quantità in entrata ed uscita dai due scenari presi in esame

| | | input | |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|
| scenario 1 | pretrattamento | elettricità | 0,75 kWh |
| | lisciviazione acida | H2SO4 | 1,2 kg |
| | | elettricità | 0,12 kWh |
| | | acqua | 5,2 kg |
| | cementazione | elettricità | 0,04 kWh |
| | | NaOH | 0,7 kg |
| | | Zn | 0,04 Kg |
| | produzione calcestruzzo | acqua | 15 kg |
| | | plastificante additivo | 0,1 kg |
| | | cemento | 25 kg |
| sabbia | | 12 kg | |
| output | | | |
| cementazione | In | 470 mg | |
| produzione calcestruzzo | calcestruzzo | 5,6 kg | |
| acque reflue | | 12 kg | |

| | | input | |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|
| scenario 2 | pretrattamento | elettricità | 0,75 kWh |
| | lisciviazione acida | H2SO4 | 1,2 kg |
| | | elettricità | 0,12 kWh |
| | | acqua | 0,9 kg |
| | cementazione | elettricità | 0,04 kWh |
| | | NaOH | 0,4 kg |
| | | Zn | 0,04 Kg |
| | produzione calcestruzzo | acqua | 15 kg |
| | | plastificante additivo | 0,1 kg |
| | | cemento | 25 kg |
| sabbia | | 12 kg | |
| output | | | |
| cementazione | In | 2400 mg | |
| produzione calcestruzzo | calcestruzzo | 5,6 kg | |
| acque reflue | | 6 kg | |

Le emissioni sono stimate dal software Gabi, riportato in tabella 4.6.1.2

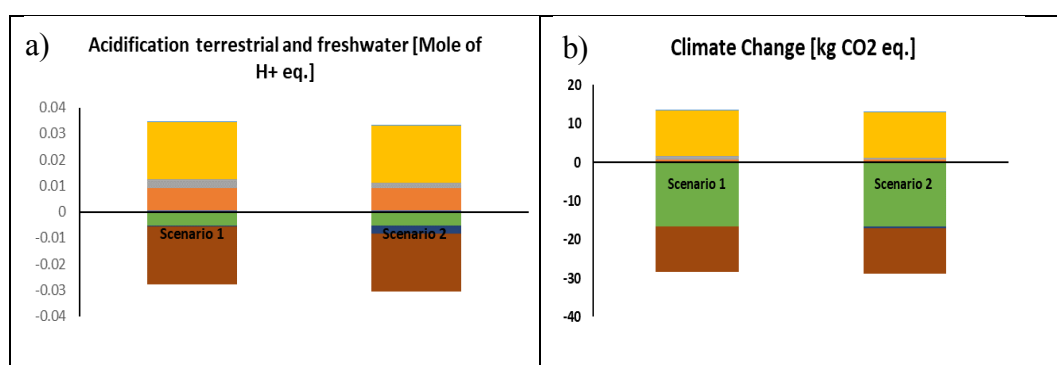
Tabella 4.6.1.2 Risultati del software LCI da GaBi.

