



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**RECUPERO DI METALLI PREZIOSI DA RIFIUTI
TRAMITE PROCESSI IDROMETALLURIGICI**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà
Correlatore: Ing. Katya Brunelli

Laureando: PIETROGIOVANNI CERCHIER

Anno accademico 2013-2014

Riassunto

Recentemente ha suscitato notevole interesse il fatto che molti dispositivi elettronici contengano al loro interno discrete quantità di metalli, fra cui anche oro, argento ed altri preziosi. È così naturale rivolgere l'attenzione ad un loro recupero dai dispositivi che, rotti o a fine vita, vanno a costituire i cosiddetti *e-wastes*.

Obiettivo di questo lavoro è stato recuperare l'oro, assieme al rame ed argento, dalle schede elettroniche di telefoni cellulari mediante la tecnica idrometallurgica supportata dagli ultrasuoni, utilizzando come reagente la tiourea, in sostituzione dei cianuri, altamente tossici. Questo tipo di schede elettroniche, oltre ad essere fra le più reperibili fra le differenti tipologie di *e-wastes*, sono anche quelle a maggior contenuto aurifero.

La tecnica idrometallurgica è un metodo che prevede di portare in soluzione i metalli per poi riprecipitarli con il vantaggio di essere più prevedibile e selettiva dei metodi pirometallurgici, attualmente utilizzati. Gli ultrasuoni, inoltre, potrebbero contribuire a rendere il processo più efficiente, in quanto è stato ampiamente dimostrato che il loro impiego per il recupero dei metalli dai minerali aumenta la resa di estrazione.

Dapprima si è studiato un pre-attacco acido per portare in soluzione tutti i metalli differenti dall'oro, quindi per recuperare quest'ultimo ci si è concentrati sull'alternativa ecologica ai cianuri: la tiourea.

È quindi stato verificato l'effetto di diversi parametri ed, in particolare l'effetto degli ultrasuoni, in merito alla resa della reazione.

Infine sono stati anche esaminati vari metodi di recupero dell'oro dalla soluzione: la cementazione con polvere di zinco, la riduzione con boro idruro di sodio e l'elettrodeposizione.

Dopo aver studiato il recupero dell'oro, è stata rivolta l'attenzione anche al rame e all'argento, che inevitabilmente intervenivano nelle reazioni studiate.

A conclusione del lavoro vi è l'analisi di polveri d'inceneritore, a dimostrazione che pure ivi sono presenti preziosi, in particolare argento.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1: RECUPERO DI METALLI DA RIFIUTI	3
1.1 L'IDROMETALLURGIA.....	5
1.2 GLI ULTRASUONI.....	7
CAPITOLO 2: METODI E STRUMENTAZIONE.....	11
2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM).....	11
2.2 XRF.....	13
2.3 ICP-OES.....	14
2.4 POTENZIOSTATO	15
2.4.1 VOLTAMMETRIA CICLICA	16
CAPITOLO 3: CARATTERIZZAZIONE DELLE SCHEDE ELETTRONICHE.....	17
3.1. ANALISI SEM.....	17
3.2 I RIVESTIMENTI	20
3.3 ANALISI XRF	25
CAPITOLO 4: IL PROCESSO DI RECUPERO.....	27
4.1 STUDIO DEL PRE-ATTACCO ACIDO.....	27
4.1.1 PRE-ATTACCO1 (POLVERI GROSSE).....	27
4.1.2 PRE-ATTACCO2 (POLVERI FINI).....	30
4.1.3 PRE-ATTACCO 3 (AUMENTO DILUIZIONE)	31
4.1.4 PRE-ATTACCO 4 (AUMENTO SOLUZIONE).....	32
4.1.5 RIEPILOGO DEI RISULTATI	33

4.2 STUDIO SULLA DISSOLUZIONE CON TIOUREA	34
4.2.1 ATTACCO 1 (POLVERE FINE SENZA OSSIDANTE)	35
4.2.2 ATTACCO 2 (POLVERE FINE CON PEROSSIDO)	36
4.2.3 ATTACCO 3 (POLVERE FINE CON PEROSSIDO)	37
4.2.4 ATTACCO 4 (POLVERE FINE CON PEROSSIDO)	37
4.2.5 ATTACCO 5 (POLVERE FINE CON CLORURO FERRICO)	38
4.2.6 ATTACCO 6 (POLVERI FINI E GROSSE CON CLORURO FERRICO)	39
4.2.7 ATTACCO 7 (POLVERI FINI E GROSSE CON CLORURO FERRICO)	41
4.2.8 RIEPILOGO DEI RISULTATI SULLA DISSOLUZIONE CON TIOUREA.....	42

CAPITOLO 5: EFFETTO DEI PARAMETRI..... 45

5.1 PARTE PRIMA.....	45
5.1.1 PRE-ATTACCO ACIDO	46
5.1.2 DISSOLUZIONE CON TIOUREA	47
5.1.2.1 <i>Polveri fini</i>	47
5.1.2.2 <i>Polveri grosse</i>	49
5.2 PARTE SECONDA.....	51
5.2.1 PRE-ATTACCO ACIDO	51
5.2.2 DISSOLUZIONE CON TIOUREA.....	52
5.2.2.1 <i>Polveri fini</i>	52
5.2.2.2 <i>Polveri grosse</i>	58
5.2.3 ATTACCO SU SCHEDA TELEFONICA INTERA.....	61
5.2.3.1 <i>Effetto degli ultrasuoni</i>	62

CAPITOLO 6: PRECIPITAZIONE DELL'ORO 65

6.1 RIDUZIONE.....	66
6.2 POLVERE DI ZINCO.....	67
6.3 CONFRONTO FRA I RIDUCENTI.....	68

CAPITOLO 7: ELETTRODEPOSIZIONE DELL'ORO..... 69

7.1 DISSOLUZIONE DI ORO METALLICO:	69
7.2 STUDIO DELL'ELETTRODEPOSIZIONE D'ORO TRAMITE VOLTAMMETRIE CICLICHE	70

7.2.1 SOLUZIONI CITATE IN LETTERATURA.....	70
7.2.2 SOLUZIONI LISCIVIANTI IMPIEGATE IN PRECEDENZA	72
7.2.2.1 <i>Acqua pura</i>	73
7.2.2.2 <i>Soluzione di acido solforico</i>	73
7.2.2.3 <i>Soluzione di acido solforico e tiourea</i>	74
7.2.2.4 <i>Soluzione di acido solforico, tiourea e cloruro ferrico</i>	75
7.2.2.5 <i>Soluzione di acido solforico, tiourea, cloruro ferrico ed oro metallico</i>	76
7.3 DEPOSIZIONE DELL'ORO	77
7.3.1 SU PLATINO	77
7.3.2 SU RAME	79
CAPITOLO 8: RECUPERO DEL RAME.....	81
8.1 DISSOLUZIONE DEL RAME CON TIOUREA	81
8.1.1 AGENTE OSSIDANTE	82
8.2 RECUPERO DA SOLUZIONE D'ACIDO NITRICO.....	83
8.2.1 DISSOLUZIONE IN ACIDO NITRICO.....	84
8.2.2 OTTIMIZZAZIONE CONCENTRAZIONE ACIDO NITRICO	85
CAPITOLO 9: RECUPERO DELL'ARGENTO.....	87
9.1 DA SOLUZIONE DI TIOUREA	87
9.2 DA SOLUZIONE D'ACIDO NITRICO	89
9.2.1 IDEA PER MODIFICARE IL PROCESSO	90
CAPITOLO 10: L'INCENERITORE	91
10.1 LE CENERI.....	91
10.1.1 ATTACCO ACIDO	92
10.2 I FANGHI	93
CONCLUSIONI.....	94
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	97

Introduzione

La gestione degli *e-wastes*, dispositivi elettrici ed elettronici che sono gettati via perché vecchi o non funzionanti, ha suscitato sempre crescente interesse negli ultimi anni.



Figura A *Mappa dei maggiori produttori mondiali di e-wastes [g].*

Innanzitutto a causa dell'enorme numero di componenti di questo tipo che annualmente finiscono in discarica (ogni anno da 20 a 50 milioni di tonnellate nel mondo [b]): quantità in continuo aumento e che interessa non solo Europa, Stati Uniti o Cina, ma anche paesi emergenti come l'India, che s'impone come gigante nella tecnologia informatica [1, a]. Oltre a ciò, l'interesse è motivato dalla particolare criticità di smaltimento di questo tipo di rifiuti poiché in essi sono spesso presenti

una gran quantità di elementi inquinanti (Piombo, Cadmio, Cromo, Mercurio, Arsenico, Selenio), che costituiscono una grave minaccia per l'ambiente.

D'altro canto in questi dispositivi, si rinvengono anche metalli preziosi quali argento, oro, rame e platino.

Considerato che il prezzo dell'oro è a tutt'oggi particolarmente elevato (sempre superiore ad 850 EUR/oz negli ultimi anni) in seguito alla vertiginosa crescita del primo decennio di questo secolo [c, d], crescita giustificata in gran parte dalla crisi finanziaria e dal fatto che esso è storicamente uno fra i principali beni rifugio, un suo recupero dai rifiuti elettronici potrebbe diventare interessante anche in termini economici. Si stima, infatti, che siano impiegate dall'industria elettronica 320 tonnellate d'oro ogni anno [e].

Oltre che direttamente negli *e-wastes* descritti, si è notato che metalli preziosi si possono trovare in tracce anche nelle polveri degli inceneritori. In particolare, l'analisi delle ceneri raccolte nel 2010 al termovalorizzatore di Hinwil (Svizzera) ha rilevato una concentrazione d'oro di 2.2 mg/Kg nelle polveri inferiori, con picchi anche molto più elevati (40 mg/Kg) nella frazione di queste più fine (<5 mm) e non magnetica [2, f].

La presenza dunque sembrerebbe effettivamente tale da giustificare l'interesse nei confronti di un suo recupero.

Le modalità di recupero nei confronti dell'oro sono la separazione meccanica, pirometallurgica, idrometallurgica e biometallurgica.

Attualmente il recupero è effettuato attraverso la tecnica pirometallurgica.

Obiettivo della tesi è stato dunque lo studio di tutto il processo di recupero dell'oro, utilizzando il metodo idrometallurgico che, a differenza del processo pirometallurgico, offre il vantaggio di essere più controllabile e permette il recupero anche degli altri metalli presenti [3]. Per renderlo più ecocompatibile è stata utilizzata la tiourea in sostituzione ai cianuri.

Inoltre, durante le prove di lisciviazione, sono stati utilizzati gli ultrasuoni per aumentare la resa del processo.

Inizialmente è stata effettuata la caratterizzazione del materiale per verificare la presenza dell'oro nelle varie schede di cellulare. Tali schede sono poi state frantumate mediante dei mulini presso la F.A.R. di Udine, e sono state ottenute delle polveri con dimensione comprese tra 2 e 4 mm e polveri con dimensioni inferiori a 2 mm.

Le polveri ottenute dalla frantumazione delle schede, sono state caratterizzate mediante tecnica XRF e poi sottoposte prima al pretrattamento con acido e successivamente al trattamento di lisciviazione, supportato dagli ultrasuoni, con tiourea. È stata studiata l'influenza di vari parametri sulla resa di processo.

Il recupero dell'oro è stato effettuato mediante prove di cementazione e di elettrodeposizione.

Una parte del lavoro è stata dedicata al recupero del rame e dell'argento, presenti sia nelle soluzioni provenienti dal pre-attacco acido che in quelle ottenute dopo lisciviazione con tiourea.

Infine, sono state caratterizzate le ceneri ed i fanghi provenienti dell'inceneritore San Lazzaro di Padova.

Capitolo 1

Recupero di metalli da rifiuti

L'elettronica impiega più di sessanta elementi chimici e, fra questi, i più pericolosi ed i metalli preziosi sono presenti soprattutto nelle schede dei circuiti stampati.

Attualmente il metodo attualmente impiegato per il recupero dei metalli dagli *e-wastes* è quello pirometallurgico mentre l'idrometallurgia è relegata, eventualmente, ad una raffinazione dei preziosi ottenuti.

Il metodo prevede la combustione dei rifiuti in una fornace che permette di concentrare i metalli

d'interesse, mentre il rimanente finisce nella scoria o nella frazione volatile.

Il metodo ha come svantaggio il fatto che richiede un notevole dispendio energetico e presenta le problematiche d'emissione comuni a tutti i processi che si svolgono ad alte temperature.

Di contro, l'idrometallurgia consente investimenti minori, ed è un motivo per cui essa è impiegata nei paesi in via di sviluppo per il recupero dei metalli, con il problema che il trattamento viene eseguito senza le opportune precauzioni.

Infatti, moltissimi rifiuti elettronici sono esportati dai paesi industrializzati verso Cina ed India (ma anche Messico, Pakistan, Singapore: vedi Figura 1.2), proprio per ridurre i costi, a discapito della sicurezza ambientale.

Inoltre, per ovviare alle normative internazionali

che vietano questa tratta di rifiuti pericolosi, essi sono spesso esportati con la giustificazione di un loro riutilizzo, che però poi non avviene.

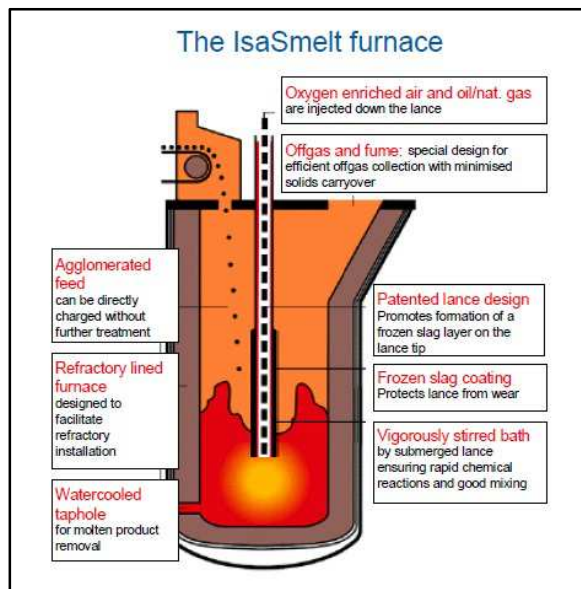


Figura 1.1 Esempio di fornace impiegata per il recupero dei metalli dai rifiuti elettronici [n].



Figura 1.2 Mappa con esportatori e paesi di destinazione del traffico di e-wastes [o].

1.1 L'idrometallurgia

L'idrometallurgia si occupa dell'estrazione dei metalli dai loro minerali attraverso solubilizzazione con adatto solvente (acqua, acido solforico, ecc.) ed il processo si compone essenzialmente di tre fasi. Inizialmente si ha una dissoluzione del metallo, quindi la soluzione viene filtrata ed eventualmente concentrata, ed infine il metallo viene nuovamente ridotto e recuperato dalla soluzione.

La prima fase dunque, detta *leaching* o lisciviazione, ha come obiettivo liberare selettivamente la maggior quantità possibile del metallo desiderato.

Nel caso, sebbene l'oro sia per sua natura poco ossidabile se confrontato con altri metalli, nel tempo sono state messe a punto diverse soluzioni d'attacco a base di acqua regia, cloruro di ferro, bromo/bromuri, iodio, solfuri, alogenuri, cianuri, tiocianati, tiosolfati, tiourea, etc.

Il metodo più largamente impiegato fra questi, a causa del basso costo e della relativa semplicità d'utilizzo, è l'attacco in soluzioni basiche a base di cianuri.

Questo procedimento presenta però notevoli svantaggi per la tossicità dei cianuri e già sono noti pericolosi casi d'inquinamento in seguito a perdite verificatesi nell'impianto o ad una cattiva gestione. Esempi, anche recenti, di contaminazione ambientale a causa di cianuri si possono trovare in Europa: Furtei in Sardegna, Poprad in Slovacchia o l'enorme disastro ambientale di Araul in Romania nel 2000 [h, i 1].

Altro svantaggio dei cianuri è la cinetica dell'attacco, che appare piuttosto lenta e generalmente richiede non meno di 24 ore [4].



Figura 1.1 Esempio di recupero dell'oro da e-wastes senza le dovute protezioni [n].

Altra soluzione per disciogliere l'oro è la più antica messa a punto, ossia l'acqua regia, una miscela d'acido nitrico e cloridrico.

Anche questa, oltre ad essere fortemente aggressiva e ad avere lo svantaggio di non poter essere conservata a lungo, può essere fortemente inquinante.

In particolare, infatti, sprigiona gas tossici quali cloro e monossido d'azoto.

Un ulteriore metodo di forte impatto

ambientale per il recupero dell'oro è la formazione di un amalgama col mercurio.

L'alternativa ecologica più promettente all'utilizzo dei cianuri sembra essere la tiourea.

La tiourea (o tiocarbammide) a temperatura ambiente è un solido incolore ed inodore simile allo zucchero. Numerosi studi [4,13,20,21,28] hanno dimostrato come essa riesca in soluzione acida, ma sembrerebbe anche basica [27], a complessare l'oro portandolo in soluzione.

La tossicità della tiourea rispetto ai cianuri è molto minore, anche se è ritenuta cancerogena e comunque non può essere dispersa nell'ambiente. Ha però la caratteristica di degradarsi in breve tempo una volta in soluzione, soprattutto in soluzioni neutre. Sembrerebbe anche avere rendimenti d'estrazione migliori dei cianuri, che ad oggi non ha ancora sostituito a causa del maggior costo ed del maggior consumo durante il processo.

Una volta che l'oro è portato in soluzione, l'idrometallurgia ne prevede una fase di concentrazione.

Infine, per il successivo recupero dell'oro dalla soluzione, esistono differenti tecniche quali l'elettrodeposizione, la cementazione per mezzo di polvere metallica (Magnesio, Rame, Ferro, Zinco, Alluminio), la riduzione, l'assorbimento, la coagulazione e lo scambio ionico su resine [3].

L'elettrodeposizione permette per l'appunto di depositare il metallo su di un elettrodo che, inserito nel bagno, è mantenuto ad un potenziale sufficientemente negativo da fungere da catodo.

La cementazione, invece, sfrutta il diverso potenziale standard di riduzione di diversi metalli.

In particolare, l'introduzione nel bagno di un opportuno metallo a potenziale minore ossiderà quest'ultimo riducendo quello destinato al recupero. Un esempio classico è l'introduzione di rottame di ferro in bagni contenenti rame: il rame si riduce in polvere sul ferro e può essere recuperato. La riduzione, più in generale, sfrutta lo stesso principio ma si serve di un altro riducente non metallico. L'assorbimento prevede invece che l'oro si concentri su carboni attivi messi in soluzione e da questi poi è recuperato per combustione. Anche le resine a scambio ionico riescono a concentrare l'oro che viene poi recuperato sempre per incenerimento delle stesse.

1.2 Gli ultrasuoni

Gli ultrasuoni sono delle onde meccaniche sonore, non udibili all'orecchio umano, di frequenza superiore a 20 kHz, (l'Hertz indica il numero di cicli di rarefazione e compressione al secondo), anche se spesso per convenienza questo limite è abbassato a 10kHz.

Generalmente il campo ultrasonoro è diviso in ultrasuoni di potenza convenzionale (sino a 100 kHz) ed ultrasuoni diagnostici (1-10 MHz).

I secondi sono impiegati in medicina per l'ecografia grazie all'elevata risoluzione che consente la ridotta lunghezza d'onda e all'assenza di effetti nocivi, qualora siano impiegati con intensità non troppo elevate.

Gli ultrasuoni di potenza convenzionale sono invece quelli abitualmente impiegati in sonochimica e, rispetto ad i diagnostici, possiedono maggior energia.

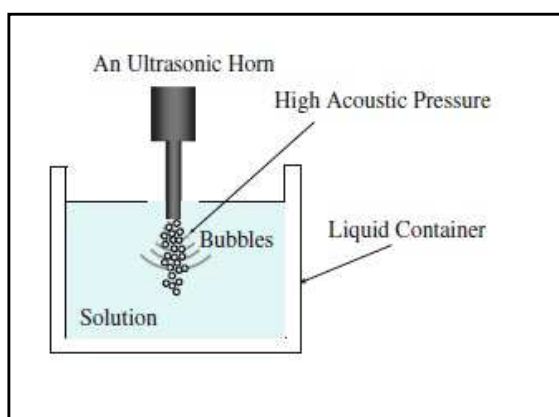


Figura 1.1 Sonoelettrodo immerso in una soluzione.

Gli ultrasuoni vengono prodotti sfruttando l'effetto piezoelettrico, scoperto da Jacques e Pierre Curie nel 1880. I due fratelli dimostrarono che alcuni cristalli, e specialmente il quarzo, hanno la proprietà di polarizzarsi se sottoposti ad uno sforzo meccanico.

Il sonoelettrodo, dispositivo che genera gli ultrasuoni, è dunque essenzialmente un trasduttore composto di un materiale piezoelettrico in cui viene sfruttato l'effetto inverso: un'onda di potenziale ad alta frequenza applicata al cristallo genera vibrazioni ultrasonore.

L'intensità acustica (I), per un'onda piana, è data dalla formula:

$$I = \frac{P^2}{2\rho c} \quad (1.1)$$

Ove P è l'ampiezza di pressione, ρ la densità del liquido e c la velocità del suono nel liquido.

Considerato che l'ampiezza di pressione aumenta all'aumentare dell'intensità e che, a parità d'energia sonora, quest'ultima è inversamente proporzionale alla superficie d'emissione, un sonoelettrodo consente onde di pressione considerevoli.

Infatti esso emette gli ultrasuoni dall'estremità di una barra, tipicamente in titanio (Figura 1.1).

Nel caso del sonoelettrodo però, l'onda non è piana, e l'equazione (1.1) va corretta con la pressione acustica $P(x)$ funzione della distanza x dal sonoelettrodo lungo l'asse di simmetria.

$$P(x) = \rho c v_0 \left| 2 \sin \left(\frac{\pi}{\lambda} (\sqrt{x^2 + a^2} - x) \right) \right| \quad (1.2)$$

Con v_0 ampiezza di velocità del sonoelettrodo, λ lunghezza d'onda degli ultrasuoni ed a raggio del sonoelettrodo. Generalmente vi è comunque da considerare che la Pressione è inferiore a

quella prevista dall'1.2, in quanto lo è la densità della soluzione per il fenomeno di cavitazione in seguito descritto.

L'impiego di ultrasuoni durante una reazione chimica è stato ampiamente studiato in quanto può modificarne sostanzialmente la cinetica e l'effetto trova origine nella cavitazione che queste onde producono.

Infatti, quando in un'onda sonora che si propaga in un liquido l'ampiezza in pressione è sufficientemente elevata, si ha che durante la fase di rarefazione la pressione scende fino a raggiungere la tensione di vapore del liquido stesso, il quale subisce un cambiamento di fase da liquido a gassoso generando delle cavità (da cui il nome cavitazione).

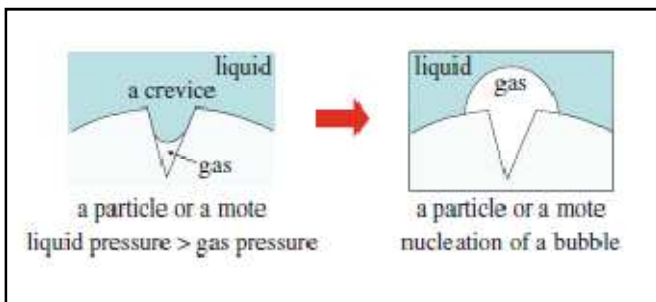


Figura 1.2 Nucleazione di bolla in una fessura a seguito di una diminuzione di pressione.

L'effetto è tanto più marcato quanto maggiore è la tensione di vapore del liquido. Inoltre, sempre in questa fase, diminuisce la solubilità dei gas disciolti, che pure generano bolle.

La nucleazione delle bolle è favorita sulle superfici di solidi, ed in particolare nelle fessure ove il gas intrappolato riduce la pressione all'interno della cavità a causa della tensione superficiale (la superficie di

separazione fra liquido e gas è infatti concava). La minor pressione stabilizza il gas all'interno della fessura sfavorendone la dissoluzione nel liquido, dove la pressione parziale del gas disciolto è generalmente maggiore.

Durante la fase di rarefazione dell'onda acustica, il gas intrappolato si espande e altro gas diffonde all'interno della fessura. Quando vi è la fase di compressione, la tasca di gas diminuisce ed il gas diffonde nuovamente nel liquido. Ad ogni modo, essa tende a crescere in quanto il gas che vi diffonde durante prima fase è maggiore di quello che fuoriesce durante la seconda, in quanto la superficie dell'interfaccia fra gas e liquido è maggiore durante la fase d'espansione.