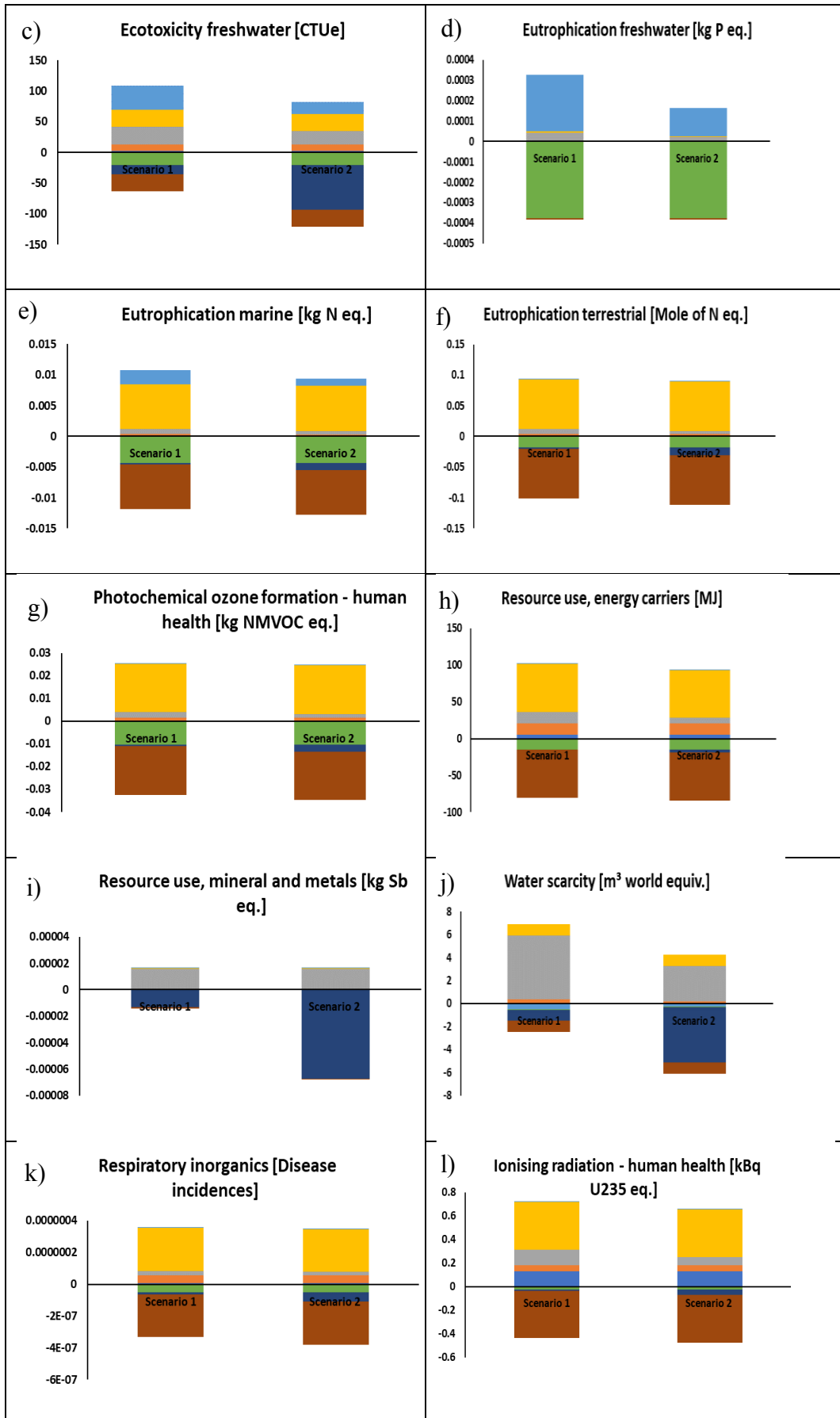
| Emissioni | Triturazione | Lisciviazione | Cementazione | Prod. |
|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|---------|
| | Scenario 1 | | | |
| Risorse | 1.4E+03 | 5.6E+02 | 4.9E+02 | 4.7E+03 |
| Merci depositate | 1.3E+00 | 5.0E-01 | 1.8E+00 | 1.8E+01 |
| Emissioni in atmosfera (kg) | 8.8E+00 | 4.1E+00 | 3.5E+00 | 5.1E+01 |
| Emissioni in acqua dolce (kg) | 1.4E+03 | 5.5E+02 | 3.8E+02 | 4.5E+03 |
| Emissioni in suolo agricolo (kg) | 3.8E-08 | 1.7E-06 | 4.7E-08 | 4.8E-06 |
| Emissioni in suolo industriale (kg) | 3.4E-06 | 6.3E-06 | 7.7E-04 | 2.5E-05 |
| | Scenario 2 | | | |
| Risorse | 1.4E+03 | 5.4E+02 | 4.6E+02 | 4.7E+03 |
| Merci depositate | 1.3E+00 | 4.8E-01 | 1.8E+00 | 1.8E+01 |
| Emissioni in atmosfera (kg) | 8.8E+00 | 4.0E+00 | 3.1E+00 | 5.1E+01 |
| Emissioni in acqua dolce (kg) | 1.4E+03 | 5.4E+02 | 3.8E+02 | 4.5E+03 |
| Emissioni in suolo agricolo (kg) | 3.8E-08 | 6.6E-07 | 4.7E-08 | 4.8E-06 |
| Emissioni in suolo industriale (kg) | 3.4E-06 | 6.3E-06 | 7.7E-04 | 2.5E-05 |

4.6.2 Valutazione dell'impatto del ciclo di vita (LCIA) (Fase 3)

Classificazione e caratterizzazione

La figura 4.6.2.1 rappresenta le singole categorie d'impatto dell'intero trattamento. Ogni categoria d'impatto è stata moltiplicata per ogni flusso, per il fattore di caratterizzazione specifico.





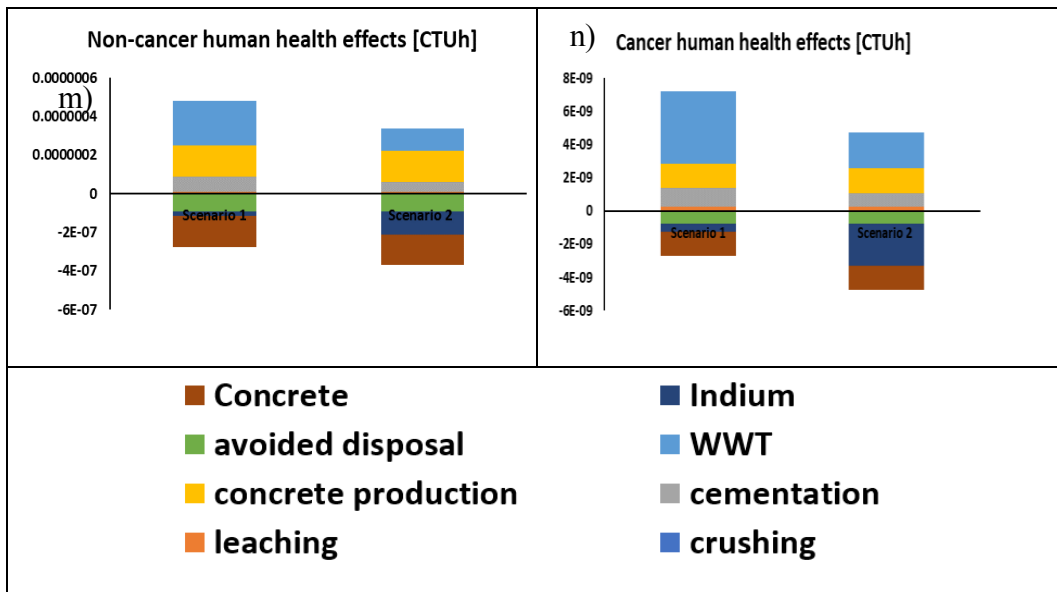


Figura 4.6.2.1 risultati della fase di classificazione e caratterizzazione

I grafici della figura 4.6.2.1 mostrano come lo scenario 2 è più vantaggioso rispetto allo scenario 1. Questo vantaggio avviene principalmente per l'aumento del credito ambientale dovuto dal recupero dell'In e dalla diminuzione delle acque reflue.

La categoria *ecotossicità delle acque dolci* ha un impatto negativo maggiore nello scenario 2 dove il credito di In è di -72,55 CTUe rispetto al credito di In di -14,23 CTUe dello scenario 1. Inoltre l'impatto dovuta al flusso delle acque reflue dello scenario 2 è di 19,69 CTUe, inferiore rispetto allo scenario 1 con valore di 39,72 CTUe.

I risultati della categoria d'impatto *eutrofizzazione delle acque dolci* mostrano come lo scenario 1 è più impattante rispetto allo scenario 2, con un valore di acque reflue di 2,77E-04 kg P eq. dello scenario 1 e di 1,38E-04 kg P eq. dello scenario 2.

Nella categoria di impatto di *uso delle risorse, minerali e metalli* i risultati mostrano che il valore del credito ambientale dello scenario 2 è superiore di circa 5 volte rispetto allo scenario 1, con valori di -1,32E-05 scenario 1 e di 6,70E-05 scenario 2.

Il credito ambientale di In nella categoria d'impatto *scarsità d'acqua* è maggiore nello scenario 2, con rispettivi valori di $-0,94 \text{ m}^2 \text{ world eq.}$ per lo scenario 1 e di $-4,82 \text{ m}^2 \text{ world eq.}$ scenario 2.

La categoria d'impatto *effetti non cancerogeni sulla salute umana* è maggiore per lo scenario 1 rispetto allo scenario 2 sia per il maggiore impatto dovuta al flusso delle acque reflue e sia dal minore credito ambientale. I valori delle acque reflue sono di $2,33\text{E-}07 \text{ CTUh}$ dello scenario 1 e di $1,16\text{E-}07 \text{ CTUh}$ dello scenario 2. Il credito ambientale di In è di $-2,33\text{E-}08 \text{ CTUh}$ dello scenario 1 e di $-1,19\text{E-}07 \text{ CTUh}$ dello scenario 2.