Inoltre lo strato limite di diffusione del gas si assottiglia in espansione, in quanto il volume totale dello strato è costante mentre l'area aumenta. Ciò accresce la diffusione a causa del maggior gradiente di concentrazione di gas nel liquido adiacente. Questo meccanismo facilita quindi la nucleazione delle bolle su superfici solide.

Un altro centro di nucleazione favorito sono piccole bolle preesistenti nel liquido a causa di surfattanti presenti in piccole concentrazioni come impurità e che stabilizzano la superficie di quest'ultime. Senza di questi, e senza l'effetto degli ultrasuoni, le bolle più piccole di 1 μm tenderebbero a sciogliersi in pochi secondi, salvo il fatto che il liquido sia già sovrassaturo di gas. Quelle più grandi di 1 μm , d'altra parte, tenderebbero a risalire in superficie per effetto della forza di Buoyant. Si suppone dunque che i nuclei presenti siano una conseguenza dei surfattanti che ritardano la dissoluzione del gas nel liquido.

In presenza di ultrasuoni i piccoli nuclei presenti coalescono e assorbono il gas iniziando la cavitazione sopra descritta.

Un ultimo meccanismo di nucleazione deriva dalla frammentazione delle bolle soggette a cavitazione: una bolla di forma instabile si divide in altre piccole bolle che fungono da centri di nucleazione. Questo terzo meccanismo diviene significativo col procedere della cavitazione.

Una volta nucleata la bolla si accresce per mezzo di due meccanismi: la diffusione del gas all'interno e la coalescenza con altre bolle.

Le bolle, tuttavia, che si espandono durante la fase di rarefazione, collassano quando, durante la fase di compressione, la pressione si riporta ai valori idrostatici.

La velocità d'implosione aumenta in funzione della frequenza dell'onda acustica e della velocità di propagazione del suono nel liquido. In particolare, l'implosione della bolla generata con gli ultrasuoni è un processo 'quasi' adiabatico: vi è comunque uno scambio di calore considerevole fra l'interno della bolla ed il liquido circostante, a causa anche del notevole gradiente termico. Infatti ogni bolla concentra tutta la propria energia in un volume infinitesimo generando per qualche millisecondo, al termine del collasso, condizioni di temperatura e pressione estreme di migliaia di Kelvin e migliaia di bar.

A causa dell'eccezionale temperatura raggiunta al termine dell'implosione, all'interno della bolla si generano radicali altamente reattivi: ad esempio vapore acqueo e ossigeno, se presente, si dissociano per formare ossidanti quali $\text{OH}\cdot$, e H_2O_2 , che si dissolvono nel liquido ossidando i soluti. Questa è detta *reazione sonochimica*.

Ad esempio lo ioduro di potassio (KI), in soluzione acquosa, è ossidato dagli ultrasuoni e la soluzione si colora progressivamente nel tempo per la formazione di I_3^- secondo la reazione:



Inoltre, la bolla emette un'onda d'urto al termine del collasso [31].

Particolare interesse desta inoltre l'impiego di ultrasuoni in un sistema eterogeneo. In questo caso infatti, il collasso in prossimità della superficie, produce un'immissione asimmetrica del liquido all'interno della cavità che forma un microgetto diretto verso la superficie stessa. L'effetto è analogo a quello di getti di liquido ad alta pressione o velocità ed è per questo che gli ultrasuoni sono impiegati anche nella pulizia delle superfici solide.

Grazie agli effetti sopra descritti dunque, gli ultrasuoni sono ideali per aumentare la cinetica di una reazione chimica.

In particolare, nel caso di lisciviazione di minerali, è stato dimostrato che sono in grado d'aumentare la resa d'estrazione del metallo.

In particolare, oltre alle conseguenze della cavitazione sopra descritte, la sonicazione riesce ad avvantaggiare la lisciviazione grazie ad altri tre effetti.



Figura 1.3 *Collasso asimmetrico di una bolla a 25kHz [p].*

Il primo è evitare l'agglomerazione della particelle in sospensione grazie alle vibrazioni, il secondo è assottigliare lo strato diffusivo intorno alle particelle grazie all'agitazione prodotta, ed il terzo, infine, è ottenere una micro macinazione delle stesse a causa delle collisioni che avvengono fra loro. La micro macinazione in particolare, aumenta la superficie delle particelle e quindi, almeno in linea teorica, la cinetica di lisciviazione.

Capitolo 2

Metodi e strumentazione

Per le prove sperimentali, ed in particolare per la caratterizzazione dei materiali, sono state usate le varie tecniche e strumentazioni in seguito descritte.

2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)



Figura 2.1. Immagine del SEM a disposizione per le analisi.

Il SEM (*Scanning Electron Microscope*) è un microscopio che permette di ottenere sia immagini ad alti ingrandimenti (fino a 200000x) con buona risoluzione (non possibili col microscopio ottico), che la composizione del materiale.

Esso analizza una superficie scansionandone riga per riga una piccola zona rettangolare mediante un fascio di elettroni e raccogliendo poi i segnali che questa emette.

I segnali vengono raccolti da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici.

Una superficie infatti, qualora venga investita da un fascio elettronico, emette degli elettroni 'secondari' a bassa energia (qualche decina di elettronvolt) provenienti dalle zone più superficiali (massimo 10 nm).

Questi elettroni possono essere sfruttati per avere un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione (2÷5 nm) e profondità di campo, con caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica.

Il campione emette anche elettroni retrodiffusi (*backscattered*), caratterizzati da più alti valori di energia (qualche keV), provenienti da una zona fino ad un micron di profondità e rilevati tramite un rivelatore coassiale. Essi possono fornire indicazioni sulla composizione sfruttando la legge di Moseley, ($\sqrt{f} = k_1 \times (Z - k_2)$), che correla la frequenza d'emissione del segnale f al numero atomico Z . In particolare, elementi più pesanti emettono radiazioni a più alta energia e pertanto nell'immagine appaiono più chiari.

Oltre agli elettroni, la superficie emette anche raggi X: quest'ultimi, provenienti da una profondità fino a circa dieci micron, permettono di ottenere la composizione del campione dall'analisi dello spettro d'emissione tramite due tecniche essenzialmente:

- **EDS:** I raggi X sono inviati ad un rivelatore solido (Si drogato con Li) che genera impulsi di ampiezza proporzionale all'energia dei fotoni incidenti. La sensibilità è di 100 ppm e sono rilevabili tutto gli elementi dal Berillio all'Uranio.
- **WDS:** I raggi X vengono diffratti con un reticolo ed inviati al rivelatore monocromatore. La tecnica è più sensibile dell'EDS.

Lo strumento si compone innanzitutto di una lampada a tungsteno la quale, una volta incandescente, genera elettroni per effetto termoionico.

Questi elettroni sono accelerati da un campo elettrico esistente fra un catodo ed un anodo collegato a massa.

Il fascio dunque, di diametro di circa 50 micron, viene focalizzato da lenti magnetiche e può essere deflesso a piacere tramite apposite bobine in modo che scansioni il campione.

I punti analizzati vanno poi a comporre automaticamente una mappa in quanto la bobina di deflessione è sincronizzata al tubo di raggi catodici ove compare l'immagine. Essi vengono intercettati con un campo elettrico di 200 V (gabbia di Faraday), diretti ad uno scintillatore (a base di NaI-Ta e mantenuto a 10kV) che emette un fascio di fotoni.

Il fascio infine, attraverso una guida di luce, è amplificato da un fotomoltiplicatore e diretto al CRT. L'immagine migliora al diminuire della corrente impiegata.

Tutta la colonna è sotto alto vuoto (10^{-3} Pa) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio, data la bassa energia che potrebbero acquistare gli elettroni accelerati a causa delle collisioni con le molecole di gas.

Il campione, infine, deve essere conduttivo (oppure metallizzato tramite deposizione d'oro o grafite): viceversa la carica si accumulerebbe sulla superficie distortendo l'immagine.

2.2 XRF

Con il nome XRF (sigla di *X-Ray Fluorescence*) si indica una tecnica di analisi spettroscopica, non distruttiva, che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X.



Figura 2.1. Immagine dell'apparecchiatura SPECTRO X-LAB 2000 impiegata per le analisi XRF.

Tale radiazione è emessa dagli atomi del campione in seguito all'eccitazione che si ottiene irraggiando il campione con raggi X ad alta energia.

Studiando lo spettro d'emissione, grazie alla legge di Moseley ($\sqrt{f} = k_1 \times (Z - k_2)$), è possibile correlare le diverse frequenze agli elementi chimici.

L'apparecchio consta di un tubo sorgente di raggi X: una camera sotto vuoto in cui un filamento emette elettroni, i quali sono accelerati ed investono un anodo.

L'anodo, eccitato, emette radiazione X, che viene fatta quindi passare attraverso una finestra in Berillio (quest'elemento, a causa del basso peso atomico assorbe

solamente la radiazione X a più bassa energia).

Nello spettro eccitante permane anche una radiazione di fondo dovuta al 'frenamento' degli elettroni che colpiscono il target nella lampada.

La radiazione è quindi inviata al campione che, eccitato, emette fluorescenza.

Questa, nel nostro caso (SPECTRO X-LAB 2000) viene discriminata secondo le energie (tecnica a dispersione energetica) tramite un detector a base di Silicio drogato con Litio. Il detector viene raffreddato con azoto liquido.

Vi sono maschere (lamiere forate) per schermare il rivelatore dalla fluorescenza del porta campioni. L'assorbimento dipende dall'energia, dallo spessore attraversato, dal tipo di atomi e dalla densità.

L'analisi è quantitativa, in quanto l'intensità della radiazione è funzione della concentrazione. La relazione non è però lineare e va' interpolata. Inoltre necessita di taratura e di tener conto, dell'effetto matrice.

2.3 ICP-OES

L'ICP-OES (sigla di *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) è una tecnica spettroscopica molto sensibile per rilevare le concentrazioni degli elementi presenti in una matrice.

Lo schema dell'apparecchiatura è quello di un convenzionale spettrometro ad emissione atomica

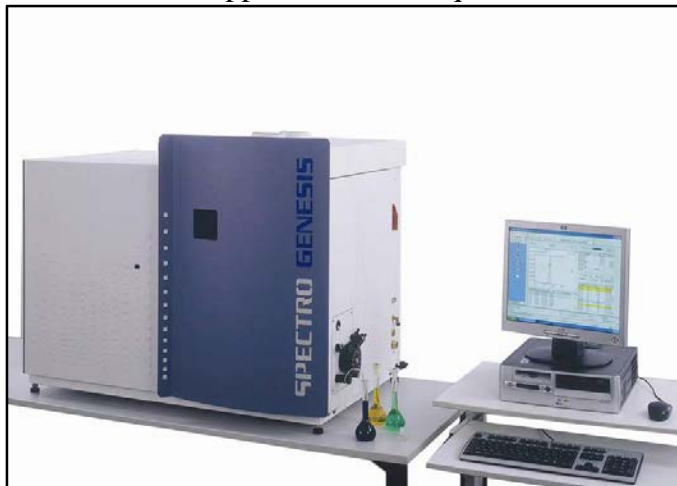


Figura 2.3. Immagine dell'ICP-OES 'Spectro Genesis' impiegato per le analisi.

in cui la sorgente d'atomizzazione ed eccitazione del campione consiste in una 'torcia ICP'.

Perché il campione emetta radiazione, come dice il nome, lo strumento sfrutta un plasma ad accoppiamento induttivo, il quale viene innescato da una scarica elettrica e successivamente ottenuto accelerando gli ioni con una radiofrequenza (20-40 MHz).

Lo strumento consiste anzitutto di una bobina in metallo alimentata da un generatore di radiofrequenze e raffreddata

ad acqua, che genera un intenso campo magnetico. Al centro di questo avvolgimento è posta la torcia, che consiste di tre tubi in quarzo concentrici i quali, a loro volta, conducono tre flussi separati di Ar.

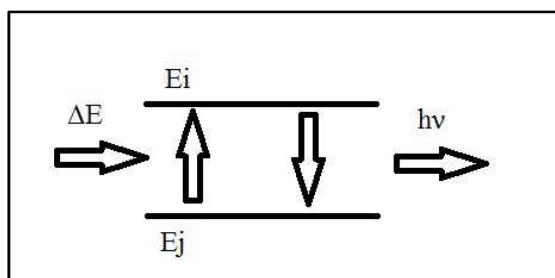
In particolare, il capillare centrale inietta il campione nebulizzato all'interno del plasma e quello esterno insuffla Argon che serve come gas di raffreddamento per proteggere il quarzo stesso dalla fusione. In quello intermedio infine vi è il plasma vero e proprio. Quest'ultimo è innescato quando il flusso di Ar introdotto è attraversato dalla scintilla: alcuni atomi, infatti, vengono così ionizzati e cationi ed elettroni che ne derivano sono accelerati dal campo magnetico.

Attraverso una serie di collisioni tra particelle cariche (Ar^+ ed elettroni) e atomi di argon, si genera un plasma stabile ad altissima temperatura (che nel punto più caldo raggiunge i 10000K).

Il campione liquido è introdotto dapprima in una camera spray e nebulizzato, quindi, sotto forma di aerosol (particelle di dimensioni 1-10 μm), è iniettato alla base del plasma ove, scaldandosi, vaporizza, atomizza e si ionizza. In questo modo l'analita, eccitato, emette una radiazione.

Gli spettri d'emissione dell'atomo neutro e/o dello ione vengono risolti nelle loro componenti tramite un monocromatore a scansione.

L'intensità corrispondente ad una particolare transizione atomica o ionica viene quindi convertita in segnale elettrico tramite un fotomoltiplicatore.



L'intensità di una singola riga spettrale (I_{em}) dipende dalla probabilità di transizione (A_{ij}), nonché dal numero di atomi in grado di effettuare la transizione $E_i \rightarrow E_j$:

$$I_{em} = \frac{h\nu}{4\pi} A_{ij} N_i \quad (2.1)$$

Figura 2.3. Schema dell'emissione di radiazione.

Dove h è la costante di Planck, ν la frequenza della radiazione emessa, ed $h\nu = \Delta E = E_i - E_j$ è l'energia della radiazione.

Essendo il numero di atomi al livello E_i (N_i) in relazione al numero di atomi totali (N), è possibile, entro un certo intervallo, stabilire una relazione lineare tra I_{em} ed N e quindi ottenere misure quantitative tramite calibrazione con opportuni campioni di riferimento.

L'analisi si conclude con l'interpretazione dei dati al PC per mezzo dello *Smart Analyzer VISION Software*.

Prima della misura vengono creati dei metodi di analisi, nei quali vengono memorizzate le funzioni di calibrazione per ogni elemento chimico da rilevare. Tramite i metodi creati, dalle intensità misurate vengono quindi calcolate le concentrazioni dei singoli elementi.

2.4 Potenziostato



Figura 2.4 Il potenziostato impiegato per gli esperimenti.

Il potenziostato è uno strumento fondamentale per le analisi elettrochimiche e permette fondamentalmente il controllo di tre elettrodi. Esso, in particolare, consente di mantenere al valore desiderato il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto all'elettrodo di riferimento.

Esso vi riesce controllando la corrente che transita fra l'elettrodo di lavoro ed un terzo elettrodo, detto contro elettrodo, che ha appunto lo scopo di chiudere il circuito.

Si comporta dunque come un generatore di corrente controllato in tensione. Tramite un processo retroattivo infatti, uno scostamento di tensione dal valore desiderato è impiegato per modificare la corrente in transito, variando così il potenziale $V(i)$.

Il potenziostato fornisce dunque come valori, fra gli altri, la corrente e il potenziale: questi dati permettono di costruire le curve $i(V)$ fondamentali per lo studio delle reazioni ossido riduttive.

Fra le varie tecniche d'analisi per cui il dispositivo è impiegato, senza dubbio una delle più interessanti è la voltammetria ciclica in seguito descritta.

2.4.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una comune tecnica d'indagine delle reazioni elettrochimiche, in quanto riesce in maniera rapida e semplice a fornire informazioni cinetiche e termodinamiche. Questa tecnica risulta utile per identificare il potenziale delle diverse reazioni di ossidoriduzione e mettere così a punto l'elettrodeposizione dei metalli d'interesse.

La configurazione adottata, nonché quella di più diffuso impiego, prevede l'immersione nella soluzione di tre elettrodi collegati ad un potenziostato.

I tre elettrodi prendono il nome di elettrodo di lavoro WE (*working electrode*), elettrodo di riferimento RE (*reference electrode*) e controelettrodo CE (*counter electrode*).

La voltammetria impiega un'onda triangolare di potenziale che lo fa variare linearmente nel tempo con velocità espressa in V/s.

Il grafico della corrente in funzione del potenziale che se ne ottiene, detto voltammogramma, presenta picchi positivi e negativi, rispettivamente in corrispondenza di reazioni d'ossidazione e riduzione. Se la reazione d'ossidoriduzione è reversibile nel grafico compariranno entrambi i picchi e, per velocità di scansione bassa, tenderanno a presentarsi allo stesso valore di potenziale. Per velocità maggiori i picchi si presenteranno invece in corrispondenza di potenziali differenti fra loro ed il potenziale formale della reazione può ottenersi come media fra i due diversi valori.

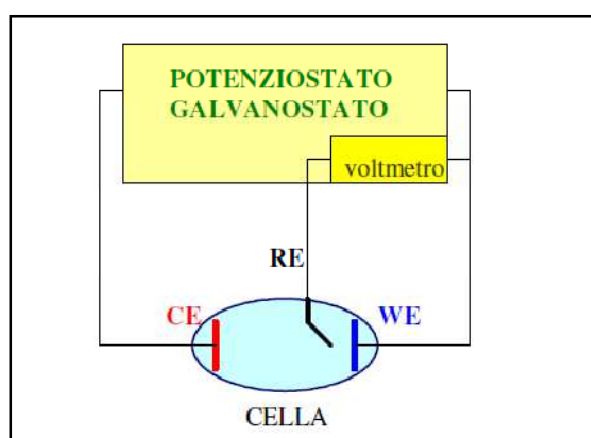
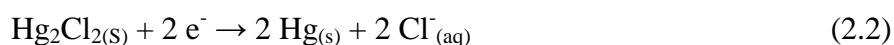


Figura 2.3. Schema della strumentazione necessaria per la tecnica voltammetrica.

Come riferimento può essere utilizzato l'elettrodo a calomelano saturo (SCE) che ha un potenziale standard (HSE) di 0.2412 V e sfrutta la reazione:



Come elettrodo di lavoro e controelettrodo, qualora non espressamente indicato, sono invece impiegati fili di platino che, a causa della nobiltà di questo metallo, hanno il vantaggio di ossidarsi con grande difficoltà, non interferendo così con le reazioni oggetto di studio.

Capitolo 3

Caratterizzazione delle schede elettroniche

Inizialmente si è provveduto alla caratterizzazione mediante microscopia elettronica delle schede elettroniche per verificare la presenza e la distribuzione degli eventuali metalli preziosi. Successivamente, è stata caratterizzata mediante tecnica XRF la polvere ottenuta mediante frantumazione delle schede elettroniche.

3.1. Analisi SEM

Dopo aver smontato differenti cellulari non più funzionanti, si è potuto osservare la distribuzione dei vari metalli.

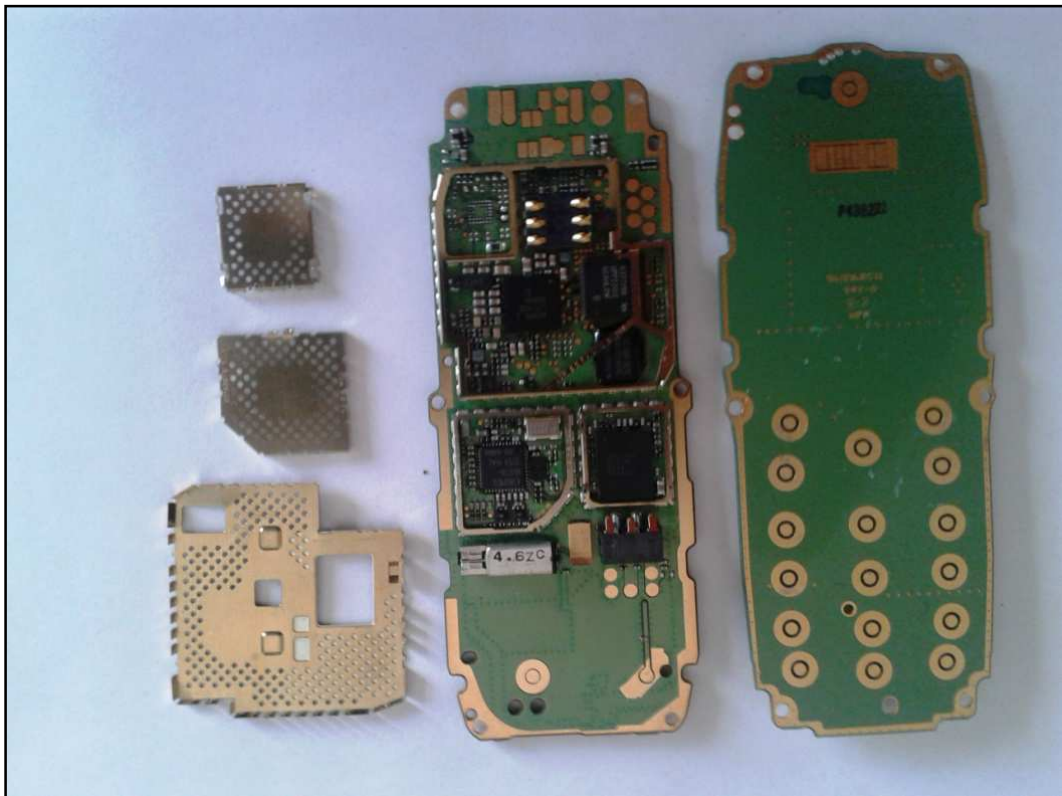


Figura 3.1 Componenti elettroniche di due differenti cellulari che appaiono quelle più 'ricche' in oro.

Innanzitutto, è stata analizzata al SEM la polvere abrasiva dalle parti gialle lucenti dei circuiti della scheda elettronica.

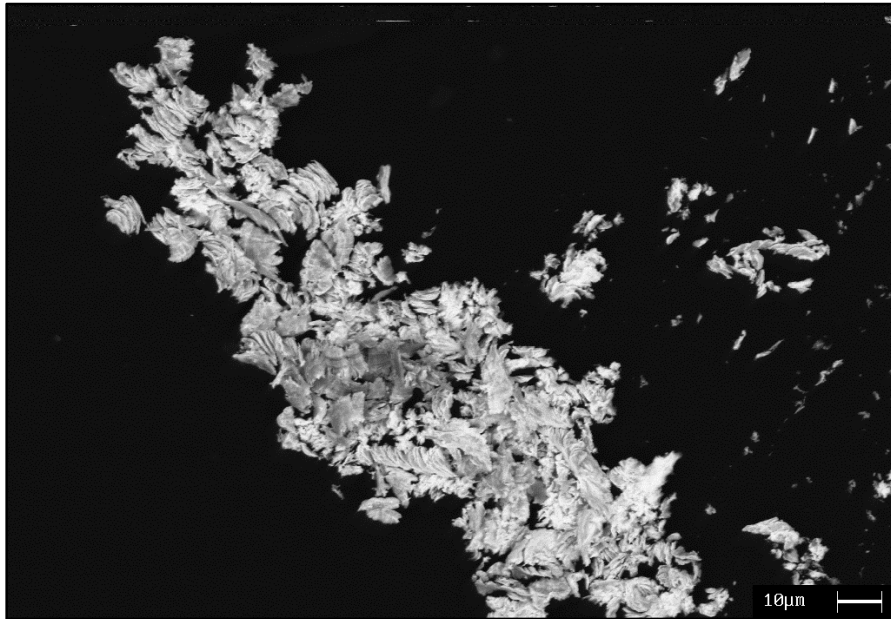


Figura 3.2. Immagine SEM-BSE (elettroni retrodiffusi) della polvere abrasiva dalla scheda elettronica del cellulare.