Anche per la categoria d'impatto *effetti cancerogeni sulla salute umana* è maggiore per lo scenario 1 per gli stessi motivi descritti nella categoria d'impatto *effetti non cancerogeni sulla salute umana*. I rispettivi valori dell'impatto dovuto al flusso delle acque reflue sono: $4,35\text{E-}09 \text{ CTUh}$ per lo scenario 1 e $2,16\text{E-}09 \text{ CTUh}$ per lo scenario 2. I rispettivi valori del credito ambientale sono : $-4,96\text{E-}10 \text{ CTUh}$ per lo scenario 1 e $-2,53\text{E-}09 \text{ CTUh}$ per lo scenario 2.

Normalizzazione e pesatura

Al termine della caratterizzazione non è possibile determinare la categoria che presenta un maggior impatto, in quanto ognuna è espressa con una differente unità di misura.

Per questo motivo si è proceduto alla fase di normalizzazione, fase facoltativa ma fondamentale per confrontare gli impatti, in cui i risultati delle categorie di impatto sono stati confrontati con un valore di riferimento di uno specifico arco temporale e in una determinata regione geografica.

La pesatura, anch'essa facoltativa, invece ha lo scopo di attribuire un peso ai diversi impatti causati dal sistema; pertanto, sono stati moltiplicati per specifici fattori.

Il grafico riportato nella figura 4.6.2.2 rappresenta il risultato della fase di normalizzazione e di pesatura dell'intero trattamento di LCD a fine vita eseguita in un impianto pilota da 5 L.

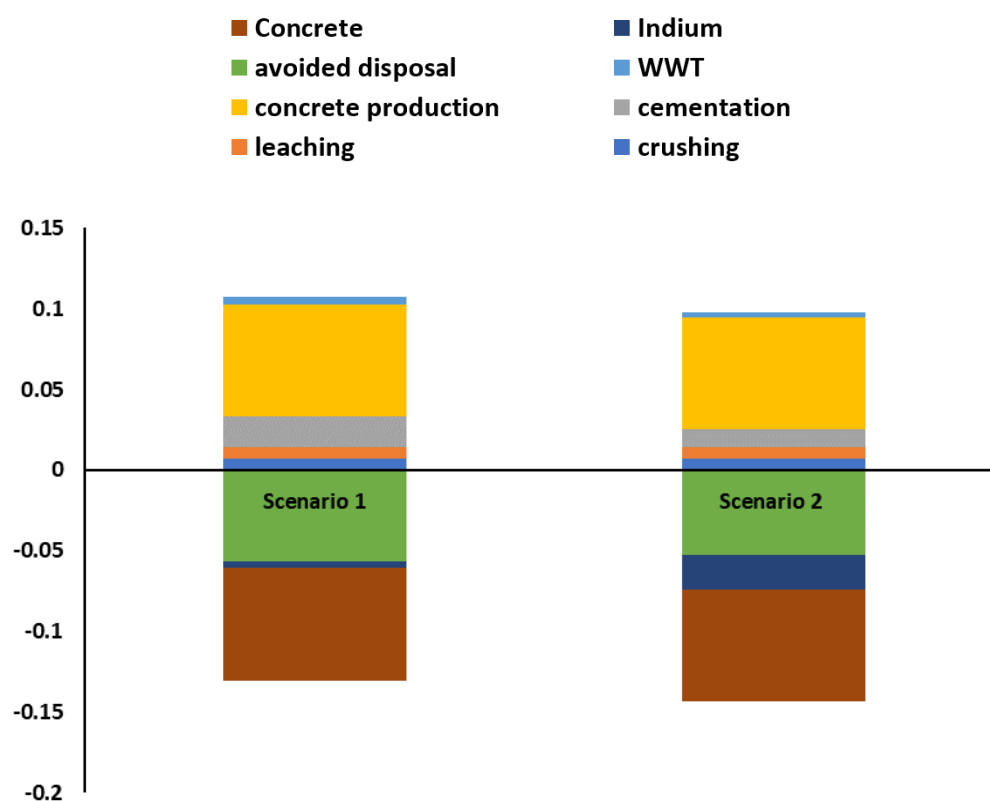


Figura 6.4.8.2 Risultati della fase di normalizzazione e di pesatura dello scenario 1 e dello scenario 2

I risultati del grafico della di normalizzazione e di pesatura (fig. 6.4.2.2) mostrano come lo scenario 2 è più vantaggioso rispetto allo scenario 1. Ciò è dovuto dall'aumento del guadagno ambientale del credito ambientale dell'In, con valori di -0,004 p.e dello scenario 1 e di -0,021 p.e dello scenario 2.

5. DISCUSSIONI

5.1 Caratterizzazione del campione

Il campione S1, dai risultati delle analisi sulla caratterizzazione del campione, si è visto che è costituito principalmente da vetro per circa il 50%, seguita poi da metalli, PCB, cavi e gomma, carta. Il campione successivamente è stato caratterizzato dalle sue frazioni granulometriche per sapere la concentrazione di In e Ga presente. Dai risultati ottenuti, si evince che la concentrazione di In è alta nella granulometria fine ($\varnothing < 1\text{mm}$) con una concentrazione di 109,33 mg/kg, diminuendo di concentrazione man mano che la granulometria aumenta, con una concentrazione di 2,50 mg/kg a granulometria superiore a 5 mm. Invece il Ga non mostra differenze significative in nessuna delle porzioni analizzate e inoltre si trova ad una concentrazione molto bassa da non poter essere considerato in questo studio.

Altri metalli presenti nel campione, tramite analisi XRF, e critici per l'Europa, che possono essere considerati in studi futuri, sono: Co e Sr.

Il campione S1, dopo essere stato triturato con tutte le sue componenti e setacciato ad una granulometria inferiore di 1 mm, è stato analizzato per sapere le concentrazioni di Fe, Cu, In e Al. Dal grafico si evince che le barre di errore della concentrazione di Fe, Cu, e Al sono elevate dimostrando l'elevata eterogeneità del campione.

L'In è presente in tutte le componenti del campione ed ha una massima concentrazione nella frazione leggera, con una concentrazione di 11 mg/kg.

5.2 Prova I

I risultati complessivi di questa prova hanno confermato l'elevata efficienza di recupero dell'In descritta da (Rocchetti et al., 2015), inoltre il tempo necessario per filtrare la soluzione di lisciviazione di circa 30 min, non influisce sulla fase di

estrazione del processo poiché i risultati dimostrano che la concentrazione di In del III step post filtrazione, della fase di lisciviazione è uguale alla concentrazione di In del III step pre filtrazione, con una concentrazione di 21,3 mg/L .

La prima prova ha anche confermato che la bassa concentrazione di In presente nel campione (18 mg/kg) non permette di avere un prodotto puro dalla cementazione. Inoltre, questi risultati suggeriscono l'importanza di un'ulteriore pre-concentrazione di In nel materiale in ingresso attraverso due possibili soluzioni eseguite nella prova II. Le soluzioni sono:

- lavaggio con acqua satura (NaCl) del rifiuto triturato (<1mm) per la separazione della densità di Al e frazione plastica;
- l'utilizzo della sola frazione fine (< 1mm) di prodotto RIMEL (dopo setacciatura senza successiva triturazione a mulino a sfere).

La prima opzione si concentra sull'intero flusso di rifiuti, evitando la perdita di In. La seconda opzione, invece, consente il trattamento della frazione con la più alta concentrazione di In, tuttavia, essa trascura circa l'80% del flusso di rifiuti (la frazione con la dimensione più alta). Inoltre, la rimozione preliminare di Al potrebbe aumentare la purezza del prodotto. Il principale problema della seconda soluzione è la produzione di acque reflue ricche di componenti organici, come ad esempio di cristalli liquidi di LCD.

5.3 Prova II

La prova II ha confermato l'elevato recupero di In dal pannello LCD, indipendentemente dall'aumento di scala del processo e utilizzo di un rifiuto da un PMI riciclatore rappresentativo.

Le migliori condizioni operative identificati da questi esperimenti sono stati:

- utilizzo dell'unica frazione più fine (<1mm) del prodotto RIMEL, per aumentare la concentrazione di In nella soluzione di lisciviazione a 90 mg/L, superiore di circa 5 volte rispetto all'utilizzo di campioni S1 tritati, ad una concentrazione di 21,3 mg/L;
- lisciviazione in *cross-current* in tre fasi rinfrescando il 10% della soluzione di lisciviazione;
- utilizzo di 7,5 g/L di Zn per il processo di cementazione per avere un recupero di In superiore al 90% e con le più basse efficienze per gli altri metalli (soprattutto Al e Fe).

Non è stato scelto come substrato migliore il campione della prima opzione, ovvero il pretrattamento degli LCD mediante triturazione e lavaggio con acqua satura, perché ha una bassa concentrazione rispetto al substrato con la frazione più fine con concentrazioni rispettive di 94 mg/kg e 157 mg/kg. Inoltre, utilizzando il substrato inferiore di 1mm senza pretrattamento, si è evitato la produzione di rifiuti pericolosi, la gestione delle acque reflue e il consumo di risorse idriche.