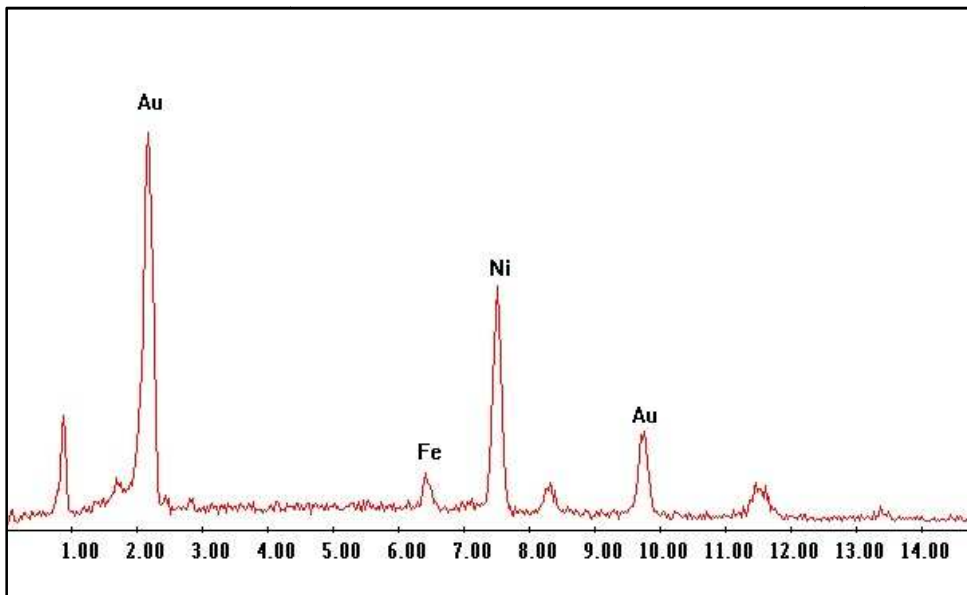


Figura 3.3. Spettro EDS della polvere abrasiva dalla scheda elettronica.

L'analisi SEM (Figura 3.2 e 3.3) ha rivelato che la polvere era costituita principalmente da oro e Nickel.

Sono stati osservati al SEM anche un contatto fra la scheda elettronica e la scheda SIM.

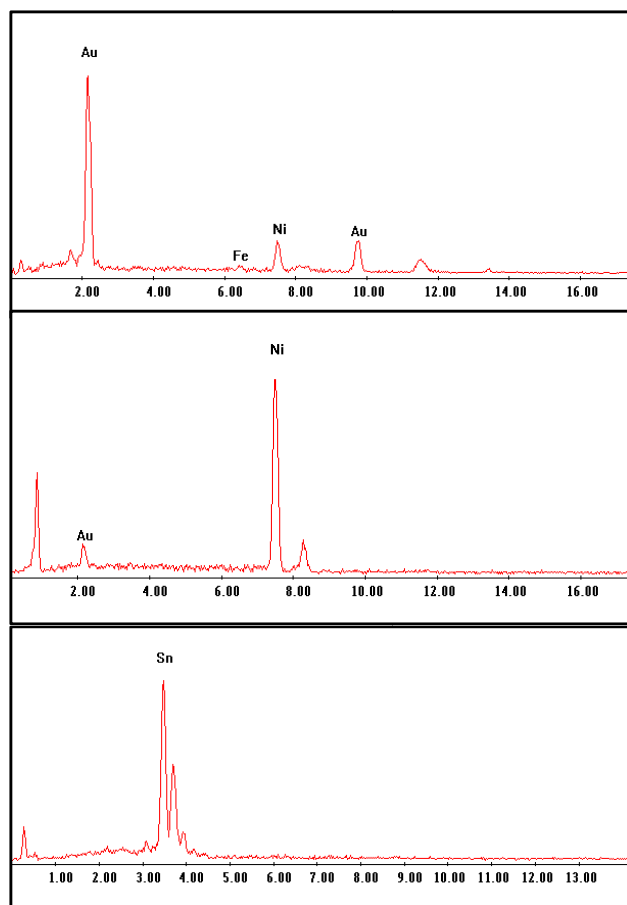


Figura 3.4 Spettro EDS delle parti del contatto: in alto il contatto con la scheda SIM (a destra in Figura 3.5), al centro la parte centrale del contatto ed in basso la parte collegata alla scheda elettronica (a sinistra in Figura 3.5).

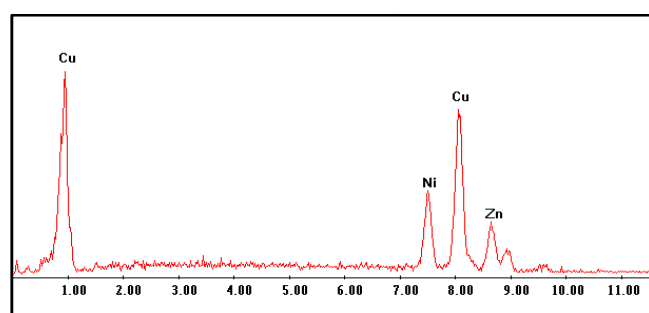


Figura 3.6 Spettro EDS della superficie della griglia

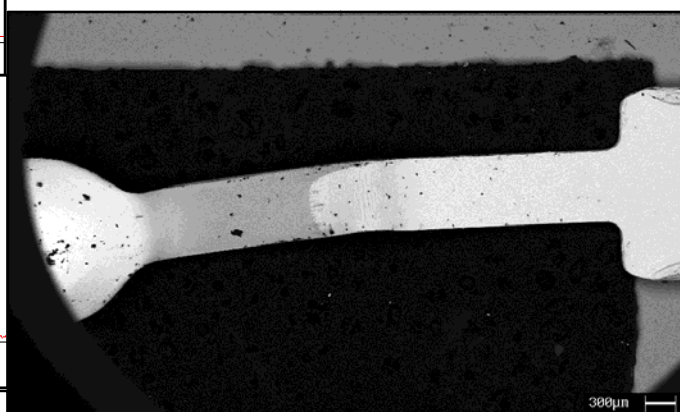


Figura 3.5 Immagine SEM-BSE del contatto scheda fra la scheda SIM e la scheda elettronica del cellulare.

L'analisi SEM in questo caso ha rivelato che sono presenti diversi metalli nelle varie parti analizzate. In particolare la testa emisferica a contatto con la scheda SIM (in Figura 3.5 a sinistra) era rivestita d'oro. Nella parte centrale invece prevaleva il nickel, mentre la parte a contatto con la scheda telefonica era stagnata.

Per concludere è stata osservata una griglia di schermatura dei circuiti. Come si può osservare in Figura 3.6, essa è risultata essere una lega di Rame, Nickel e Zinco.

3.2 I rivestimenti

Come visto in precedenza, i pezzi analizzati erano costituiti o rivestiti da differenti metalli.

Inizialmente è stato possibile valutare al SEM la morfologia dei diversi rivestimenti presenti, in particolare: oro, nickel e stagno nel contatto, e la lega Cu-Ni-Zn nella griglia.

Si è osservato che l'oro e il nickel presentavano strutture simili (Figura 3.7 e 3.8), con buona finitura superficiale e aspetto 'puntinato'.

Esso, per entrambi, si è supposto derivare da una deposizione *electroless*.

L'ipotesi, nel caso del nickel, è confermata dalla presenza di fosforo, elemento utilizzato per questo tipo di processo. Si immagina quindi che nel rivestimento d'oro si sia fatto uso della tecnica ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*).

Diverso è il caso dello stagno (Figura 3.9), in cui la superficie pare costituita da piccoli cristalli. In questo caso s'ipotizza invece una struttura di solidificazione, essendo lo stagno usato per saldobrasare i componenti elettroniche alla scheda.

Nel caso della lega invece (Figura 3.10) non si evidenziano particolari strutture.

Per valutare precisamente il tipo e lo spessore del rivestimento, si sono in seguito osservate al SEM tre sezioni: una della scheda elettronica, una di un contatto della scheda alla batteria, ed una della griglia già osservata.

La scheda elettronica è risultata contenere al proprio interno sottili strati di rame. Sullo strato esterno in particolare era presente un deposito di nickel ed infine il ricoprimento d'oro, che è risultato di circa 0,4 micron di spessore.

Il contatto elettrico è risultato essere in rame rivestito d'oro.

Infine la griglia era completamente costituita dalla lega Rame-Zinco Nickel analizzata in precedenza.

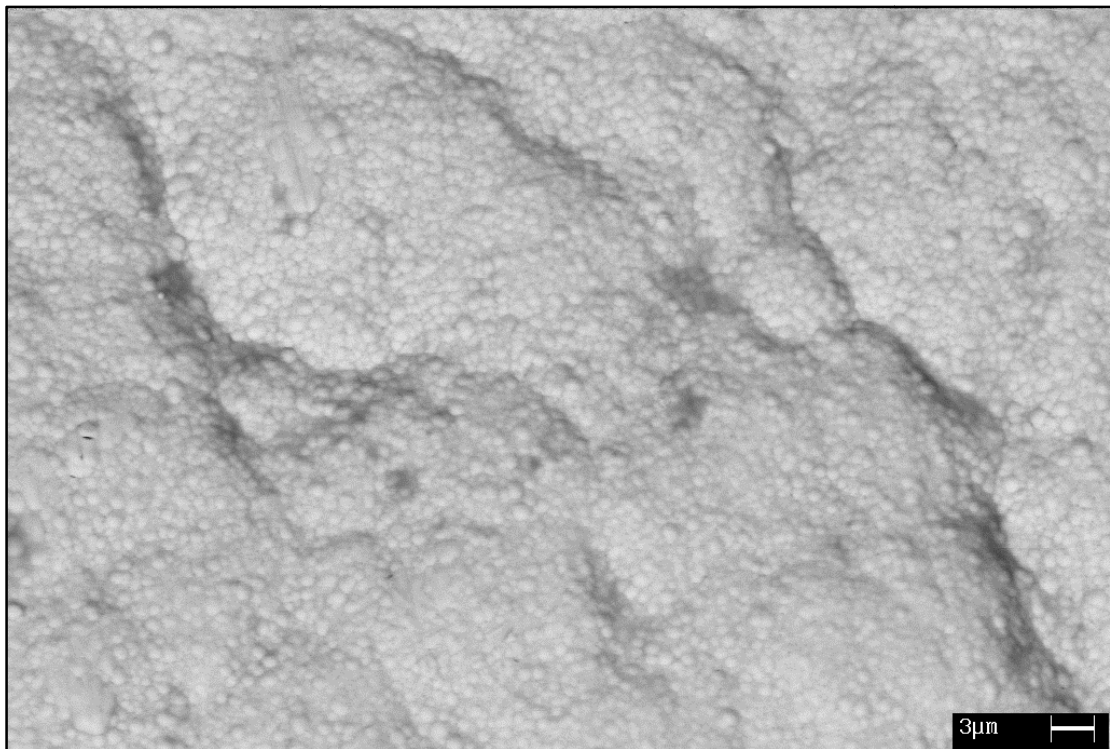


Figura 3.7 Immagine SEM del rivestimento d'oro del contatto



Figura 3.8 Immagine SEM del rivestimento di Nickel del contatto

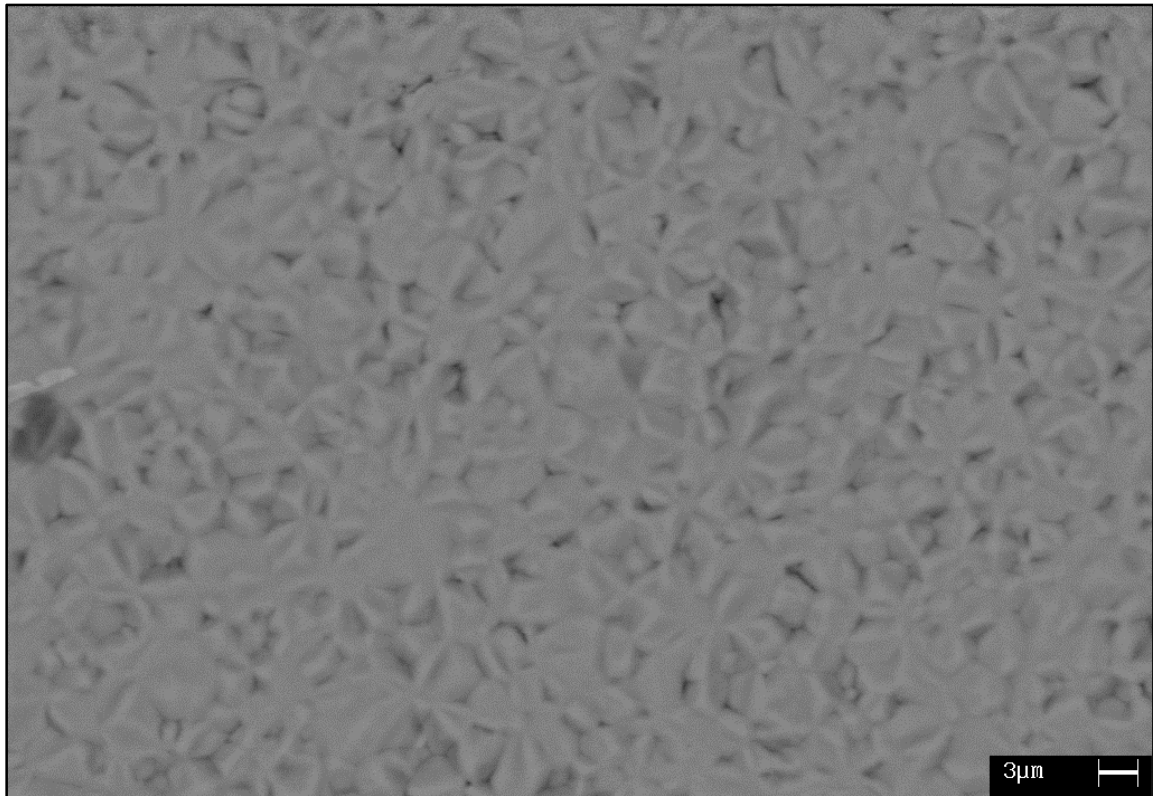


Figura 3.9 Immagine SEM dello stagno presente nel contatto

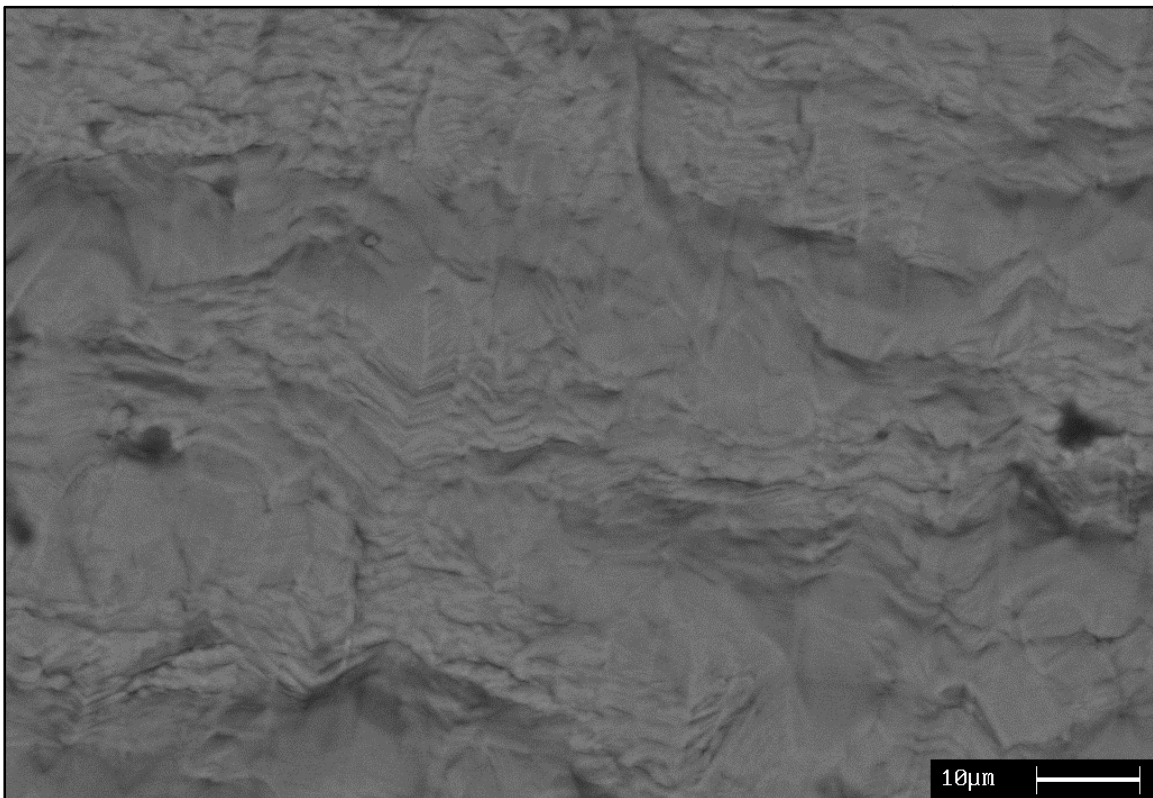


Figura 3.10 Immagine SEM della griglia in lega Cu-Ni-Zn.

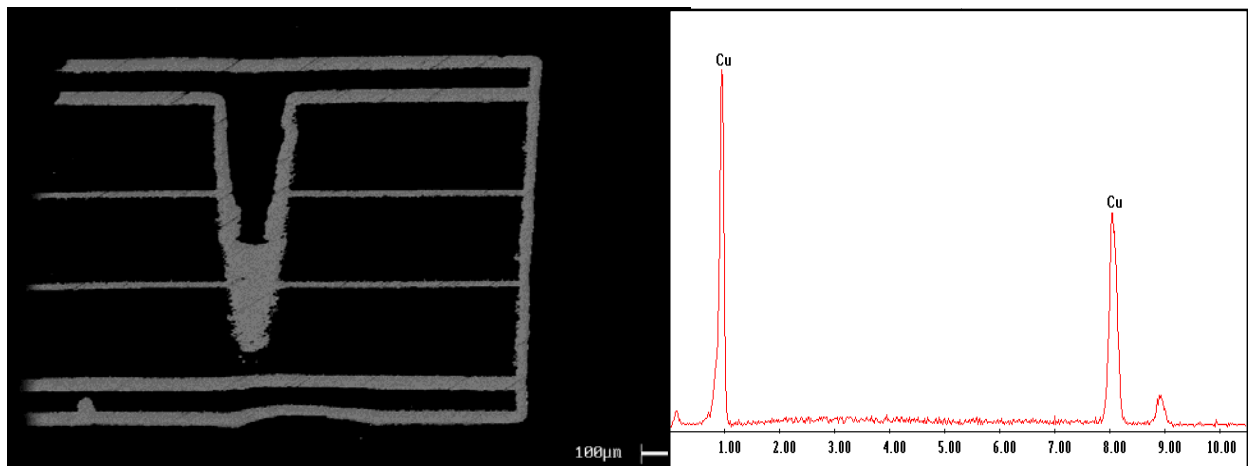


Figura 3.11 Immagine SEM-BSE di una sezione della scheda elettronica. All'interno della resina (non visibile) si riconoscono sottili lamine di rame. Sulla superficie esterna è presente il rivestimento d'oro e nickel (Figura 3.12).

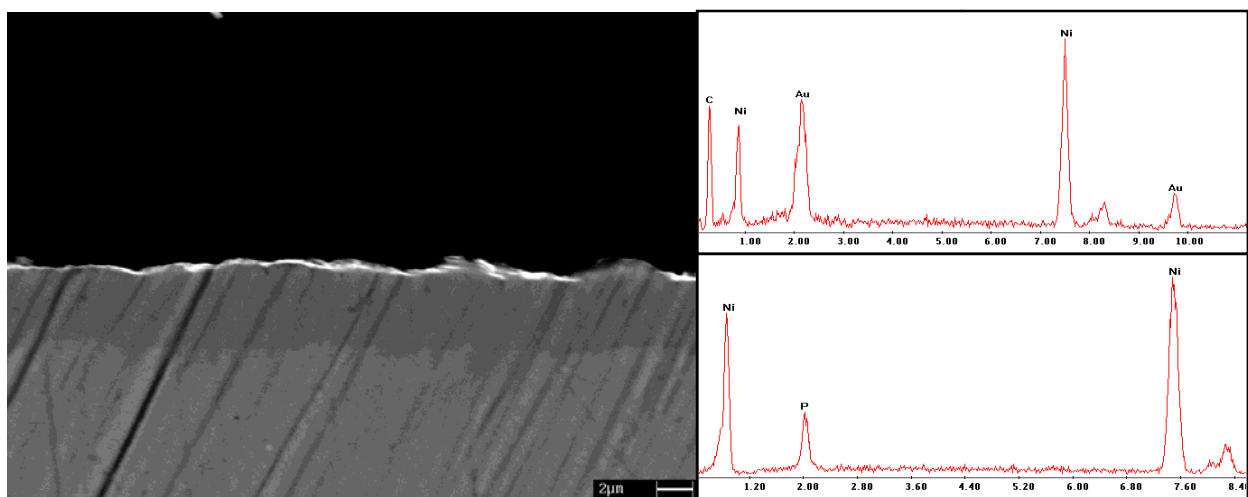


Figura 3.12 Immagine SEM-BSE del rivestimento della scheda elettronica. Si può notare la fascia scura e spessa in nichel, su cui è depositato lo strato sottile e chiaro d'oro. A destra gli spettri EDS nei due casi.

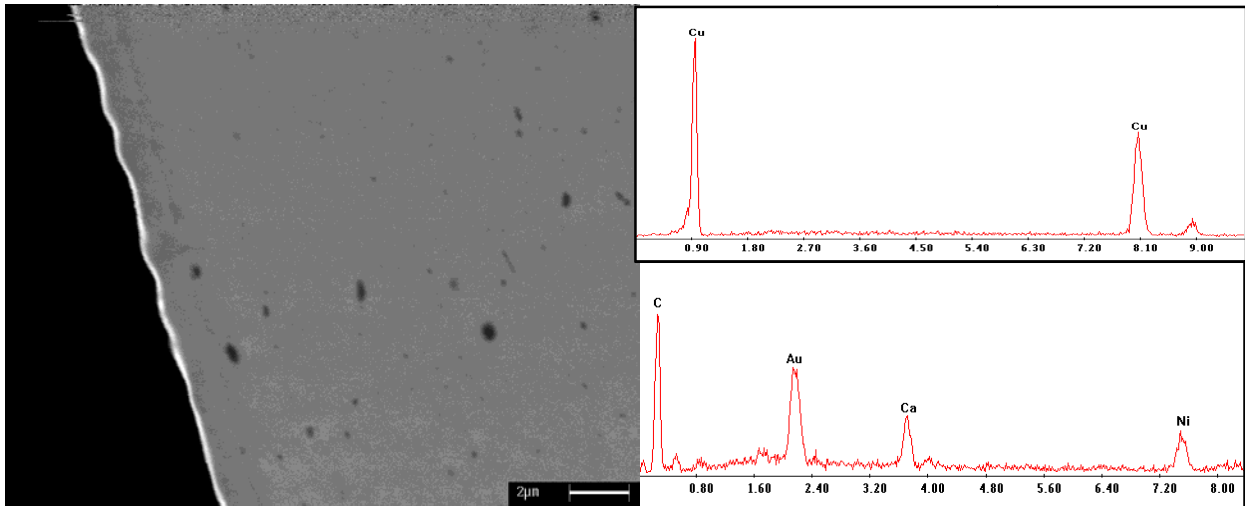


Figura 3.13 Immagine SEM-BSE della sezione di un contatto interno alla scheda. Anche in questo caso è presente il rivestimento d'oro sul substrato di nickel. Il materiale base del contatto è invece rame. A destra gli spettri EDS del materiale di base e della superficie (calcio e carbonio sono dovuti alla resina in cui il campione era inglobato).