5.4 Prova III

La prova III ha dimostrato la possibilità del ricircolo delle acque reflue prodotte nella fase di cementazione e di lavaggio del residuo solido prodotto dalla lisciviazione, poiché non influisce sull'efficienza della lisciviazione dell'In, con concentrazione finale nella soluzione di lisciviazione di circa 60 mg/L. Invece l'aumento della concentrazione di Al e Fe, raddoppiando e triplicando le loro concentrazioni da 5,5 e 0,5 g/L nel primo ciclo a 12,0 e 1,5 g/L nel quarto ciclo rispettivamente, è dovuto principalmente dall'aumento delle loro concentrazioni nelle soluzioni di lavaggio.

Il sistema di ricircolo permette di ridurre sia la domanda idrica sia la quantità dei flussi di acque reflue da gestire. Inoltre, grazie al ricircolo del sistema, la richiesta di NaOH è stata dimezzata durante la fase di aggiustamento del pH prima della cementazione, da 150 g/L nel primo ciclo fino a 70-80 g/L nel secondo, terzo e quarto ciclo.

L'efficienza del recupero dell'In rimane costante e superiore al 90% per tutti e quattro i cicli di ricircoli testati. Invece il recupero dell'Al e del Fe è diminuito nell'ultimo ciclo con una percentuale del 20% e 0%, dovuto probabilmente a un minore aumento del pH nel quarto ciclo. Ciò è successo probabilmente perchè nel quarto ciclo, dopo l'aggiustamento del pH a 2,56, il Fe e l'Al sono precipitati dalla soluzione di lisciviazione con una resa del 40% per entrambi.

5.5 Prova IV

L' aumento della purezza dell'In, nel prodotto finale dalla fase di cementazione, è possibile con l'utilizzo del solvente organico D2EHPA disciolto in kerosene. I risultati mostrano che l'estrazione di In è avvenuto su tutte le 12 prove del piano sperimentale, mentre per l'Al e per il Fe l'estrazione è avvenuta solo con la soluzione acidula a pH 1,5. Il recupero dell'In dal processo di *stripping* è stato superiore del 99% per tutte le condizioni testate, aumentando la concentrazione dell'In all'aumentare del rapporto A:O.

Le migliori condizioni operative identificati da questi esperimenti sono stati:

- rapporto O:A 1:4, soluzione D2EHPA al 10% in kerosene, pH 0,5 della soluzione di lisciviazione, poiché vi è meno consumo di NaOH per aggiustare la soluzione di lisciviazione, con una concentrazione di In estratto di circa 290 mg/L, superiore di 3 volte rispetto alla concentrazione di In presente nella soluzione di lisciviazione di 90 mg/L;

rapporto A:O 1:5, concentrazione HCl 2M, nel processo di *stripping*, con una concentrazione di recupero di In di 562 mg/L, così al termine di tutto il processo si è riusciti ad incrementare la concentrazione di In nella soluzione di circa 6 volte e con una bassissima percentuale degli altri metalli, così da semplificare il successivo processo di recupero e incrementare la purezza del prodotto finale.

5.6 Analisi di sostenibilità ambientale (Fase 4)

I risultati delle fasi di classificazione e di caratterizzazione (fig. 4.6.2.1) mirano alla quantificazione del beneficio ambientale della configurazione di processo finale, in grado di combinare un flusso di rifiuti misti in ingresso (con la massima concentrazione) e il risparmio idrico, grazie al sistema di ricircolo. Il vantaggio dello scenario 2 è evidente e mostra saldi negativi (credito ambientale superiore all'impatto del processo) nella maggior parte delle categorie. Questo risultato si spiega con la combinazione della produzione dei prodotti, lo smaltimento dei rifiuti evitato e la riduzione delle emissioni ottenuta dall'ottimizzazione del processo. Il valore del vantaggio è diverso sulla base della categoria di impatto a partire da un minimo del 7% sul cambiamento climatico (fig. 4.6.2.1 b). La possibilità di aumentare la concentrazione di In fino a 800 ppm con l'aggiunta di pannelli CIGS a fine vita rappresenta una interessante possibilità evidenziata principalmente nella categoria uso e risorse, minerali e metalli, dove il credito di In supera l'impatto causato dal processo, passando da $2,57 \cdot 10^{-6}$ kg Sb equiv. dello scenario 1 a $-5,14 \cdot 10^{-5}$ kg Sb-equiv. dello scenario 2 (fig. 4.6.2.1 i). D'altra parte, l'effetto di ricircolo è evidenziato nelle categorie che comportano un impatto sull'acqua (figure 4.6.2.1 c-e). Un effetto significativo del ricircolo e dell'aumento della concentrazione è evidente nella categoria della scarsità d'acqua (Figura 4.6.2.1 j), dove viene sottolineato il vantaggio

della riduzione del consumo di NaOH. L'ottimizzazione del processo migliora anche l'effetto sulla salute umana, rendendo negativo il bilancio dello Scenario 2 (Figura 4.6.2.1 m-n). Nel complesso, il merito dello smaltimento dei rifiuti evitato gioca un ruolo essenziale nell'equilibrio della sostenibilità ambientale. L'impatto del calcestruzzo è bilanciato dal credito derivante dall'uso del materiale.