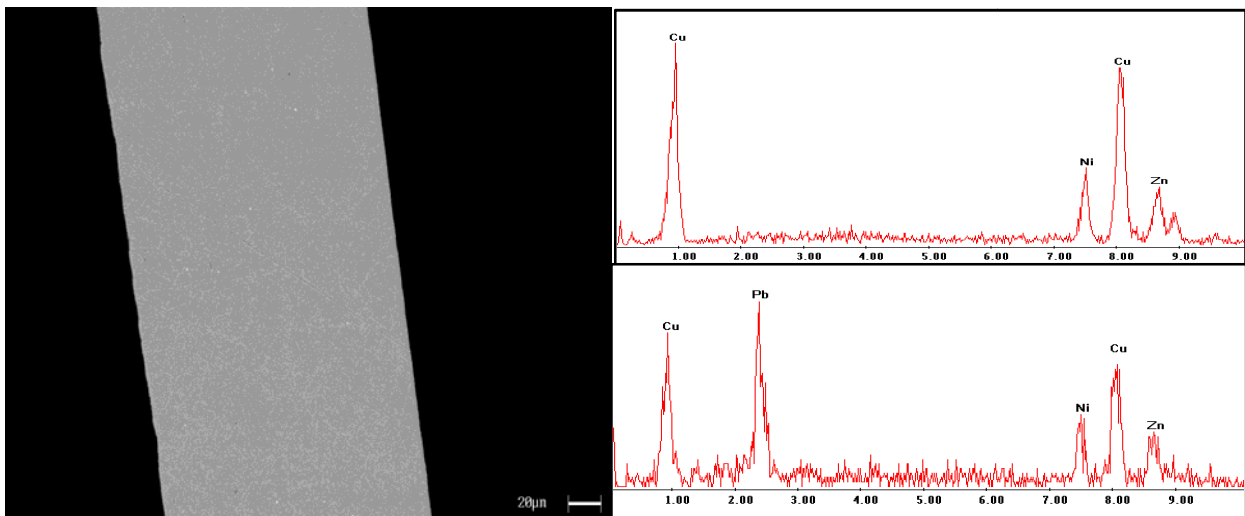


Figura 3.14 Immagine SEM-BSE della sezione della griglia protettiva della scheda elettronica. Essa è risultata costituita interamente da una lega Cu-Ni-Zn. All'interno si sono notate inclusioni di Piombo (puntini bianchi nell'immagine di sinistra). A sinistra gli spettri EDS della lega e delle inclusioni.

3.3 Analisi XRF

Elemento	Presenza	
Rame	51,25	%
Silicio	> 18,7025	%
Alluminio	13,5925	%
Nickel	3,8025	%
Bario	> 3,47648	%
Stagno	2,42808	%
Ferro	1,6062	%
Magnesio	1,39	%
Titanio	0,87745	%
Fosforo	> 0,6232	%
Manganese	0,39948	%
Piombo	0,34553	%
Oro	0,30425	%
Argento	0,27942	%
Zolfo	> 0,27743	%
Tungsteno	0,208	%
Zinco	0,14358	%
Stronzio	> 0,09201	%
Cromo	0,07875	%
Zirconio	0,04708	%
Antimonio	0,03007	%
Molibdeno	0,01547	%
Tallio	0,01418	%
Cobalto	0,0093	%
Vanadio	< 0,00873	%
Niobio	0,0082	%
Tantalio	> 0,00605	%
Arsenico	< 0,00463	%
Bismuto	< 0,00323	%
Indio	< 0,0003	%
Cadmio	< 0,00022	%
Hafnio	< 0,0002	%
Tellurio	< 0,00018	%
Platino	< 0,00001	%

Per ottenere la composizione della scheda elettronica del telefono cellulare, è stata effettuata la fluorescenza a raggi X sulle polveri ottenute dopo frantumazione. La frantumazione delle schede è stata condotta presso la F.A.R. di Reana di Roiale (UD), mediante un frantoio a mascelle 4x6 inch.

Il materiale proveniente dal frantoio è stato setacciato e diviso in due frazioni: una con dimensione inferiore ai 2 mm, e l'altra con dimensione compresa tra 2 e 4 mm.

Le parti di dimensioni maggiori ai 4 mm erano reintrodotte nel frantoio fino ad ottenere i prodotti suddetti.

Per ottenere dimensioni così sottili l'impostazione della macchina era la *close-eye-setting* (in cui le mascelle della macchina entrano in contatto fra loro).

Durante la macinazione è stato osservato che la parte centrale della scheda elettronica, a causa dell'elevato contenuto di rame, aveva un comportamento duttile, a differenza dei componenti stagnati che invece si rompevano fragilmente, finendo nelle polveri fini.

Poiché l'oro in questi ultimi componenti era poco o assente, questa può essere una causa per cui le polveri fini contenevano meno oro delle parti di scheda elettronica che invece finivano nelle polveri più grossolane.

Inoltre è stato notato che una parte dell'oro ha aderito alle pareti nel punto in cui le mascelle venivano a contatto.

Ciascuna delle due polveri a differente granulometria è stata divisa in sotto-parti e caratterizzata mediante XRF. Per ogni campione sono state effettuate un totale di tre misurazioni.

La media di tutte le misurazioni, che restituisce con buona approssimazione la composizione delle schede elettroniche, è riassunta nel Grafico 3.1.

Tabella 3.1 Composizioni ricavate alla fluorescenza X delle schede telefoniche macinate.

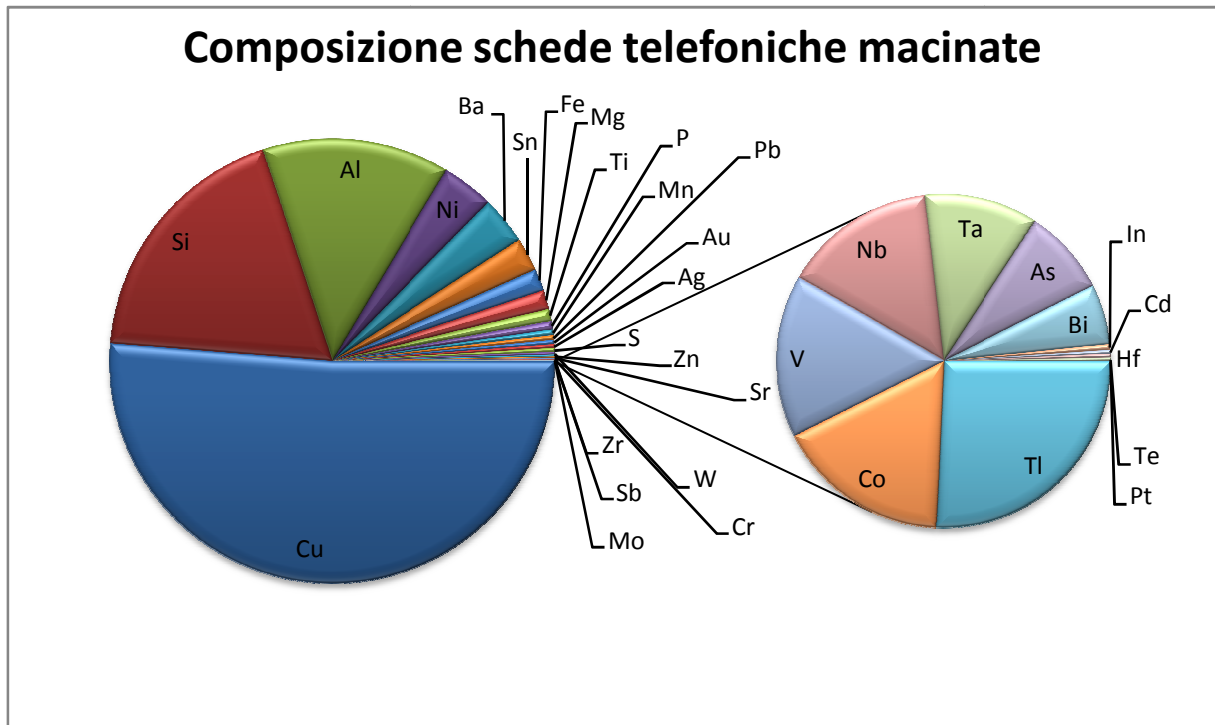


Grafico 3.1 Grafico con composizioni ricavate alla fluorescenza X delle schede telefoniche macinate.

Come è ben visibile dal grafico e dalla tabella, più di metà del peso della scheda è costituito da rame.

Molto presenti anche i metalli più comuni quali Stagno, Ferro, Nickel e Alluminio.

L'oro, di nostro interesse è presente per lo 0,3%, come si diceva, valore elevatissimo se confrontato con quelli dei minerali da cui è estratto. Anche l'argento è presente circa nella stessa quantità.

Capitolo 4

Il processo di recupero

4.1 Studio del pre-attacco acido

La polvere con dimensioni inferiori ai 2 mm sarà indicata di seguito come polvere FINE, mentre la parte con dimensioni comprese tra i 2 mm e i 4 mm con polvere GROSSA.

Inizialmente ciascuna delle due frazioni a differente granulometria è stata suddivisa in due parti di ugual peso (A e B da 3.69 g per la grossa, C e D di 2,45 g per la fine): una destinata all'attacco con acido cloridrico ed una con il nitrico.

Ciascuna delle due frazioni è quindi stata analizzata alla fluorescenza X, per caratterizzarne la composizione iniziale. Anche in questo caso si sono eseguite tre misurazioni e ne è stata fatta una media. Quindi le polveri sono state sottoposte ai due diversi attacchi acidi, per verificare quale dei due fosse più efficace.

Lo scopo del pre-attacco è quello di dissolvere la maggiore quantità dei metalli presenti nella polvere, non attaccando però l'oro.

4.1.1 Pre-attacco1 (polveri grosse)

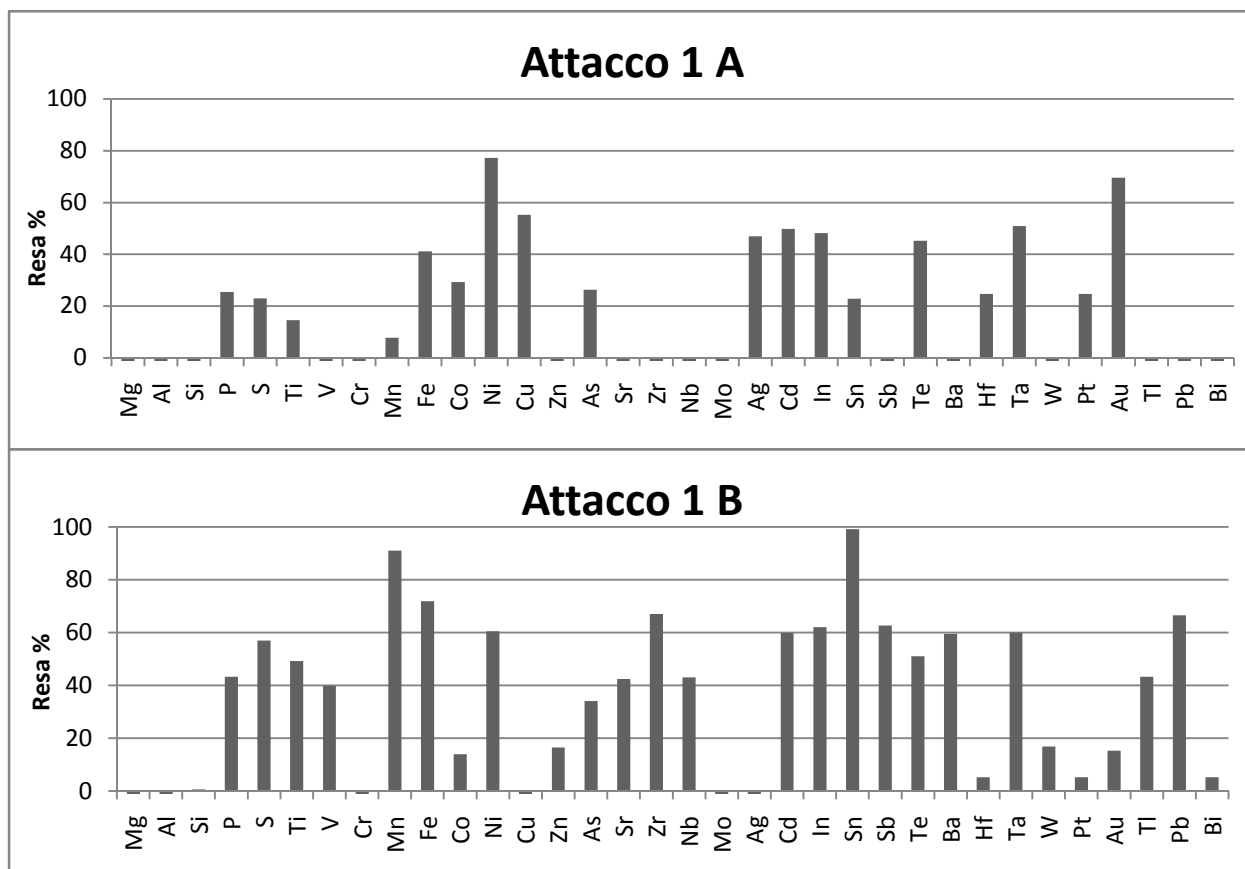
Per questo esperimento sono state utilizzate le due frazioni di polveri A e B, ovvero quelle con dimensioni comprese tra 2 e 4 mm.

L'acido nitrico ha il vantaggio di essere più efficace rispetto all'acido cloridrico, per di più non dovrebbe attaccare l'oro, tant'è che è utilizzato nel cosiddetto "test acido" appunto per verificare l'eventuale presenza di questo metallo, che non ne viene attaccato se non in piccolissima parte.

Di contro, rispetto all'acido cloridrico, presenta un maggior prezzo (85.43\$/ton il cloridrico e 215-225\$/ton il nitrico [m]), ed una maggior complessità d'impiego (tra cui l'abbattimento dei fumi).

Per i vantaggi di una maggiore gestibilità ed economicità, si è testato anche l'acido cloridrico, nella speranza che riuscisse a rimuovere gli altri metalli presenti.

Le polveri sono state quindi lasciate per due ore nella soluzione ottenuta miscelando 30 ml d'acqua distillata e 3 ml d'acido, riscaldata alla temperatura di 40°C e sotto agitazione media.



Grafici 4.1. Grafici con la resa ricavata alla fluorescenza X per il primo pre-attacco.

Dopodiché si sono eseguiti tre lavaggi con acqua distillata.

La soluzione al nitrico, che da subito è apparsa più efficace nella dissoluzione del rame (il liquido assumeva un colore blu), è stata anche filtrata su carta.

Quindi le polveri sono state analizzate mediante XRF per verificare l'effetto degli attacchi.

Si è così trovato che l'acido cloridrico non aveva rimosso essenzialmente né il rame né l'oro. Quanto all'acido nitrico, i residui più grossolani presentavano meno rame ma anche molto meno oro. La resa d'estrazione, calcolata con questi risultati, è illustrata nei due Grafici 4.1.

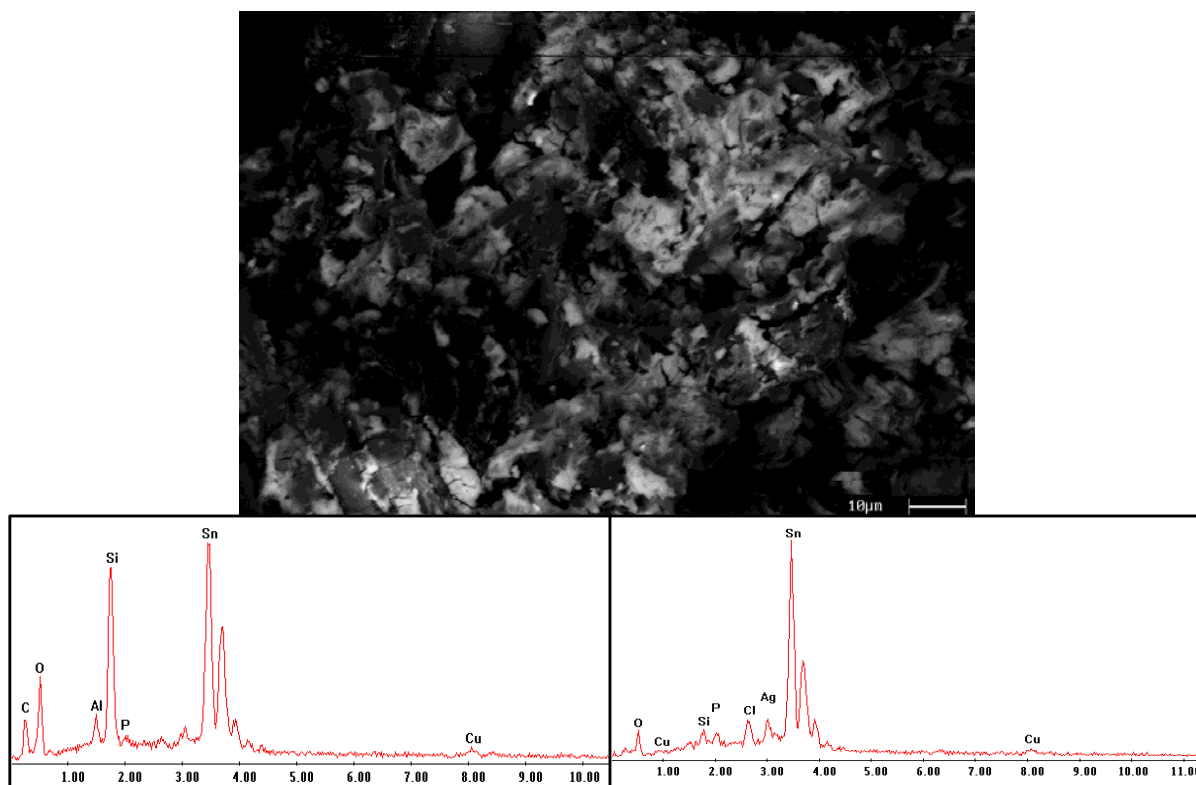


Figura 4.1. Immagine SEM-BSE della polvere fine residua del pre-attacco della polvere A. Dalla microanalisi notiamo che fra gli elementi essa è essenzialmente costituita da stagno e silicio (spettro a sx). A conferma dell'alta concentrazione d'argento rilevata con la fluorescenza, le zone bianche risultano ricche in questo elemento (spettro a dx).

Per terminare la caratterizzazione le soluzioni sono esaminate con l'analisi spettroscopica ICP (Tabella 4.1).

Dalle analisi nel complesso si è concluso che l'acido nitrico aveva ossidato e portato in soluzione una certa quantità di rame e che l'oro, non attaccato, si presentava sotto forma di polvere fine. Il fatto si spiega considerando che il rivestimento d'oro, come detto, è molto sottile e, una volta liberato dal substrato, si è polverizzato con l'agitazione del bagno.

4.1.2 Pre-attacco2 (polveri fini)

Rispetto al primo attacco è stata aumentata la quantità di soluzione e, nel caso dell'acido cloridrico, è stato aggiunto perossido d'idrogeno, quale agente ossidante.

In particolare, è stata utilizzata una soluzione di 60 ml d'acqua e 6 ml di HNO₃ (concentrazione 65%). L'altra ad una soluzione di 60 ml d'acqua, 6 ml d'HCl e 3 ml d'H₂O₂.

Le condizioni operative utilizzate sono state: polveri fini C e D pre-trattate nelle soluzioni sopra descritte, con agitazione media alla temperatura di 65°C (acido nitrico) e 75°C (acido cloridrico).

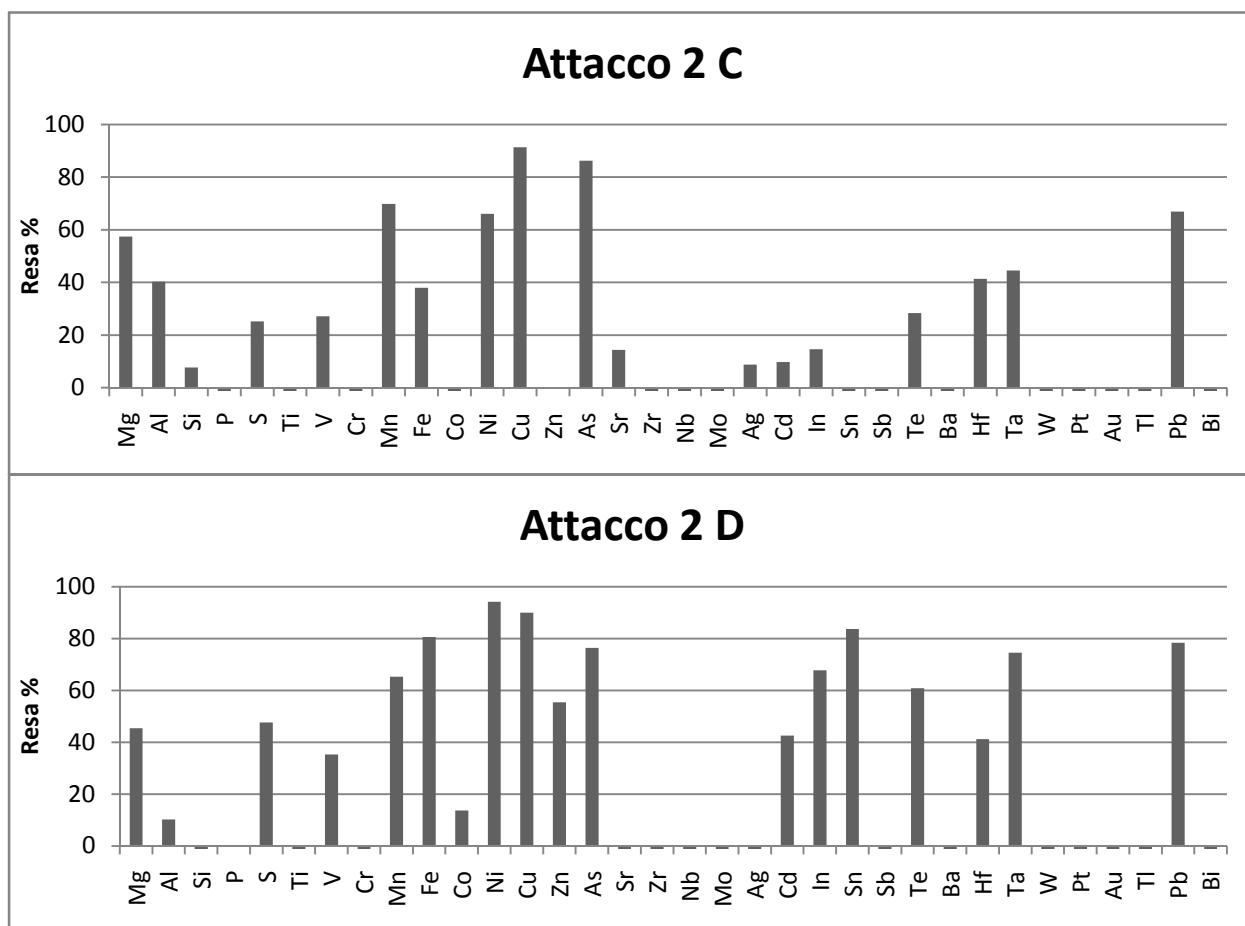
Il tempo d'attacco è stato di due ore.

Successivamente le due soluzioni sono state centrifugate a 2000 giri per 5 minuti.

Quindi sono stati effettuati due lavaggi, ciascuna volta sempre con centrifuga impostata come sopra, e le polveri sono state messe ad essiccare.

L'analisi XRF ha quindi restituito una composizione con un ottimo abbattimento del rame (anche se ancora migliorabile) ed un conseguente aumento della concentrazione d'oro.

Nei Grafici 4.2 sono riportate le rese per i vari elementi:



Grafici 4.2. Grafici con la resa ricavata dall'analisi XRF per il secondo pre-attacco.

4.1.3 Pre-attacco 3 (aumento diluizione)

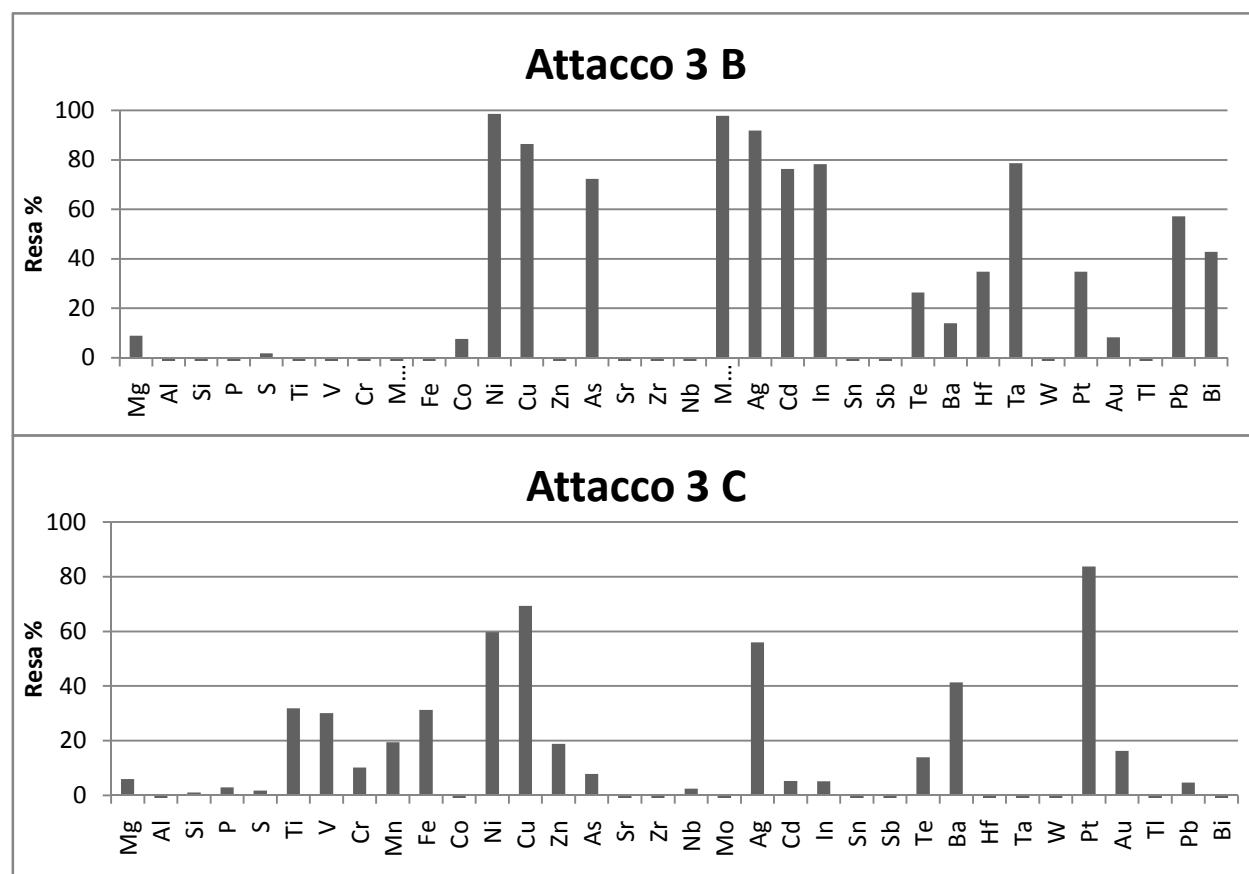
Per il terzo attacco si sono fatte reagire nuovamente le polveri degli esperimenti precedenti.

In particolare il residuo di polvere grossa attaccata con l'acido cloridrico (3,50 g), che non aveva subito eccessivi cambiamenti nella composizione, è stato fatto reagire con una soluzione contenente 100 ml d'acqua, 10 ml d'acido cloridrico e 5 ml di perossido d'idrogeno (soluzione al 30%).

La polvere fine invece, precedentemente attaccata con l'acido nitrico (1,43 g), è stata riattaccata con 20 ml d'acqua e 2 ml d'acido nitrico per abbatterne ulteriormente il contenuto in rame.

Entrambe le soluzioni sono state lasciate reagire due ore a 60°C con agitazione media.

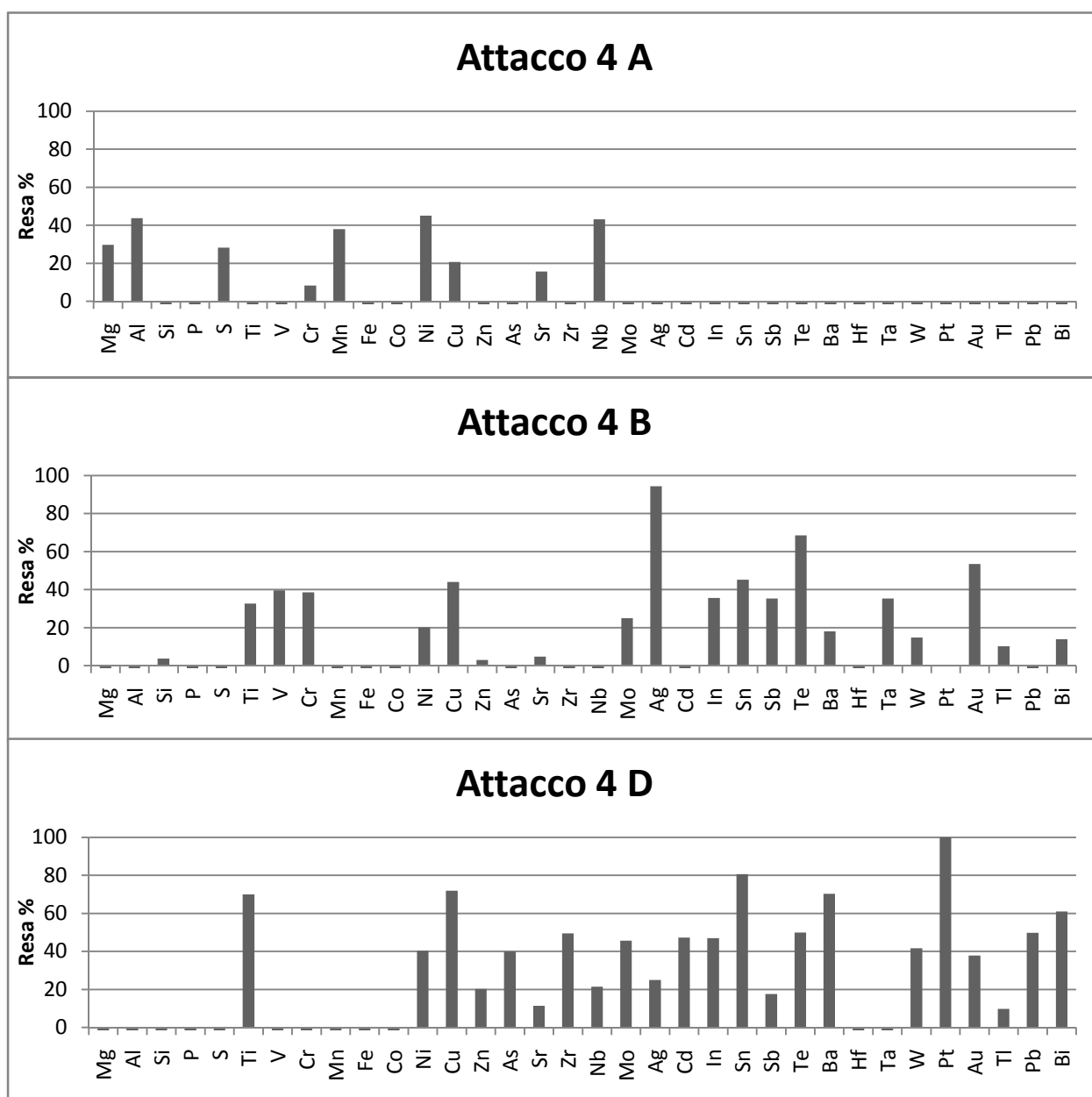
Quindi, separate dalla soluzione sono state lavate due volte e, una volta asciutte, caratterizzate con l'XRF. I risultati sono riportati nei Grafici 4.3.



Grafici 4.3. Grafici con la resa ricavata dall'analisi XRF per il secondo pre-attacco.

4.1.4 Pre-attacco 4 (aumento soluzione)

Sono stati effettuati altri tre attacchi alle polveri A, B e D, con lo scopo di abbassare il contenuto di rame al 2%, come fatto per la polvere C. Per ottenere ciò è stato aumentato il rapporto soluzione/polvere e, nel caso della polvere B, è stata incrementata anche la concentrazione di acido cloridrico e perossido. Le dosi impiegate per le tre soluzioni sono indicate nella Tabella 4.2. L'attacco è stato sempre condotto per due ore, ad una temperatura della soluzione di circa 60°C ed agitazione media (come in precedenza). L'effetto dell'attacco è illustrato nei grafici 4.4, dove sono riportate le rese ottenute dalle analisi XRF.



Grafici 4.4 Grafici con la resa ricavata dalle analisi XRF per il quarto pre-attacco.

4.1.5 Riepilogo dei risultati

Numero attacco	Polvere	Peso prima (% Cu - Au)	Soluzione				Analisi ICP ppb Au	Peso dopo (% Cu - Au)
			H ₂ O (ml)	HNO ₃ (ml)	HCl (ml)	H ₂ O ₂ (33%) (ml)		
1	Grossa A	3.69 g (59.8 - 0.5)	30	3	0	0	41.34 (100ml)	2.78 g + fini (35.6 - 0.2) + (9.8 - 1.4)
	Grossa B	3.69 g (59.5 - 0.3)	30	0	3	0	0 (100ml)	3.50 g (65.4 - 0.3)
2	Fine C	2.44 g (40.2 - 0.2)	60	6	0	0	0 (250ml)	1.43 g (5.9 - 0.9)
	Fine D	2.45 g (45.5 - 0.2)	60	0	6	3	0 (250ml)	1.44 g (7.7 - 0.8)
3	Grossa B	3.50 g (65.4 - 0.3)	100	0	10	5	813.2 (250ml)	2.28 g (13.7 - 0.4)
	Fine C	1.43 g (5.9 - 0.9)	20	2	0	0	0 (100ml)	1.28 g (2.0 - 0.8)
4	Grossa A	2.78 g (35.6 - 0.2)	150	15	0	0	0 (250ml)	2.68 g (28.2 - 0.8)
	Grossa B	2.28 g (13.7 - 0.4)	150	0	30	10	317.8 (200ml)	2 g (7.6 - 0.2)
	Fine D	1.44 g (7.7 - 0.8)	30	0	3	1.5	105.2 (100ml)	1.34 g (2.2 - 0.5)

Tabella 4.1 Attacchi eseguiti e loro effetto. Notiamo come con l'acido cloridrico e l'acqua ossigenata venga disciolto anche l'oro, mentre l'acido nitrico venga sciolto molto rame (es 2 C).

Dalla Tabella 4.1 è possibile osservare come, nella polvere fine, sia possibile abbattere il contenuto di rame in maniera molto maggiore rispetto alla polvere grossa.

Infatti, come visto al capitolo precedente, molto rame è presente all'interno della resina e, nel caso della polvere grossa, è difficilmente raggiungibile dalla soluzione acida.

Inoltre, è possibile osservare come, fra le soluzioni impiegate, l'acido nitrico risulti il più adatto: infatti la soluzione di acido cloridrico e perossido tende a portare in soluzione anche l'oro.

4.2 Studio sulla dissoluzione con tiourea

Per il recupero dell'oro, come anticipato, ci si è serviti di una soluzione acquosa contenente acido solforico e tiourea. Inizialmente gli esperimenti sono stati condotti sulle polveri provenienti dai pre-attacchi descritti in precedenza.

Le due polveri fini sono state miscelate e suddivise in due frazioni denominate γ e δ : una destinata all'attacco assistito da ultrasuoni e l'altra senza gli ultrasuoni, in modo tale da valutarne l'effetto. La stessa cosa è stata fatta per le polveri più grosse ottenendo le frazioni α e β .

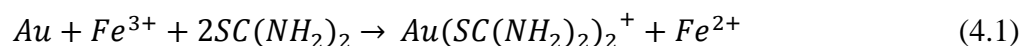
Innanzitutto, è stato necessario caratterizzare nuovamente le frazioni di polvere con XRF, ciò non solo per avere in seguito una stima di una resa, ma anche per calcolare la quantità di reagente da utilizzare nella soluzione di lisciviazione. In particolare, gli elementi di maggior interesse si potevano stimare, grazie a quest'analisi, nelle quantità in tabella 4.2.

Polvere	Peso (g)	Oro (mg)	Rame (mg)	Ferro (mg)	Argento (mg)
α (grossa)	2,30	16,12	422,43	14,44	7,06
β (grossa)	2,32	17,28	486,35	11,51	6,07
γ (fine)	1,30	8,21	53,51	22,84	9,96
δ (fine)	1,30	7,03	32,95	23,85	9,36

Tabella 4.2 Peso e stima della presenza dei metalli di maggior interesse nelle tre polveri sulla base delle percentuali rilevate dall'analisi XRF.

A questo punto, è stata calcolata la quantità di tiourea da utilizzare.

La reazione di dissoluzione dell'oro e dell'argento prevede la reazione seguente:



Noti dunque i pesi atomici di oro, argento e tiourea, la quantità di tiourea stechiometrica si può stimare con la formula:

$$M_{SC(NH_2)} = \frac{M_{Au}}{196,69} \times 2 \times 76,12 \quad (4.3)$$

$$M_{SC(NH_2)} = \frac{M_{Ag}}{107,87} \times 3 \times 76,12 \quad (4.4)$$

Il calcolo restituisce il valore di 27,5 mg per la polvere α , 26,3mg per β , 27,4mg per γ e 25,2 mg per δ .

In lavori precedenti viene riportata una concentrazione di tiourea di circa 10 g /Kg [5,7].

Per quanto riguarda la concentrazione dell'acido solforico, esso deve essere tale da portare il pH a 1,5, in condizioni operative. Considerando che parte d'acido reagirà con alcuni metalli presenti nelle polveri, è stato fissato inizialmente un valore di pH pari ad 1.

Per disciogliere l'oro in presenza di tiourea è necessaria la presenza di un ossidante. Inizialmente è stato verificato se il ferro presente nelle polveri, che è supposto reagire con l'acido per formare solfato ferrico, potesse svolgere il ruolo di ossidante.

$$M_{Fe} = \frac{M_{Au}}{196,69} \times 55,84 \quad (4.4)$$

$$M_{Fe} = \frac{M_{Ag}}{107,87} \times 55,84 \quad (4.5)$$

Dai calcoli stechiometrici, la quantità di ferro necessaria per le quattro polveri è di 8.23mg per α , 8.05mg per β , 7.49 mg per γ e 6.84mg per δ .

In tutte le polveri il ferro presente dovrebbe quindi essere sufficiente e si è pertanto iniziato l'attacco senza aggiunta di alcun agente ossidante.

4.2.1 Attacco 1 (polvere fine senza ossidante)

Il primo esperimento è stato condotto con la polvere γ , ovvero una delle frazioni più fini.

In accordo con ricerche precedenti, che usavano un valore della *pulp density* pari al 20%, si sarebbero dovuti utilizzare 28 mg di tiourea in 5 ml di soluzione [7]. Questo valore corrisponde ad una concentrazione di tiourea inferiore a 10 g/Kg, (circa 6 g/Kg).

In realtà, a causa delle piccole quantità in gioco e alla scarsa sensibilità della bilancia, si è optato per una soluzione di 60 mg di tiourea in 5 ml di soluzione (circa 12 g/Kg).

Il pH della soluzione è stato corretto con H₂SO₄ fino a portarlo al valore di 1.

L'attacco è stato inoltre assistito con ultrasuoni, all'80% di potenza per 15 minuti quindi, dopo 5 minuti di interruzione della sonicazione, si sono riapplicati gli ultrasuoni per altri 15 minuti.

Le polveri sono poi state lavate, centrifugate e caratterizzate con analisi XRF per valutare l'effetto di questo preliminare attacco.

Dalle analisi risulta che essenzialmente l'attacco non ha sortito effetto e la resa per i diversi elementi è illustrata nel grafico 4.5.

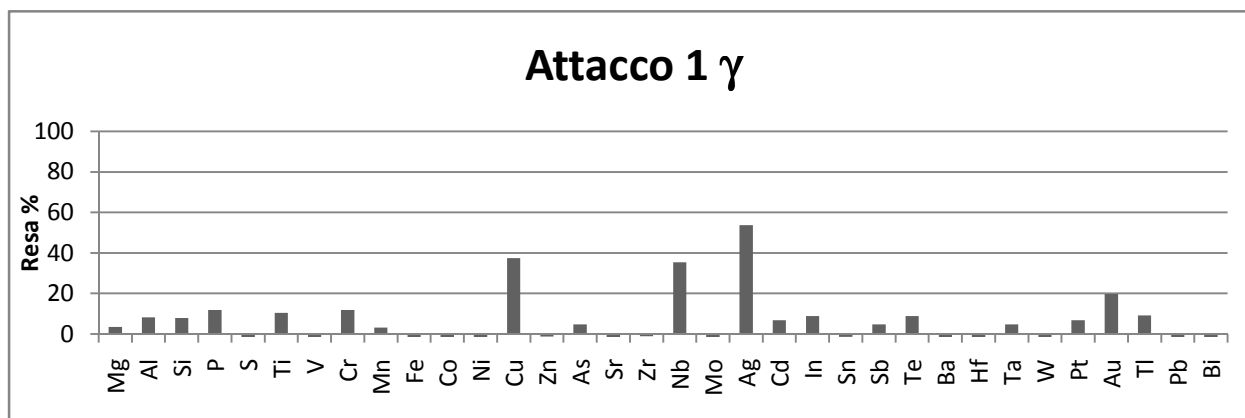


Grafico 4.5 Grafico con la resa ricavata dalle analisi XRF per il primo attacco.

4.2.2 Attacco 2 (polvere fine con perossido)

Considerato che senza agente ossidante l'oro non si era sciolto si è deciso di aggiungerne uno.

Dopo il primo test si quindi è riattaccata la stessa polvere con una soluzione uguale alla precedente ma addizionata di tre gocce d'acqua ossigenata.

La soluzione era quindi di 60 mg di tiourea in 5 ml di soluzione a pH 1 (ottenuto con acido solforico) e con tre gocce di acqua ossigenata.

Gli ultrasuoni, di potenza 80%, sono stati applicati in tre intervalli di 20 minuti con 5 minuti di pausa fra un intervallo e l'altro.

Si è sperato così, aggiungendo l'agente ossidante ed aumentando il tempo di sonicazione, di riuscire a sciogliere l'oro e l'argento.

La polvere, al solito, dopo due lavaggi è stata essiccata ed analizzata mediante XRF.

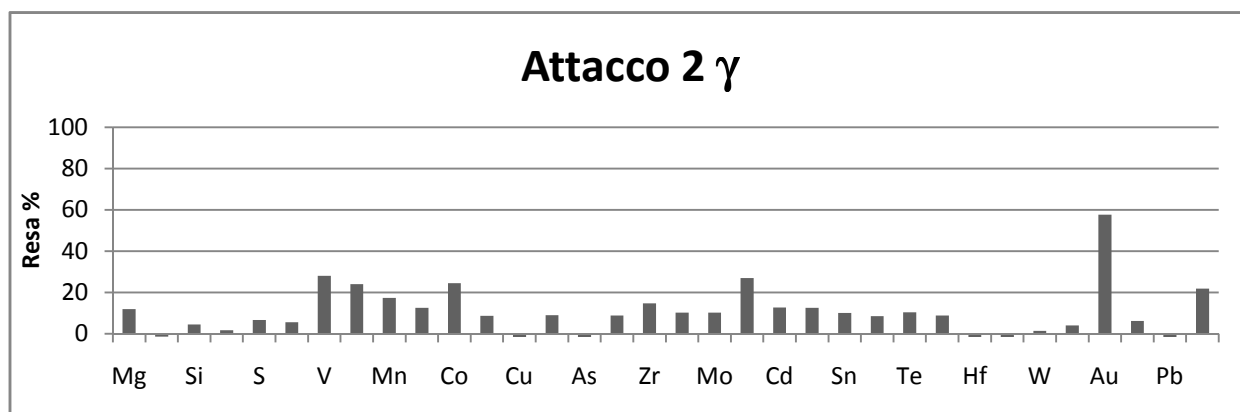


Grafico 4.6 Grafico con la resa ricavata dalle analisi XRF per il secondo attacco.

I risultati alla fluorescenza X hanno evidenziato che circa metà dell'oro presente era stato portato in soluzione.

4.2.3 Attacco 3 (polvere fine con perossido)

Con il terzo attacco è stata utilizzata ancora la polvere dell'attacco precedente (polvere γ).

La soluzione utilizzata è stata la medesima dell'attacco 2: 60 mg di tiourea in 5 ml di soluzione a pH 1 (ottenuto con quattro gocce di acido solforico).

Come agente ossidante sempre tre gocce d'acqua ossigenata.

Scopo di questo prova è stato quello di capire il motivo per cui l'estrazione dell'oro non era completa: l'oro poteva essere inglobato nelle polveri e non raggiungibile dai reagenti; la quantità dei reagenti poteva essere insufficiente; il rapporto soluzione/solido poteva essere troppo inadeguato.

Le polveri dopo due lavaggi sono state analizzate mediante XRF, rivelando che l'oro non era diminuito e solo un po' di rame era stato rimosso.

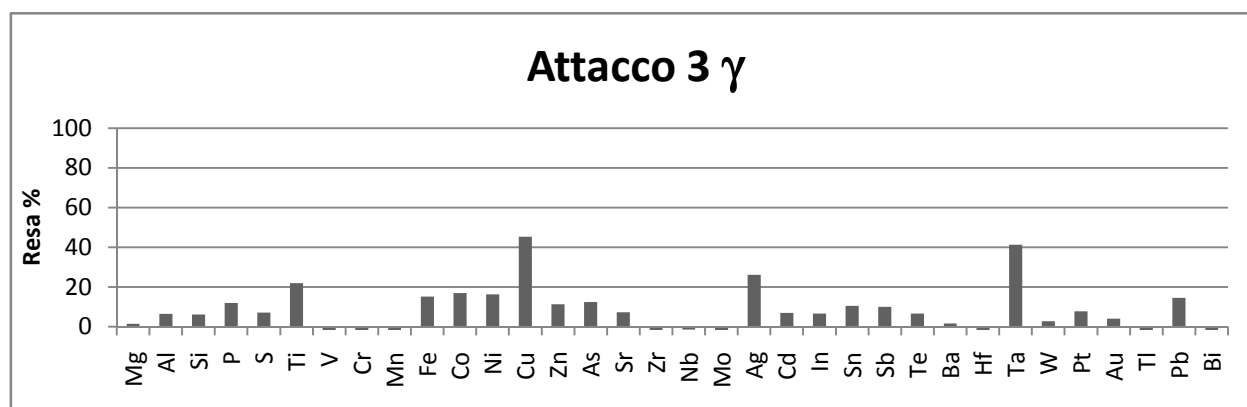


Grafico 4.7 Grafico con la resa ricavata dalle analisi XRF per il terzo attacco.

4.2.4 Attacco 4 (polvere fine con perossido)

L'attacco utilizzato in precedenza è stato ripetuto sulla stessa polvere.

L'analisi XRF come pure l'ICP della soluzione hanno mostrato che l'attacco è stato ancora piuttosto inefficace. Ciò ci ha fatto pensare che il problema non fosse la quantità di reagente bensì la bontà dell'acqua ossigenata come ossidante.

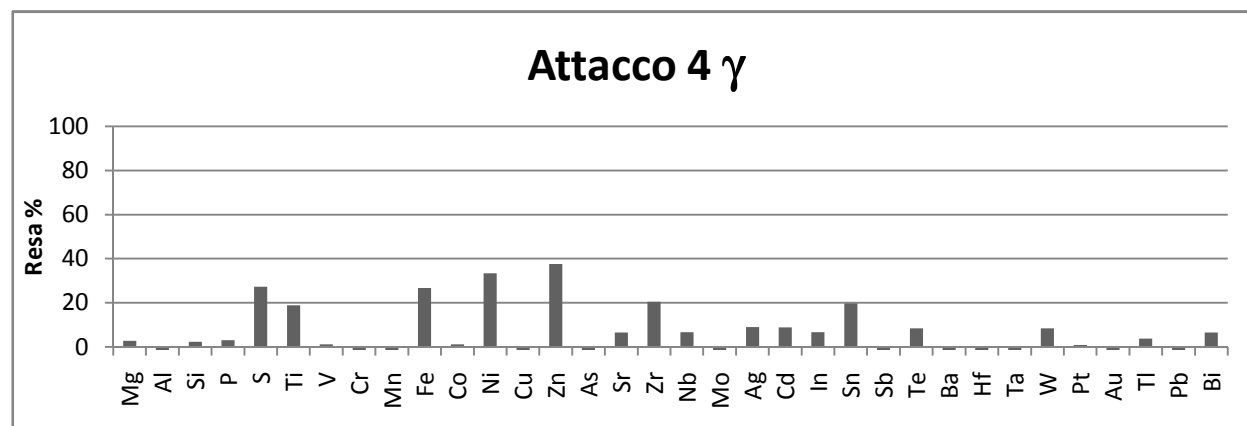
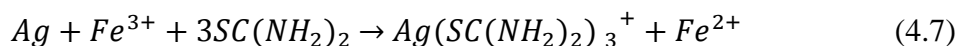


Grafico 4.8 Grafico con la resa ricavata dalle analisi XRF per il quarto attacco.