I risultati delle fasi di normalizzazione e pesatura (fig. 4.6.2.2) mostrano che, in entrambi gli scenari, il guadagno ambientale bilancia il carico di processo, e che il miglioramento tecnico del processo permette un raddoppio delle prestazioni ambientali (da -0.02 p.e. dello Scenario 1 a -0.04 p.e. dello Scenario 2), se la concentrazione di In ingresso raggiunge gli 800 ppm. L'effetto positivo del ricircolo delle acque reflue è meno rilevante sul risultato complessivo, ma il risparmio idrico riduce l'impatto delle acque reflue del 50%. Inoltre, la possibilità di utilizzo delle acque reflue consente la riduzione del consumo di NaOH che si traduce nella diminuzione del carico di cementazione del 40%.

6. CONCLUSIONI

Lo studio svolto ha consentito di sviluppare nuovi processi innovativi sostenibili per il recupero di metalli di valore destinati ad essere valorizzati come materie prime secondarie, con l'obiettivo di ridurre lo sfruttamento delle risorse ambientali e di diminuire il flusso dei RAEE e il suo traffico illegale nei Paesi in via di sviluppo.

In questa tesi sono stati condotti studi e esperimenti per il recupero del metallo di indio da schermi LCD a fine vita, un metallo target e critico per l'Europa, che viene utilizzato principalmente nell'industria elettronica. È stato migliorato il processo che consente di diminuire i rifiuti in uscita riutilizzandoli nel processo, limitando così la produzione di rifiuti speciali, come le acque reflue, con lo scopo di ridurre l'impatto ambientale totale.

L'analisi di sostenibilità ambientale ha confermato che il recupero dei metalli, in particolare l'indio, compensa la pressione ambientale associata all'intero ciclo di trattamento del suo recupero e il riutilizzo dei rifiuti di processo, quali il residuo finale della fase di lisciviazione il riuso delle acque reflue, possono produrre dei crediti ambientali, come la produzione di calcestruzzo. Inoltre, l'analisi dimostra com'è possibile aumentare la sostenibilità ambientale con la possibilità di combinare i rifiuti in ingresso, quali LCD a fine vita, smartphone e pannelli CIGS.

I risultati di questo lavoro sono fondamentali nell'ambito della definizione di strategie efficaci di economia circolare, nelle quali i rifiuti diventano risorse.

BIBLIOGRAFIA

- Adrian, S., Drisse, M. B., Cheng, Y., Devia, L., Deubzer, O., Goldizen, F., Gorman, J., Herat, S., Honda, S., Iattoni, G., Jingwei, W., Jinhui, L., Khetriwal, D. S., Linnell, J., Magalini, F., Nnororm, I. C., Onianwa, P., Ott, D., Ramola, A., ... Zeng, X. (2020). *Quantities, flows, and the circular economy potential The Global E-waste Monitor 2020*.
- Amato, A., & Beolchini, F. (2018). Spent liquid crystal display panel processing by hydrometallurgical methods. In *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods* (pp. 161–173). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00007-X>
- Amato, A., & Beolchini, F. (2019). End-of-life CIGS photovoltaic panel: A source of secondary indium and gallium. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(3), 229–236. <https://doi.org/10.1002/pip.3082>
- Argenta, A. B., Reis, C. M., Mello, G. P., Dotto, G. L., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2017). Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. *Journal of Supercritical Fluids*, 120, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.10.014>
- Barbero, M., & Shpuza, N. (2002). *ELETTRONICA E TELECOMUNICAZIONI N°2 AGOSTO 2002*. www.crit.rai.it
- Choi, D., Kim, Y. S., & Son, Y. (2014). Recovery of indium tin oxide (ITO) and glass plate from discarded TFT-LCD panels using an electrochemical method and acid treatment. *RSC Advances*, 4(92), 50975–50980. <https://doi.org/10.1039/c4ra11085d>

Commissione Europea. (2020). *IT IT COMMISSIONE EUROPEA Bruxelles, 3.9.2020 COM(2020) 474 final COMUNICAZIONE DELLA COMMISSIONE AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSIGLIO, AL COMITATO ECONOMICO E SOCIALE EUROPEO E AL COMITATO DELLE REGIONI Resilienza delle materie prime critiche: tracciare un percorso verso una maggiore sicurezza e sostenibilità.*

Cui, J., Zhu, N., Luo, D., Li, Y., Wu, P., Dang, Z., & Hu, X. (2019). The Role of Oxalic Acid in the Leaching System for Recovering Indium from Waste Liquid Crystal Display Panels. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(4), 3849–3857. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04756>

Ebin, B., & Isik, M. I. (2016). Pyrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. In *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies* (pp. 107–137). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00005-5>

European Commission. (2019). *ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS The European Green Deal.*

Hasegawa, H., Rahman, I. M. M., Egawa, Y., Sawai, H., Begum, Z. A., Maki, T., & Mizutani, S. (2013). Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment. *Microchemical Journal*, 106, 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.08.010>

He, Y., Ma, E., & Xu, Z. (2014). Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.011>

- Houssaine Moutiy, E., Tran, L.-H., Mueller, K. K., Coudert, L., & Blais, J.-F. (2020). Optimized indium solubilization from LCD panels using H₂SO₄ leaching. *Waste Management, 114*, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.002>
- Huang, Y.-F., Wang, S.-Y., & Lo, S.-L. (2021). Indium recovery from spent liquid crystal displays by using hydrometallurgical methods and microwave pyrolysis. *Chemosphere, 280*, 130905. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130905>
- Kumari, R., & Samadder, S. R. (2022). A critical review of the pre-processing and metals recovery methods from e-wastes. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 320). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115887>
- Li, X., Deng, Z., Li, C., Wei, C., Li, M., Fan, G., & Rong, H. (2015). Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy, 156*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.003>
- Li, Y., Liu, Z., Li, Q., Liu, Z., & Zeng, L. (2011). Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy, 105*(3–4), 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.006>
- Luo, D., Zhu, N., Li, Y., Cui, J., Wu, P., & Wang, J. (2019). Simultaneous leaching and extraction of indium from waste LCDs with acidic ionic liquids. *Hydrometallurgy, 189*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105146>
- Ma, E., Lu, R., & Xu, Z. (2012). An efficient rough vacuum-chlorinated separation method for the recovery of indium from waste liquid crystal display panels. *Green Chemistry, 14*(12), 3395–3401. <https://doi.org/10.1039/c2gc36241d>
- Ma, E., & Xu, Z. (2013). Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid

- crystal display panels. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 610–617.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.020>
- Moskalyk, R. R., & Alfantazi, A. M. (2003). Processing of vanadium: a review. *Minerals Engineering*, 16(9), 793–805. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00213-9)
- Phipps, G., Mikolajczak, C., & Guckes, T. (2008). *Indium and Gallium: long-term supply*.
- Rocchetti, L., Amato, A., Fonti, V., Ubaldini, S., De Michelis, I., Kopacek, B., Vegliò, F., & Beolchini, F. (2015). Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management*, 42, 180–187.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.035>
- Shittu, O. S., Williams, I. D., & Shaw, P. J. (2021). Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. In *Waste Management* (Vol. 120, pp. 549–563). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.016>
- Swain, B., Mishra, C., Hong, H. S., & Cho, S.-S. (2016). Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. *Waste Management*, 57, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.019>
- Tunsu, C., & Retegan, T. (2016). Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. In *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies* (pp. 139–175). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00006-7>
- Xie, Y., Wang, S., Tian, X., Che, L., Wu, X., & Zhao, F. (2019). Leaching of indium from end-of-life LCD panels via catalysis by synergistic microbial communities.

Science of the Total Environment, 655, 781–786.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.141>

Yang, J., Retegan, T., Steenari, B. M., & Ekberg, C. (2016). Recovery of indium and yttrium from Flat Panel Display waste using solvent extraction. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 166, pp. 117–124). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.021>

Zhang, K., Li, B., Wu, Y., Wang, W., Li, R., Zhang, Y.-N., & Zuo, T. (2017). Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave. *Waste Management*, 64, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.031>

Zhang, K., Wu, Y., Wang, W., Li, B., Zhang, Y., & Zuo, T. (2015). Recycling indium from waste LCDs: A review. In *Resources, Conservation and Recycling* (Vol. 104, pp. 276–290). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.015>

Zhang, L., & Xu, Z. (2017). C, H, Cl, and in Element Cycle in Wastes: Vacuum Pyrolysis of PVC Plastic to Recover Indium in LCD Panels and Prepare Carbon Coating. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(10), 8918–8929. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01737>