4.2.5 Attacco 5 (polvere fine con cloruro ferrico)

Per il quinto attacco è stata utilizzata la stessa polvere di primi quattro attacchi, ma si è cambiato l'agente ossidante, che dai primi attacchi condotti non è risultato sufficientemente efficace.

In letteratura difatti, non viene usata acqua ossigenata bensì lo ione Fe^{3+} , secondo le reazioni:



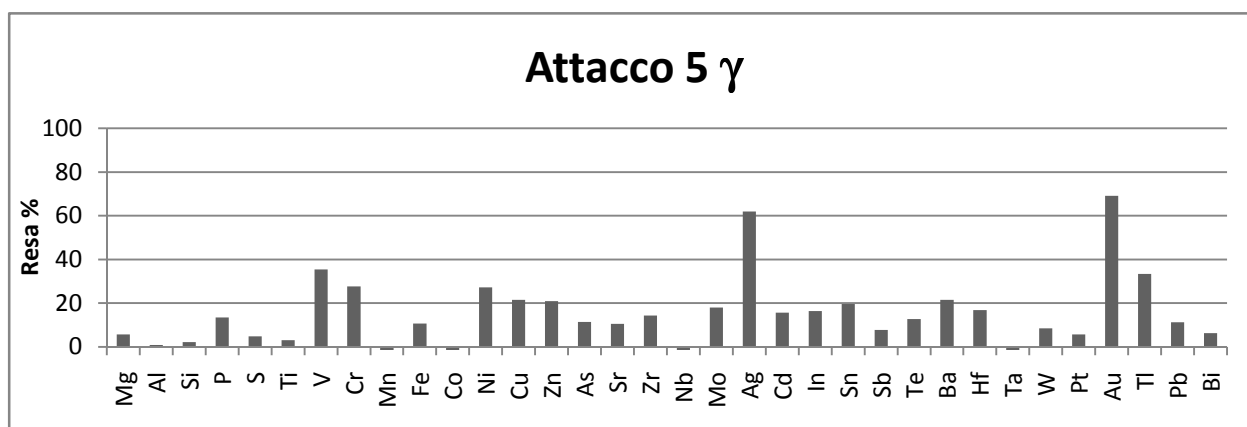
Per lisciviare la polvere γ è stato usato il cloruro ferrico (esaidrato). Dalle reazioni scritte sopra, si può stimare la quantità di cloruro ferrico esaidrato stechiometrico:

$$M_{Cl_3Fe \cdot 6H_2O} = \frac{M_{Au}}{196,69} \times 270,32 \quad (4.8)$$

$$M_{Cl_3Fe \cdot 6H_2O} = \frac{M_{Ag}}{107,87} \times 270,32 \quad (4.9)$$

La soluzione utilizzata era quindi di 5 ml d'acqua con 30 mg di tiourea e 60 mg di cloruro ferrico esaidrato ($Cl_3Fe \cdot 6H_2O$). Il pH era sempre pari ad 1 (tramite 4 gocce di H_2SO_4).

Dopo l'attacco la polvere essiccata è stata analizzata mediante XRF ed è risultato che la soluzione col cloruro ferrico è risultata efficace nel rimuovere l'oro presente.



Grafici 4.9. Grafici con la resa ricavata dalle analisi XRF per il quinto attacco.

4.2.6 Attacco 6 (polveri fini e grosse con cloruro ferrico)

Le due frazioni fini (γ e δ) già attaccate in precedenza, considerata l'efficacia dell'ossidante trovato, sono state lasciate un'ora in una soluzione di 10 ml d'acqua con 60 mg di tiourea e 120mg di cloruro ferrico. Il pH è stato portato ad 1 con 8 gocce d'acido solforico.

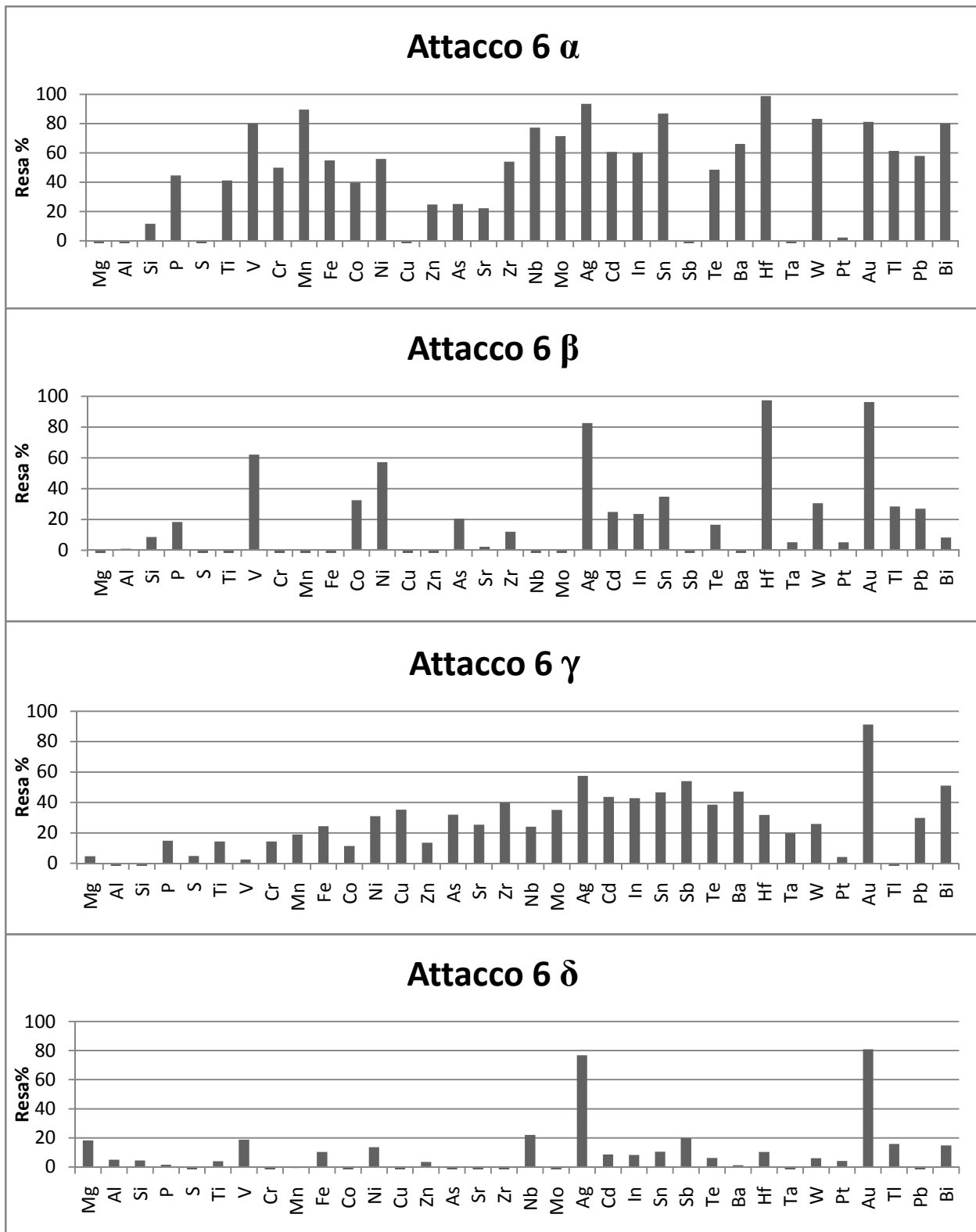
Le due frazioni di polvere più grosse (α e β), sono state invece attaccate con 20 ml di soluzione contenenti 120mg di Tiourea e 240 mg di cloruro ferrico.

Per valutare l'effetto degli ultrasuoni la polvere α è stata trattata normalmente per 35 minuti con agitazione media, mentre durante il trattamento della polvere β sono stati utilizzati gli ultrasuoni (due cicli di 15 minuti intervallati da 5 minuti di pausa).

L'analisi XRF ha evidenziato che gli ultrasuoni effettivamente aumentavano l'efficacia dell'attacco, permettendo di rimuovere l'oro dieci volte di più nella polvere β trattata con gli ultrasuoni, rispetto alla polvere α lisciviata in modo convenzionale.

Inoltre è risultato che tutto l'oro presente nella fase γ era stato portato in soluzione.

Per quanto riguarda la polvere δ , l'agente ossidante è stato in grado di ridurre il contenuto in oro, lasciando inalterato il contenuto di rame.



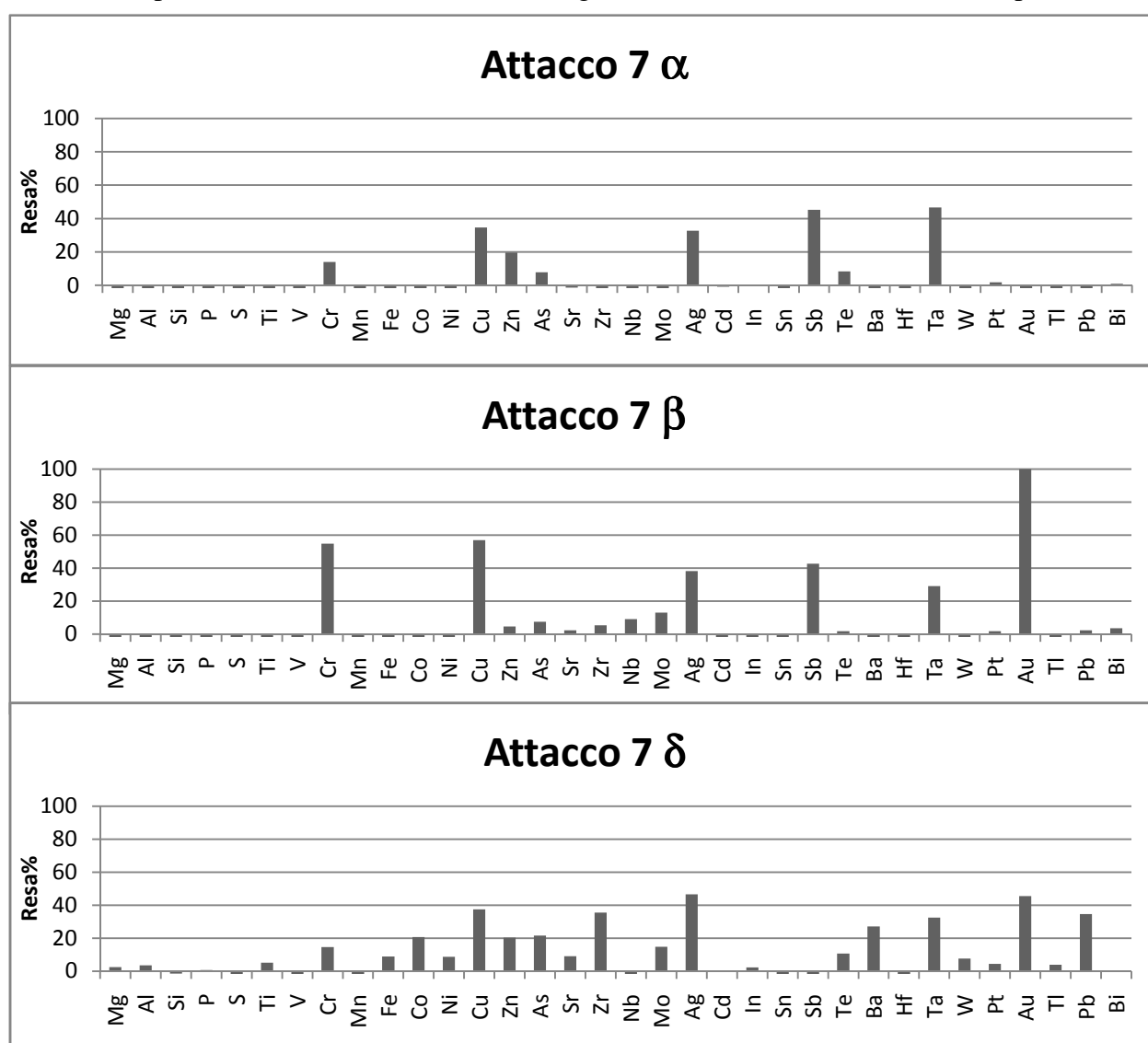
Grafici 4.11 Grafici con la resa ricavata dalle analisi XRF per il sesto attacco.

4.2.7 Attacco 7 (polveri fini e grosse con cloruro ferrico)

Con il settimo ed ultimo attacco si è cercato di rimuovere completamente l'oro nelle tre frazioni delle polveri ove era ancora presente (α , β e δ).

Le due frazioni più grosse sono state attaccate tramite 10 ml di soluzione con 60mg di tiourea e 120 mg di cloruro ferrico. La polvere α è stata trattata per 35 minuti ad agitazione media, mentre durante il trattamento della polvere β , come in precedenza, sono stati applicati gli ultrasuoni per due cicli di 15 minuti con una pausa da cinque minuti. La polvere fine δ invece è stata attaccata con 5 ml di soluzione, 30 mg di tiourea e 60 di cloruro ferrico per un'ora.

Si è trovato che la polvere α non ha pressoché risentito dell'attacco, mentre nella polvere β , trattata con gli ultrasuoni, l'oro presente è stato completamente rimosso, assieme a molto rame. Nella polvere δ infine, l'attacco è stato in grado di ridurre di circa il 50% l'oro presente.



Grafici 4.11 Grafici con la resa ricavata dalle analisi XRF per il sesto attacco.

4.2.8 Riepilogo dei risultati sulla dissoluzione con Tiourea

At.	Polvere	Peso (g) (%Cu- Au)	Soluzione (ml)						Analisi ICP ppb Au (µg)	Peso (g) (%Cu-Au)
			H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (goc.)	TU (ml)	H ₂ O ₂ (goc.)	FeCl ₃ (mg)	US		
1	Fine γ	1.30 (4.1 - 0.63)	5	2	60	0	0	X1	78.7 (98.35)	1.21 (2.8 - 0.54)
2	Fine γ	1.21 (2.8 - 0.54)	5	2	60	3	0	X1	119.3 (149.13)	1.16 (3.2 - 0.24)
3	Fine γ	1.16 (3.2 - 0.24)	5	2	60	3	0		90.61 (113.26)	1.07 (2.1 - 0.25)
4	Fine γ	1.07 (2.1 - 0.25)	5	2	60	3	0		11.36 (14.2)	1.06 (2.07-0.26)
5	Fine γ	1.06 (2.07- 0.26)	5	2	30	0	60		122.8 (153.5)	1.00 (1.7- 0.08)
	Fine δ	1.30 (2.53- 0.54)	10	4	60	6	0		20.57 (51.43)	1.20 (1.4 - 0.57)
6	Grossa α	2.30 (18.4 - 0.7)	20	8	120	0	240		23.67 (118.35)	2.25 (33.3-0.13)
	Grossa β	2.32 (21.0 - 0.7)	20	8	120	0	240	X1	30.20 (151)	2.20 (23.9 - 0.03)
	Fine γ	1.00 (1.7- 0.08)	10	4	60	0	120		26.25 (65.63)	0.96 (1.2 - 0.01)
	Fine δ	1.20 (1.4 - 0.57)	10	4	60	0	120		220.8 (552)	1.15 (2.7 - 0.11)
7	Grossa α	2.25 (33.3-0.13)	10	4	60	0	120		15.77 (39.43)	2.21 (22.2 - 0.22)
	Grossa β	2.20 (23.9-0.03)	10	4	60	0	120	X1	25.93 (64.83)	2.16 (10.5 - 0.00)
	Fine δ	1.15 (2.7 - 0.11)	5	2	30	0	60		32.46 (81.15)	1.10 (1.7 - 0.06)

Tabella 4.2 Riassunto degli attacchi eseguiti con tiourea e del loro effetto.

In Tabella 4.2 sono riportati i risultati delle analisi con XRF ed ICP (ppb in 0.2 ml diluiti a 50 ml ovvero 0.4%) degli attacchi eseguiti con la tiourea, dove nella colonna indicata US vi è la potenza degli ultrasuoni.

Da questo preliminare studio si può concludere che utilizzando la tiourea in una soluzione con acido solforico è necessario utilizzare un agente ossidante al fine di disciogliere l'oro.

Fra questi, l'acqua ossigenata infatti funziona ma non ha alte rese, probabilmente perché viene impiegata per disciogliere il rame. Lo ione Fe^{3+} è risultato effettivamente molto più efficace come agente ossidante.

Inoltre appare già evidente da queste prime prove un aumento significativo della resa nel recupero dell'oro nelle prove in cui sono stati utilizzati gli ultrasuoni. L'impiego contemporaneo di quest'ultimi assieme allo ione ferrico ha consentito infatti l'estrazione completa dell'oro.

Per concludere, abbiamo notato che dopo qualche giorno sulle pareti del contenitore si depositava spontaneamente una sostanza bianca che è risultata essere a base di zolfo e frutto della decomposizione della tiourea, mentre i metalli dissolti rimanevano nella fase liquida.

Capitolo 5

Effetto dei parametri

Durante questa fase del lavoro sono stati ottimizzati i parametri del processo della dissoluzione con tiourea, in particolare la potenza degli ultrasuoni, il tempo d'attacco, la concentrazione di tiourea. E' stata verificata anche l'efficacia oltre che del cloruro anche del solfato ferrico ed infine una differente forma del contenitore.

5.1 Parte prima

In precedenza era stato evidenziato come l'utilizzo degli ultrasuoni facilitasse il recupero dell'oro nelle polveri più grosse, e dunque si è voluto verificarne l'effetto anche sulle polveri fini.

Dalle schede inviate alla frantumazione sono stati ottenuti 35 g di polveri grosse con dimensioni comprese tra 2 e 4 mm e 19 g di polveri fini con dimensione inferiore a 2 mm. La parte fina delle polveri è stata suddivisa in quattro frazioni, il cui contenuto d'oro e rame, ricavato dalle analisi XRF, è riassunto in Tabella 5.1.

Polvere	Peso (g)	Oro (mg)	Rame (mg)	Ferro (mg)	Argento (mg)
F1 (fine)	4.70	3.03	1994.7	237.3	31.67
F2 (fine)	4.70	15.33	2252.1	160.35	21.90
F3 (fine)	4.70	7.20	1899.7	204.7	34.43
F4 (fine)	4.70	13.173	1673.7	355.2	39.87

Tabella 5.1 *Peso e stima della presenza dei metalli di maggior interesse nelle polveri sulla base delle percentuali rilevate dalle analisi XRF.*

5.1.1 Pre-attacco acido

Dai risultati degli esperimenti condotti in precedenza descritti nel capitolo 4, si è scelto di utilizzare l'acido nitrico per effettuare il pre-attacco.

La durata del trattamento è stata di due ore e tutte le polveri sono state pre-attaccate con acido nitrico eventualmente ripetendo il trattamento. Rispetto alle prove precedenti è stata aumentata la concentrazione dell'acido, il che ha permesso una maggiore estrazione del rame, lasciando inalterata la quantità di oro presente nelle polveri.

Il riassunto degli attacchi è riportato in Tabella 5.2.

Numero attacco	Polvere	Peso (% Cu - Au)	Soluzione		Analisi ICP (ppb Au)	Peso (% Cu - Au)
			H ₂ O (ml)	HNO ₃ (ml)		
1	Fine 1	4.70 g (47.9 - 0.33)	200	20	(250ml)	4.19 g (48.3-0.60)
2	Fine 2	2.09 (63.9 - 0.43)	100	10		1.05 (50.0 - 0.29)
	Fine 3	2.02 (61.4 - 0.52)	100	10		1.08 (46.2 - 0.38)
3	Fine 2'	1.05 (50.0 - 0.29)	5	5		0.56 (5.6 - 0.96)
	Fine 3'	1.08 (46.2 - 0.38)	14	14		0.82 (9.6 - 0.97)
4	Grossa	35.00 (60.6-0.30)	170	170	(500ml)	19.04 (12.0-1.08)
5	Fine 4	9.40 (41.4 - 0.11)	30	30		4.96 (1.7 - 0.97)

Tabella 5.2 Riassunto degli attacchi d'acido nitrico sulle prime polveri

5.1.2 Dissoluzione con Tiourea

Una volta eseguito il pre-attacco per abbattere il contenuto di rame delle schede si sono eseguiti alcuni esperimenti con le soluzioni acide di tiourea.

Essi sono elencati di seguito.

5.1.2.1 Polveri fini

Come prima cosa sono state attaccate le polveri più fini in modo da verificare l'effetto degli ultrasuoni. La composizione delle soluzioni di lisciviazione ed i risultati sono visibili in tabella 5.3 e 5.4. Dai dati si nota come gli ultrasuoni, forse a causa della ridotta potenza, non abbiano mostrato il loro effetto in maniera univoca. Esso però risulterà evidente nella seconda parte del capitolo.

N°	Polvere	Dimensione	Composizione della soluzione				US	Tempo d'attacco
			H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (gocce)	TU (mg)	FeCl ₃ *6H ₂ O (mg)		
1	C	Fine	15	6	90	180		T
	D	Fine	15	6	90	180	x1	T
2	C'	Fine	15	6	90	180		T
	D'	fine	15	6	90	180	X1	T
3	E	Fine	5	2	30	60		T
	F	Fine	5	2	30	60	X1	T
4	G	Fine	8	1	24	48		T
	H	fine	8	1	24	48	X1	T

Tabella 5.3 Composizione delle soluzioni di lisciviazione per le prime polveri fini.

Nome	Peso prima - Peso dopo (g)	% Cu prima	% Cu dopo	Resa XRF CU	ICP: ppm Cu	ICP: µg Cu	Residuo ppm Cu	Residuo µg Cu	Resa ICP Rame
		% Au prima	% Au dopo	Resa XRF Au	ICP: ppb Au	ICP: µg Au	Residuo ppb Au	Residuo µg Au	Resa ICP Oro
C	1.00 - 0.98	25.1	23.1	8%	400.7	6011	/	35891	9%
		0.60	0.61	0%	14708	221	/	976	10%
D	1.02 - 0.94	26.0	27.3	0%	142.5	2138	/	67748	3%
		0.41	0.55	0%	14296	214	/	1897	10%
C'	0.98 - 0.80	23.1	15.2	34%	91.40	1371	3452	34520	2%
		0.61	0.41	33%	11750	176	80006	800	9%
D'	0.94 - 0.93	27.3	19.5	29%	158.5	2378	6537	65370	4%
		0.55	0.49	11%	16870	253	164387	1644	13%
E	1.00 - 0.98	4.62	2.6	44%	91.22	456	679.2	6792	3%
		0.27	0.22	19%	27581	138	30755	308	31%
F	1.00 - 1.03	4.65	2.8	40%	156.6	783	1491	14910	5%
		0.29	0.17	42%	12825	64	33943	339	14%
G	2.43 - 2.31	1.6	1.2	25%	112.0	896	158.4	1584	28%
		0.95	0.48	50%	133716	669	208631	2086	24%
H	2.43 - 2.49	1.8	0.9	50%	183.2	1466	169.2	1692	46%
		1.00	0.39	61%	154243	771	191026	1910	28%

Tabella 5.4 Risultati della lisciviazione sulle prime polveri fini.

5.1.2.2 Polveri grosse

Le polveri grosse derivanti dall'attacco in acido nitrico, divise in sei frazioni di uguale peso e composizione simile (ottenuta dall'analisi XRF), sono state impiegate per verificare l'effetto degli ultrasuoni su differenti concentrazioni di Tiourea.

Per fissare la quantità iniziale di tiourea da impiegare ci si è basati sui risultati del capitolo precedente e sulla quantità di oro presente nelle polveri, trascurando il fatto che, in realtà, parte della tiourea venga consumata anche per la rimozione del rame e dell'argento.

Nei primi attacchi effettuati, per avere una discreta rimozione dell'oro, era stato necessario un rapporto ponderale tiourea su oro maggiore di 10. Durante la prima prova, considerato il minor contenuto di rame, si è deciso di lavorare con un rapporto tiourea/oro pari a 10.

Le polveri attaccate, I ed L, si stimava possedessero rispettivamente 33mg e 29 mg di questo elemento per cui la prima soluzione è stata di 50 ml di H₂O, 20 gocce d'acido, 300mg di TU e 600 mg di cloruro ferrico.

In seguito è stato utilizzato, per le polveri M ed N, un rapporto tiourea/oro pari a 20 invece che 10. Di conseguenza, per queste due polveri, con un contenuto stimato d'oro di 28 mg e 34mg rispettivamente, la soluzione è stata di 50 ml di H₂O, 20 gocce d'acido, 600 mg di TU e 600 mg di cloruro ferrico.

Infine, le ultime due frazioni, O e P, sono state impiegate per verificare l'effetto di una concentrazione dimezzata di tiourea. Il rapporto tiourea/oro in questo caso era quindi pari a 5.

Dunque, servendoci del metodo precedente e stimati 39mg d'oro per O e 40mg per P, sono stati aggiunti 67 ml di H₂O, 200 mg di tiourea e 800 mg di cloruro ferrico.

In tabella 5.5 e 5.6 sono riassunti gli attacchi eseguiti ed i relativi effetti. Per l'ICP si sono misurate le ppb in 0.5 ml precedentemente diluiti a 50 ml ovvero dell'1%.

In conclusione, come visibile anche dal Grafico 5.1 non sembra conveniente aumentare la concentrazione di tiourea bensì, eventualmente, ridurla. Notiamo anche che l'effetto degli ultrasuoni, a causa della bassa potenza (x1), è trascurabile: aumenta però l'estrazione del rame.

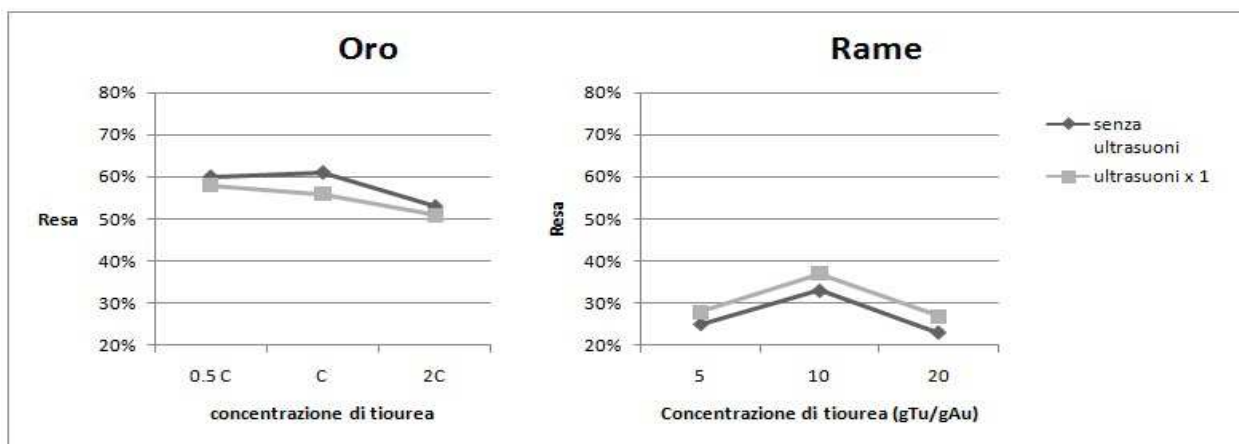


Grafico 5.1 Effetto della concentrazione di tiourea sulla resa d'estrazione.

N°	Polvere	Dimensi one	Composizione della soluzione				US	Tempo d'attacco
			H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (gocce)	TU (mg)	FeCl ₃ *6H ₂ O (mg)		
1	I	Grossa	50	20	300	600		T
	L	Grossa	50	20	300	600	X1	T
2	M	Grossa	50	20	600	600		T
	N	Grossa	50	20	600	600	X1	T
3	O	Grossa	67	27	200	800		T
	P	Grossa	67	27	200	800	X1	T

Tabella 5.5 Riassunto delle lisciviazioni con tiourea sulle prime polveri grosse.

Nome	Peso prima - Peso dopo (g)	% Cu prima	% Cu dopo	Resa XRF CU	ICP: ppm Cu	ICP: µg Cu	Residuo ppm Cu	Residu o µg Cu	Resa ICP Rame
		% Au prima	% Au dopo	Resa XRF Au	ICP: ppb Au	µg Au	Residuo ppb Au	µg Au	Resa ICP oro
I	3.17 - 3.02	10.4	9.7	8%	214.8	10740	1818	18180	33%
		1.05	0.38	64%	20704	1035	64365	644	61%
L	3.17 - 3.06	11.2	4.2	63%	176.9	11852	1214	12140	37%
		0.92	0.36	61%	18726	936	43198	432	56%
M	3.17 - 3.09	11.5	16.1	0%	148.0	7400	2494	24940	23%
		0.89	0.38	58%	17763	888	26422	264	53%
N	3.17 - 3.12	14.4	5.4	62%	173.2	8660	2359	23590	27%
		1.08	0.18	84%	17062	853	18887	189	51%
O	3.17 - 3.08	10.9	5.4	50%	122.9	8234	2236	22360	25%
		1.23	0.26	79%	15132	1014	55666	557	60%
P	3.17 - 3.11	13.3	4.8	64%	135.4	9072	1247	12470	28%
		1.28	0.22	83%	14464	969	33577	336	58%

Tabella 5.6 Risultati delle lisciviazioni sulle prime polveri grosse.

5.2 Parte seconda

La frantumazione di 14 schede telefoniche ha prodotto 159 g di polvere. Da questa sono stati ricavati 77,6 g di polvere grossa (di dimensione di 2÷4 mm) e 75,5 g di polvere fine (di dimensione inferiore ai 2 mm): 2,7 grammi sono andati persi nel processo di macinazione.

5.2.1 Pre-attacco acido

Innanzitutto le polveri, dopo essere state caratterizzate alla fluorescenza X, sono state attaccate con acido nitrico.

In seguito agli studi al §8.2.3, la concentrazione d'acido è stata fissata ad 8 ml d'acido per grammo di rame presente nelle polveri.

Il rapporto acqua/acido è stato fissato inizialmente pari ad 1 per le polveri fini: sono stati quindi usati 180 ml d'acido e 180 ml d'acqua.

Per le polveri grosse si è invece deciso, per agevolare le operazioni di lavaggio, nonché diminuire il riscaldamento della soluzione, d'aumentare ulteriormente la diluizione dell'acido con un rapporto acqua/acido pari a 2.

Il secondo attacco è stato quindi di 680 ml d'acqua e 340 ml d'acido nitrico al 65%.

Per quanto riguarda i lavaggi infatti, durante i primi accadeva che le polveri fini continuassero a tingere la soluzione d'azzurro: segno tipico della presenza di nitrato rameico.

Il fatto si spiega con l'elevata concentrazione di nitrato rameico nella soluzione residua e si è pensato di ovviarvi, appunto, aumentando la diluizione della soluzione d'attacco.

Gli attacchi, al solito, sono durati due ore e la temperatura iniziale era di 25°C, anche se, in seguito all'esotermicità della reazione, essa alla fine risultava sensibilmente maggiore. Al termine degli attacchi le polveri sono state lavate, centrifugate ed essiccate. I risultati sono visibili sempre in Tabella 5.7, ove è possibile osservare l'elevata riduzione del rame presente pari a circa il 90%. Le polveri fini (74.51 g) sono quindi state divise in 14 frazioni, ciascuna di peso 3.18 g, destinate al successivo trattamento con la tiourea. Anche dalle polveri grosse si sono ricavate sei frazioni di 3.18 g.

Nome	Peso prima - Peso dopo (g)	% Cu	% Cu	Resa XRF	ICP:	ICP:	Residuo	Resa ICP
		prima	dopo	Cu	ppm Cu	µg Cu	µg Cu	Rame
		% Au	% Au	Resa XRF	ICP:	ICP:	Residuo	Resa ICP
		prima	dopo	Au	ppb Au	µg Au	µg Au	Oro
FINI	74.51- 44.65	29.9	3.9	92%	9536	3432960	594790	85%
		0.36	0.89	0%	<943.8	<340	78246	0%
GROSSE	77.70 - 43.75	54.3	15	84%	10032	10232640	1136399	90%
		0.27	1.2	0%	<943,8	<963	22233	0%

Tabella 5.7 Riassunto dell'attacco d'acido nitrico sulle seconde polveri fini.

5.2.2 Dissoluzione con tiourea

5.2.2.1 Polveri fini

Come stabilito in precedenza, il rapporto TU/Au è stato fissato pari a 10.

Per le prime due polveri, AA e AB, stimata quindi una quantità di oro 27-28.62 mg, sono stati impiegati 300 mg di tiourea in 50 ml d'acqua con 600 mg di cloruro ferrico.

Il pH è stato portato ad 1 aggiungendo 20 gocce d'acido solforico. La prova è stata condotta utilizzando gli ultrasuoni. In particolare sono state eseguite due serie da 15' di sonicazione a potenza 1, intervallate da 5 minuti di pausa per la polvere AB mentre AA è stata attaccata senza ultrasuoni e con semplice agitazione.

Si è ripetuto in seguito l'attacco precedente sulle polveri AC e AD. Questa volta il tempo d'attacco è stato raddoppiato: il campione AD è stato altresì sonicato in quattro serie da 15 minuti intervallate da pause di 5 minuti.

Analogamente a quanto già fatto quindi, le polveri AE e AF sono state attaccate con quattro volte il tempo impiegato usualmente ovvero la AF ha subito otto sonicazioni di 15 minuti, intervallate da cinque minuti di pausa.

A questo punto, poiché negli esperimenti precedenti la potenza degli ultrasuoni utilizzata era esigua, si sono ripetuti i test per i tre diversi tempi sulle polveri AG, AH ed AI utilizzando la potenza 6.

In seguito si è voluto verificare l'efficacia del solfato ferrico a sostituzione del cloruro ferrico.

Ci si attende che i risultati siano analoghi, essendo di fatto il solo ione Fe^{3+} che prende parte alla reazione. Il solfato ferrico a disposizione era idrato con grado d'idratazione incognito.

Nel capitolo 9.1, noto che il peso anidro è di 399.88 g/mol, è stato ipotizzato che fosse monoidrato con peso molecolare di 417.90 g/mol. In quel caso, tuttavia, si era interessati solamente ad uno studio qualitativo.

In questo caso il solfato ferrico è stato invece scaldato in forno a 120°C per 60 min per disidratarlo. Dopodiché è stato impiegato per i calcoli stechiometrici il peso molecolare del solfato ferrico anidro, uguale a 399.88uma.

Si è quindi sostituito ai 600mg di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ il corrispondente $600 * \frac{399.88}{270.32} = 888mg$ di solfato ferrico per il trattamento delle polveri AL e AM.

Sono quindi state attaccate le polveri AN ed AO per valutare l'effetto degli ultrasuoni su di un tempo otto volte maggiore: quindi AO è stata sonicata in 16 serie di 15minuti intervallate fra loro da 5 minuti di pausa.

Poiché si era notato che la soluzione si scaldava molto negli esperimenti precedenti, e poiché la tiourea si degrada ad alte temperature, la sonicazione questa volta è avvenuta in un bagno termostato a 25°C.

A fine sonicazione la temperatura della soluzione era compresa fra 30 e 40°C.

E' stato condotto un ultimo esperimento sulle polveri più fini: è stato eseguito sull'ultima frazione AP un attacco di otto volte il tempo di sonicazione standard (con potenza 6) ma in un contenitore a forma conoidale che accentuasse l'effetto degli ultrasuoni.

Infatti, in precedenza, a causa della forma cilindrica del becher, si sospettava che le polveri venissero investite solo parzialmente dagli ultrasuoni, nonostante un'azione di rimescolamento da parte di quest'ultimi.

In questo caso, esse, tendevano invece a ricadere per gravità sul fondo del contenitore, in prossimità del sonoelettrodo. La polvere è stata sonicata come in precedenza con 16 serie di 15 minuti. Anche in questo caso il bagno è stato termostato a 25°C.

Nelle Tabelle 5.9 e 5.10 sono riassunti gli attacchi eseguiti ed i relativi effetti. Per l'ICP si sono misurate al solito le ppb in 0.5 ml precedentemente diluiti a 50 ml ovvero dell'1%.

Inoltre, per stimare una resa d'estrazione, si è confrontata la quantità d'oro estratto con quella rimanente. Perciò le polveri provenienti dall'attacco sono state digerite con acqua regia per completare l'estrazione. Infatti l'acqua regia è una miscela nitroclorica (rapporto volumetrico 3:1) anticamente nota per la dissoluzione dell'oro, da cui infatti prende il nome.

Ad ogni modo l'acqua regia non estraeva completamente l'oro.

Poiché però vi è ragione di ritenere che le polveri in partenza contenessero tutte lo stesso tenore di quest'elemento, la resa è stata quindi fatta rispetto alla polvere da cui se ne estraeva la massima quantità nei due attacchi.

Anche le rese nei capitoli successivi saranno sempre ricavate in questo modo.

Le polveri fini, dopo i lavaggi, l'essiccazione e le tre misurazioni alla fluorescenza raggi X atte a caratterizzarle, sono state dunque digerite con una soluzione d'acqua regia costituita da 2,5 ml d'acido nitrico e 7,5 ml d'acido cloridrico per un'ora. Quindi le soluzioni ottenute, con diluizione 1% , sono state analizzate all'ICP ed è stata stimata la resa.

Grazie ad i dati così ottenuti si è potuto valutare l'effetto dei diversi parametri, in seguito descritti.

- **Tempo d'attacco**

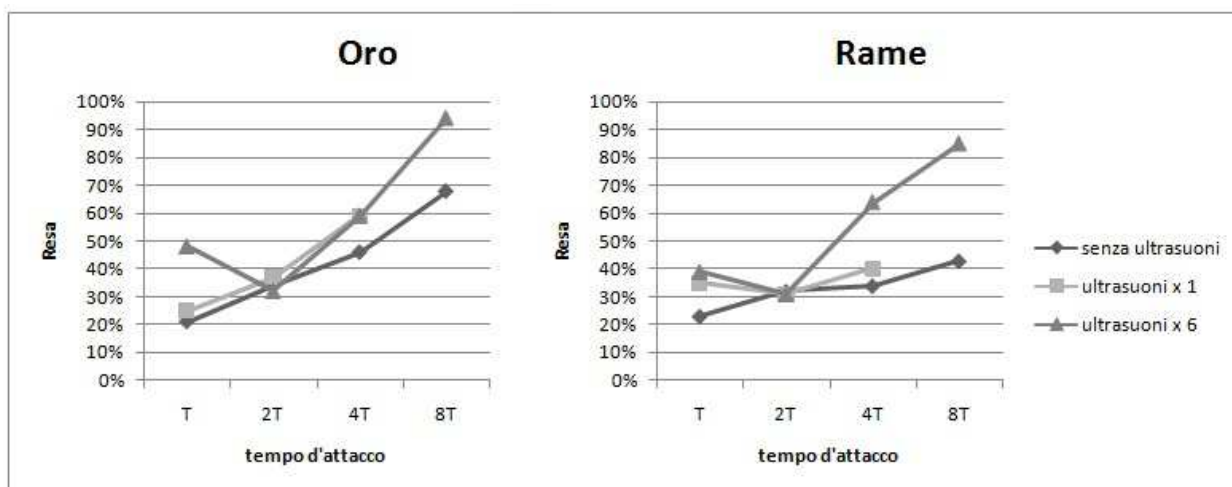


Grafico 5.2 Effetto del tempo d'attacco sulla resa d'estrazione.

Il tempo d'attacco mostra un aumento abbastanza lineare nella resa.

La diminuzione della resa iniziale che si ha infatti fra i tempi T e 2T, nel caso in cui si applichino gli ultrasuoni, è infatti dovuta probabilmente al riscaldamento della soluzione generato da questi, che diminuisce l'efficacia della tiourea. Per tempi maggiori comunque, considerato anche che per 8T il bagno è stato termostato, la resa torna ad aumentare.

Inoltre l'effetto degli ultrasuoni diviene, all'aumentare del tempo di sonicazione, sempre più evidente: essi consentono d'aumentare la resa, soprattutto nel caso del rame.

Fra le due differenti potenze, la potenza 6 è, logicamente, molto più efficace della 1.

- **Solfato ferrico**

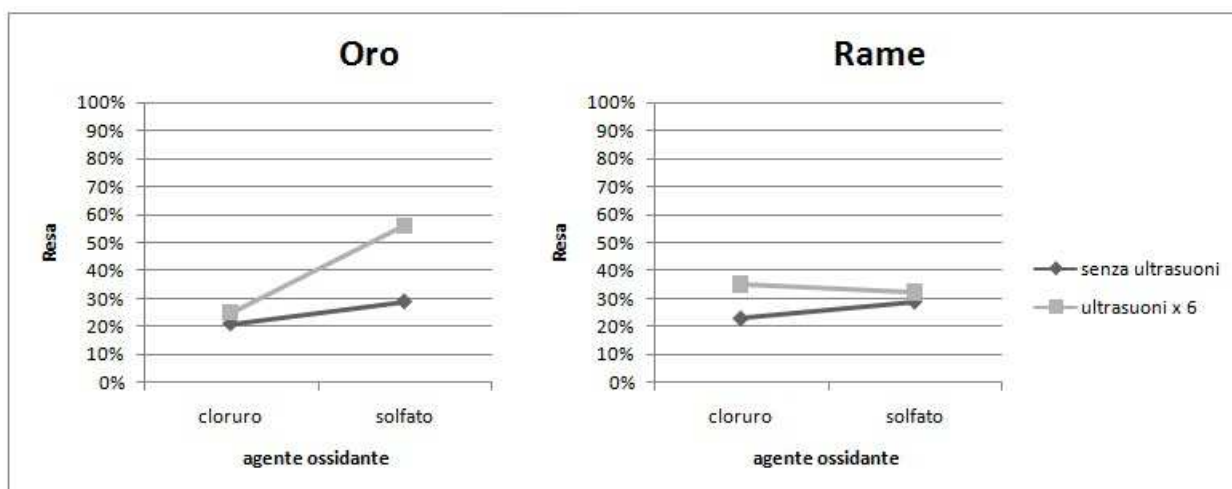


Grafico 5.3 Effetto del composto impiegato come ossidante sulla resa d'estrazione.

Dal Grafico 5.1 notiamo come il solfato ferrico consenta rese migliori del cloruro ferrico. Notiamo inoltre che è più sensibile all'effetto degli ultrasuoni (che aumentano la resa dell'oro quasi del 50%).

N°	Nome	Tipo	Composizione della soluzione					US	Tempo d'attacco
			H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (gocce)	TU (mg)	FeCl ₃ *6H ₂ O (mg)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg)		
1	AA	fine	50	20	300	600	0		T
	AB	fine	50	20	300	600	0	x1	T
2	AC	fine	50	20	300	600	0		2 T
	AD	fine	50	20	300	600	0	x1	2 T
3	AE	fine	50	20	300	600	0		4 T
	AF	fine	50	20	300	600	0	x1	4 T
4	AG	fine	50	20	300	600	0	x6	T
5	AH	fine	50	20	300	600	0	x6	2 T
6	AI	fine	50	20	300	600	0	x6	4 T
7	AL	fine	50	20	300	0	890		T
	AM	fine	50	20	300	0	890	X6	T
8	AN	fine	50	20	300	600	0		8T
	AO	fine	50	20	300	600	0	X6	8T
9	AP	fine	50	20	300	600	0	X6	8T Contenitore a imbuto

Tabella 5.9 Composizione delle lisciviazioni con tiourea sulle seconde polveri fini.

Nome	Peso prima - Peso dopo (g)	% Cu	% Cu	Resa	ICP:	ICP: μg	Residuo	Residuo	Resa ICP
		prima	dopo	XRF CU	ppm Cu	Cu	ppm Cu	μg Cu	Rame
		% Au	% Au	Resa	ICP:	ICP:	Residuo	Residuo	Resa ICP
		prima	dopo	XRF Au	ppb Au	μg Au	ppb Au	μg Au	Oro
AA	3.18 - 2.92	3.7	1.0	75%	195.3	9765	656.8	6568	23%
		0.85	0.38	59%	23866	1193	410508	4105	21%
AB	3.18 - 3.10	3.8	1.0	74%	298.3	14915	396.5	3965	35%
		0.85	0.40	56%	28256	1413	257596	2576	25%
AC	3.18 - 2.85	3.8	1.0	76%	271.3	13565	373.0	3730	32%
		0.89	0.37	63%	37768	1888	22872	229	34%
AD	3.18 - 2.97	3.7	0.95	76%	266.6	13330	410.5	4105	31%
		0.90	0.26	73%	41120	2056	144700	1447	37%
AE	3.18 - 2.87	3.8	0.8	81%	290.3	14515	354.9	3549	34%
		0.87	0.33	66%	51544	2577	21014	210	46%
AF	3.18 - 2.95	3.8	0.6	84%	340.3	17015	443.2	4432	40%
		0.93	0.27	71%	65463	3273	27763	278	59%
AG	3.18 - 2.94	4.0	0.7	83%	331.9	16595	460,9	4609	39%
		0.93	0.29	69%	53702	2685	216687	2167	48%
AH	3.18 - 2.95	3.9	0.8	79%	265.8	13290	437.1	4371	31%
		0.95	0.26	73%	35902	1795	227104	2271	32%
AI	3.18 - 2.93	3.9	0.5	87%	540.1	27005	418.9	4189	64%
		0.93	0.25	73%	66207	3310	227931	2279	59%
AL	3.18 - 2.95	3.8	1.0	74%	243.9	12495	377.1	3771	29%
		0.89	0.31	65%	32852	1642	155500	1555	29%
AM	3.18 - 2.97	4.2	0.9	79%	276.1	13805	590,8	5908	32%
		0.94	0.35	63%	62472	3123	223303	2233	56%
AN	3.18 - 2.97	4.0	0.7	84%	453.1	22656	908.2	8082	61%
		0.90	0.31	68%	93112	4655	63400	634	88%
AO	3.18 - 2.90	4.0	0.5	87%	621.0	31050	520.4	6204	83%
		0.89	0.22	77%	98623	4930	34088	341	94%
AI	3.18 - 2.95	4.1	0.5	87%	814.0	40700	178.5	1785	96%
		0.82	0.23	72%	90417	4521	74885	749	81%

Tabella 5.10 Effetto delle lisciviazioni con tiourea sulle seconde polveri fini e stima della resa secondo la fluorescenza X e l'ICP.

5.2.2.2 Polveri grosse

Come stabilito in precedenza, anche ora è stato usato 10 come rapporto TU/Au.

La prime due frazioni dunque, BA e BB, sono state attaccate con una soluzione di 510 mg di tiourea in 85 ml d'acqua con 1020 mg di cloruro ferrico.

Si cercava con questo primo attacco di valutare l'effetto degli ultrasuoni su polveri di dimensioni maggiori alle precedenti.

Per il secondo attacco quindi, sulle frazioni BC e BD, si sono impiegate le soluzioni precedenti, di modo da aver risultati confrontabili. In questo caso il tempo d'attacco è stato 8 volte maggiore, in maniera tale da valutare anche questo parametro.

Infine sull'ultima frazione BE, si è valutato anche in questo caso l'effetto del contenitore, impiegandone uno a forma conica anziché cilindrica.

La composizione e l'effetto degli attacchi sono riportati in Tabella 5.8 e 5.9.

Infine è possibile trarre delle conclusioni sull'effetto di alcuni parametri, in particolare, tempo d'attacco, forma del contenitore ed, ovviamente, effetto degli ultrasuoni.

- **Tempo d'attacco**

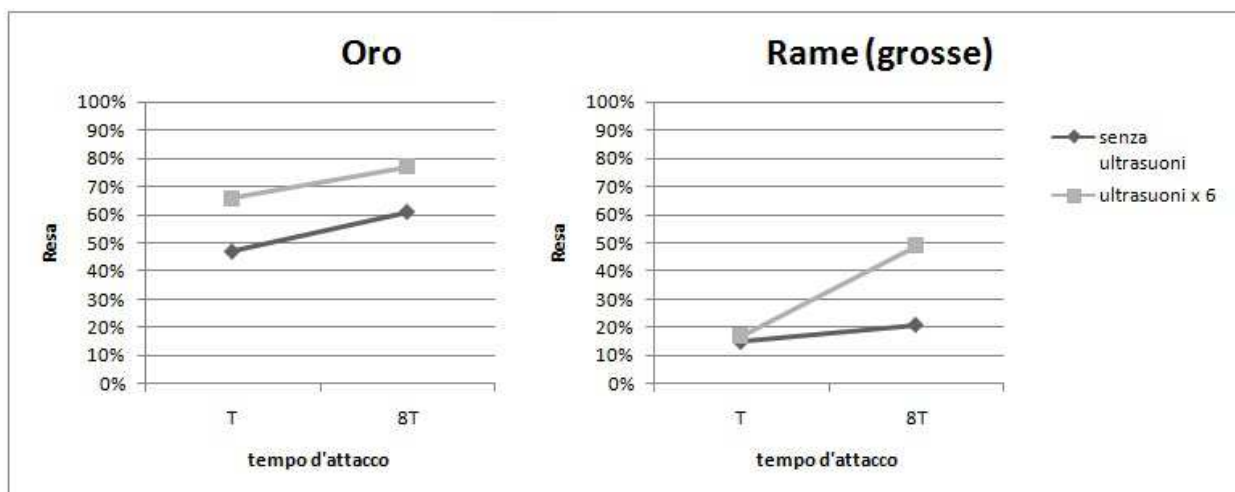


Grafico 5.4 Effetto del composto impiegato come ossidante sulla resa d'estrazione.

Dal grafico 5.4 notiamo che, anche per le polveri grosse, la resa aumenta all'aumentare del tempo d'attacco.

Ciò è particolarmente vero nel caso dell'estrazione del rame in presenza d'ultrasuoni.

L'effetto degli ultrasuoni in questo caso aumenta la resa d'estrazione dell'oro di circa il 30%.

- Forma del contenitore

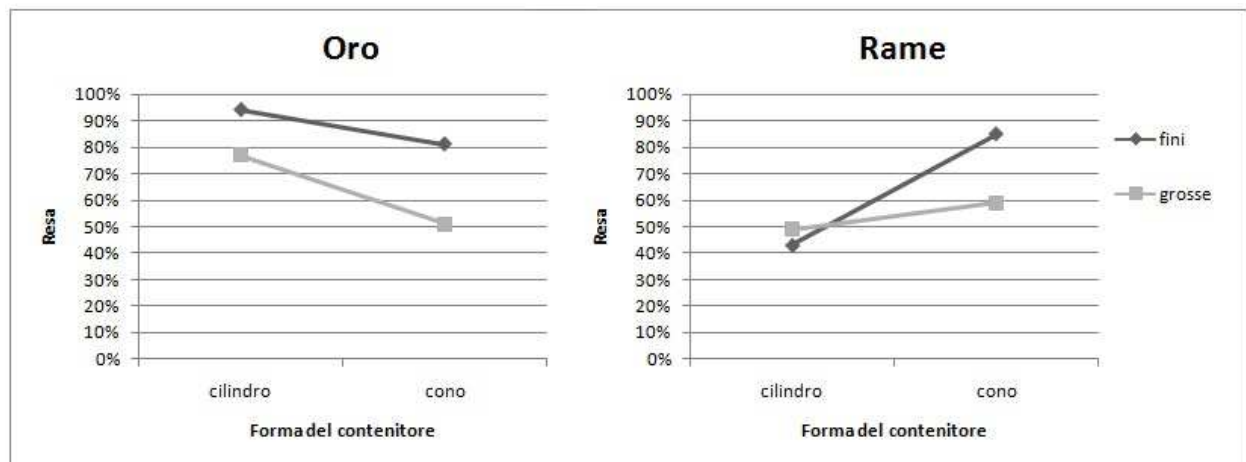


Grafico 5.5 Effetto del contenitore sulla resa d'estrazione per tempo di $8T$ e presenza d'ultrasuoni.

Confrontando i risultati ottenuti con i due contenitori differenti notiamo come la forma cilindrica avvantaggi l'estrazione del rame a discapito di quella dell'oro.

N°	Nome	Tipo	Composizione della soluzione				Potenza US	Tempo d'attacco
			H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (gocce)	TU (mg)	FeCl ₃ *6H ₂ O (mg)		
1	BA	Grossa	85	34	510	1020		T
	BB	Grossa	85	34	510	1020	X6	T
2	BC	Grossa	85	34	510	1020		8T
	BD	grossa	85	34	510	1020	X6	8T
3	BE	grossa	85	34	510	1020	X6	8T Contenitore ad imbuto

Tabella 5.11 Composizione delle lisciviazioni con tiourea sulle seconde polveri grosse.

Nome	Peso prima -	% Cu prima	% Cu dopo	Resa XRF CU	ICP: ppm Cu	ICP: µg Cu	Residuo ppm Cu	Residuo µg Cu	Resa ICP Rame
	Peso dopo (g)	% Au prima	% Au dopo	Resa XRF Au	ICP: ppb Au	ICP: µg Au	Residuo ppb Au	Residuo µg Au	Resa ICP Oro
BA	3.18 - 3.09	12.3	13.1	0%	150.0	12750	5733	57330	15%
		1.59	0.22	86%	8897	756	28355	284	47%
BB	3.18 - 3.09	13.0	7.66	41%	174.6	14841	5775	67760	17%
		1.61	0.13	92%	12570	1069	54741	547	66%
BC	3.18 - 3.01	16.0	21.6	0%	205.3	17451	4046	40460	21%
		1.12	0.17	85%	11751	999	20766	208	61%
BD	3.18 - 3.05	14.4	7.8	46%	474.7	40350	2163	21630	49%
		1.07	0.16	85%	14543	1236	20355	204	77%
BE	3.18 - 3.06	16.2	4.9	70%	577.5	49088	3164	31640	59%
		0.92	0.18	80%	9703	825	18396	184	51%

Tabella 5.12 Effetto delle lisciviazioni con tiourea sulle seconde polveri grosse e stima della resa secondo la fluorescenza X e l'ICP.

5.2.3 Attacco su scheda telefonica intera

Si è provato ad attaccare una parte di una scheda telefonica ricca d'oro direttamente con 40 ml di soluzione acquosa acidificata con acido solforico e contenente tiourea e cloruro ferrico.

Durante l'attacco sono stati applicati gli ultrasuoni.

L'attacco aveva effetto, dopo molto tempo, solamente in pochi punti ove, una volta iniziato, procedeva velocemente, mentre altre zone rimanevano intatte. Si è ipotizzato dunque che vi fosse un rivestimento al di sopra dell'oro. Esso è stato disciolto in acetone, quindi l'attacco è proseguito aggiungendo alla soluzione altri 60 mg di tiourea e 120 mg di cloruro ferrico.

Con la sonicazione successiva l'oro è stato rimosso velocemente.

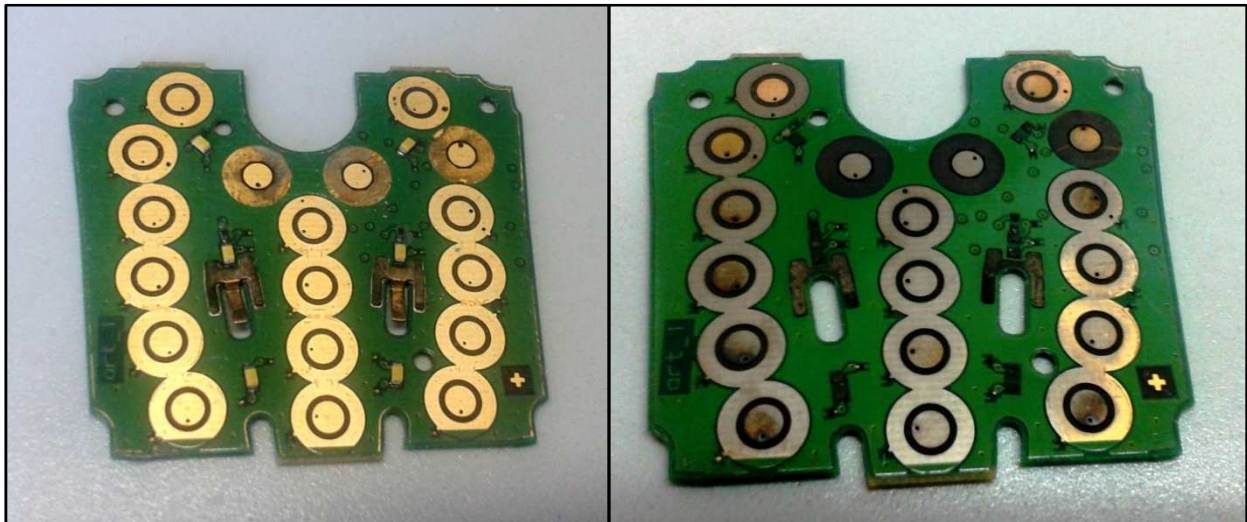


Figura 5.1 Scheda prima (sinistra) e dopo (destra) l'attacco con la tiourea assistito da ultrasuoni. L'oro è stato disciolto mostrando il rivestimento in Nickel sottostante. Le zone scure visibili nella scheda attaccata sono quelle in cui l'oro si era sciolto prima che il rivestimento polimerico fosse rimosso con acetone e che si sono ossidate all'aria.

Vi è il sospetto che sia stato disciolto anche del rame in quanto la soluzione era diventata lievemente di colore azzurro.

L'esperimento nel complesso è stato utile in quanto ha sia evidenziato la presenza di un rivestimento sopra l'oro del cellulare, dimostrato che esso può essere sciolto tramite acetone.

La soluzione inoltre è stata impiegata nello studio dell'elettrodeposizione al §8.3.1.

5.2.3.1 Effetto degli ultrasuoni

Poiché il rame è presente solo all'interno della scheda, e l'attacco della scheda intera ha dato buoni risultati, consentendo il recupero dell'oro evitando i costi di macinazione e dell'attacco con acido nitrico, si è voluto verificare più a fondo questa tecnica.

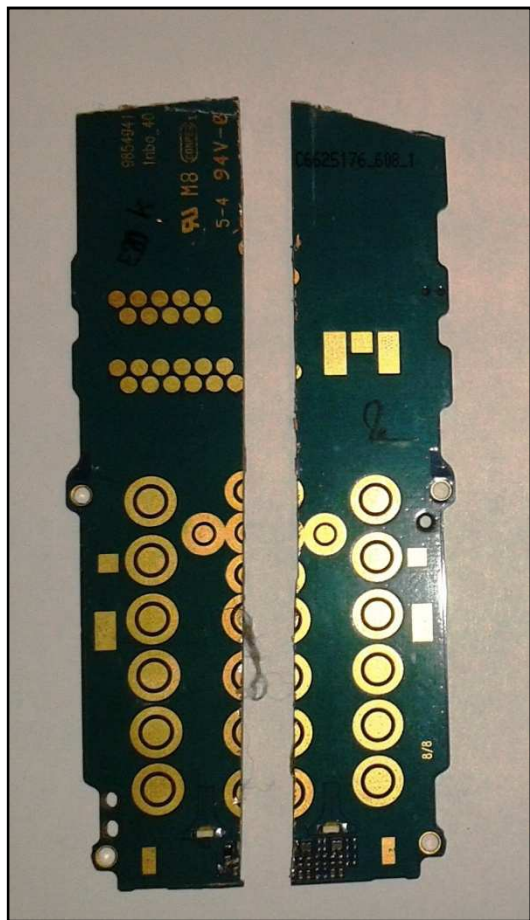


Figura 5.2 Scheda divisa per valutare l'effetto degli ultrasuoni

In particolare si è verificata l'efficacia dell'impiego degli ultrasuoni.

E' stata dunque presa una scheda e divisa longitudinalmente a metà, di modo da ottenere due parti simili causa la simmetria.

In seguito le parti sono state lasciate entrambe mezz'ora in acetone. Quindi, pesate, sono state attaccate con soluzione acida di tiourea.

Il peso delle due parti di scheda era di 5,8 g e, non potendo caratterizzarle con la fluorescenza X, si è supposto che ciascuna contenesse lo 0,3% d'oro ovvero circa 17.5 mg.

Ipotizzando di mantenere le concentrazioni di tiourea impiegate in precedenza (10 come rapporto TU/Au) per l'attacco è stata usata una soluzione di 30 ml d'acqua con 175 mg di Tu e 350 di FeCl_3 .

La sonicazione è stata eseguita in due serie da 15 minuti. Quindi le due soluzioni sono state analizzate all'ICP.

In seguito, per stimare una resa, sono state attaccate con acqua regia (15 ml di HNO_3 e 5 ml di HCl) per disciogliere l'oro residuo. I risultati e le composizioni degli attacchi sono visibili in Tabella 5.12 e 5.13.

Dai risultati possiamo notare come, nonostante la brevità del tempo d'attacco, l'oro venga estratto in maniera maggiore in presenza d'ultrasuoni.

Anche in questo caso abbiamo potuto valutare un parametro: la dimensione del materiale trattato.

• Dimensione del materiale trattato

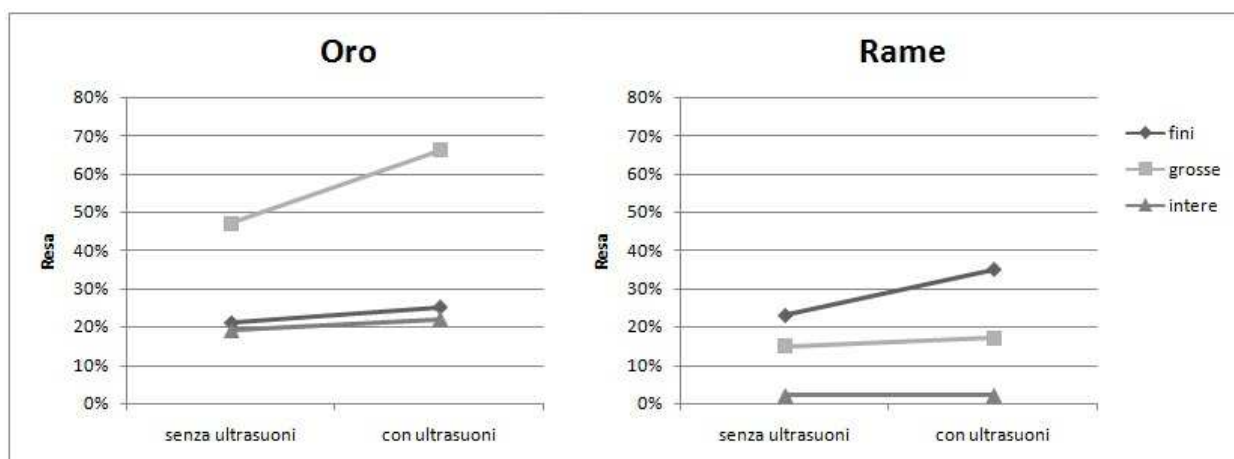


Grafico 5.6 Effetto della dimensione del materiale trattato sulla resa d'estrazione. In particolare si confrontano le polveri fini (<2mm), grosse (2÷4mm) e le schede telefoniche intere su tempo d'estrazione di 30 minuti (T).

Dal grafico si nota come la resa d'estrazione dell'oro sia migliore nelle polveri fini.

Difatti l'ostacolo maggiore alla lisciviazione è infatti la presenza del rame che aumenta il consumo di tiourea. Pertanto nelle polveri più grosse, poiché il rame presente si ritrova principalmente all'interno delle polveri ed è inaccessibile, l'oro è estratto con più facilità.

Per quanto riguarda le schede intere esse probabilmente risentono del fatto che non sono state pre-attaccate con acido nitrico, il quale ha rimosso metalli indesiderati.

L'effetto degli ultrasuoni, infine, è relativamente poco evidente per la brevità del tempo d'attacco ed è più visibile sempre sulle polveri grosse.

Nome	Composizione della soluzione				Ultrasuoni	Tempo d'attacco
	H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (gocce)	TU (mg)	FeCl ₃ *6H ₂ O (mg)		
CA	30	12	175	350		T
CB	30	12	175	350	X6	T

Tabella 5.12 Composizione delle lisciviazioni con tiourea sulle schede telefoniche intere

Nome	Peso prima - Peso dopo (g)	ICP: ppm Cu	ICP: $\mu\text{g Cu}$	Residuo ppm Cu	Residuo $\mu\text{g Cu}$	Resa ICP Rame
		ICP: ppb Au	ICP: $\mu\text{g Au}$	Residuo ppb Au	Residuo $\mu\text{g Au}$	Resa ICP Oro
CA	5.8 - 5.65	144.0	4320	9249	184980	2%
		6720	202	5368	107	19%
CB	5.8 - 5.60	147.7	4431	9409	188180	2%
		7722	232	42297	846	22%

Tabella 5.12 Effetto delle lisciviazioni con tiourea sulle schede telefoniche intere e stima della resa secondo la fluorescenza X e l'ICP.

Capitolo 6

Precipitazione dell'oro

In questo capitolo è stata studiata la precipitazione dell'oro per mezzo di diversi riducenti.

È stata verificata l'efficacia delle polveri metalliche, in particolare di zinco, ferro e rame. Dalla prima all'ultima vi sarà sempre un minor numero di metalli che precipiteranno, ma anche un maggior costo. Inoltre è stata valutato anche l'effetto del sodio boroidruro.

E possibile la riduzione anche con polvere d'alluminio e piombo, ma questi ultimi (ed in particolare alluminio) tendono a formare uno strato di ossidi e solfati superficiali che rallentano la reazione. Da quanto riportato in letteratura, ci si aspetta che lo zinco si comporti come migliore riducente [12].

I potenziali standard delle reazioni si possono calcolare dalle semireazioni. Al catodo:

$\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2 + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	0.38 V
--	--------

All'anodo(nel caso del sodio boroidruro si considera quella in ambiente basico, che è l'unica reperibile):

$\text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	- 1.24V
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.76V
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.44V
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.34V

Da cui si hanno le quattro reazioni:

$8\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + \text{NaBH}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Au} + 8\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaB}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	4.28V
$2\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Au} + 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{Zn}^{2+}$	1.52V
$2\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Au} + 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{Fe}^{2+}$	1.20V
$2\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Au} + 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{Cu}^{2+}$	0.42V

Riducente	Prezzo
Sodio boroidruro	3330.00 Eur/Kg
Rame	174.60 Eur/Kg
Ferro	36.40 Eur/Kg
Zinco	50.20 Eur/Kg

Tabella 6.1 Tabella con il costo dei diversi riducenti [q].

Infine, in Tabella 6.1 è riportato il prezzo per i diversi riducenti: la polvere di ferro risulta la più economica.

6.1 Riduzione

Sono state utilizzate le soluzioni provenienti dalle precedenti prove di lisciviazione ed inizialmente si è considerato l'impiego del sodio boroidruro, che è un riducente molto forte.

Si sono quindi presi 17 ml d'acqua e vi si sono aggiunti 0,55 g di sodio boroidruro.

La soluzione riducente è stata poi aggiunta goccia a goccia alla soluzione proveniente dal prova di lisciviazione (attacco 5, polvere β). Dopo l'aggiunta della soluzione contenente sodio boroidruro, è precipitata una sottile polvere nera che è stata centrifugata, essiccata ed osservata al SEM. Quindi alla soluzione sono state aggiunte ulteriori gocce di riducente per indurre un'ulteriore precipitazione. Pure questa seconda frazione di polveri è stata osservata al SEM.

Si è successivamente tentato l'impiego anche di altri agenti riducenti con altre soluzioni di lisciviazione (attacco 5, polvere α), in particolare il solfito di potassio ed il solfito di sodio (concentrazione 0,5 g in 20 ml di acqua). Entrambi però non hanno sortito alcun effetto e si è dovuto ricorrere nuovamente al sodio boroidruro per la precipitazione.

Dall'analisi al SEM dei precipitati si è potuto osservare che le prime polveri precipitate contenevano molto rame, nonché oro e argento, mentre le seconde avevano soprattutto ferro.

Infatti i metalli più nobili, ridotti più velocemente degli altri, comparivano principalmente nella prima frazione. Le analisi EDS delle polveri esaminate sono illustrate in Figura 6.1.

Inoltre, le immagini al SEM con gli elettroni retrodiffusi, hanno evidenziato la presenza di particelle più chiare, che sono risultate essere ricche piombo e silicio.

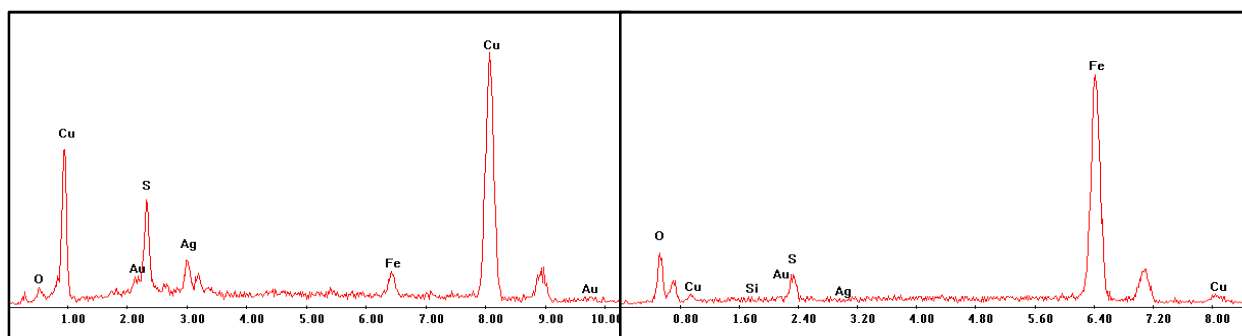


Figura 6.1 Spettro EDS delle polveri ridotte in tempi successivi col sodio-boro idruro: a sinistra le prime ridotte, ricche in rame, oro e argento. A sinistra le ultime ridotte, essenzialmente a base ferro.

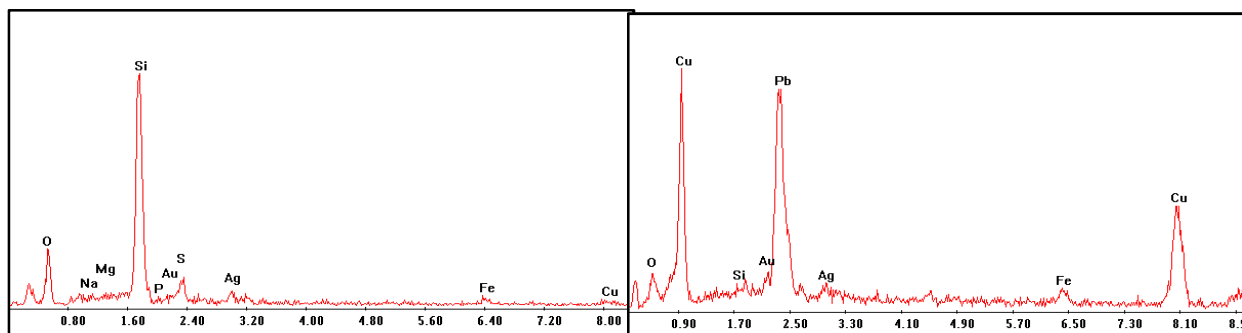


Figura 6.2 Spettro EDS di zone delle polveri ricche in rispettivamente in piombo e silicio

6.2 Polvere di Zinco

La polvere di zinco è stata aggiunta ad una soluzione d'acido solforico, tiourea e cloruro ferrico ove si era disciolto dell'oro (§7.1).

La polvere nera precipitata è stata osservata al SEM ed è risultata essere oro in forma dendritica (immagine).

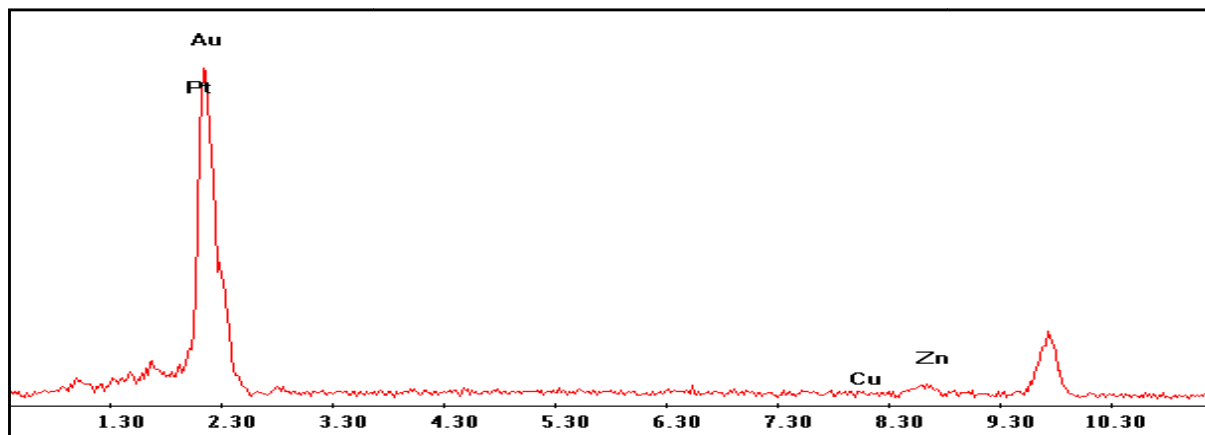


Figura 6.3 Spettro EDS della polvere precipitata dalla soluzione di tiourea a seguito dell'aggiunta dello zinco.

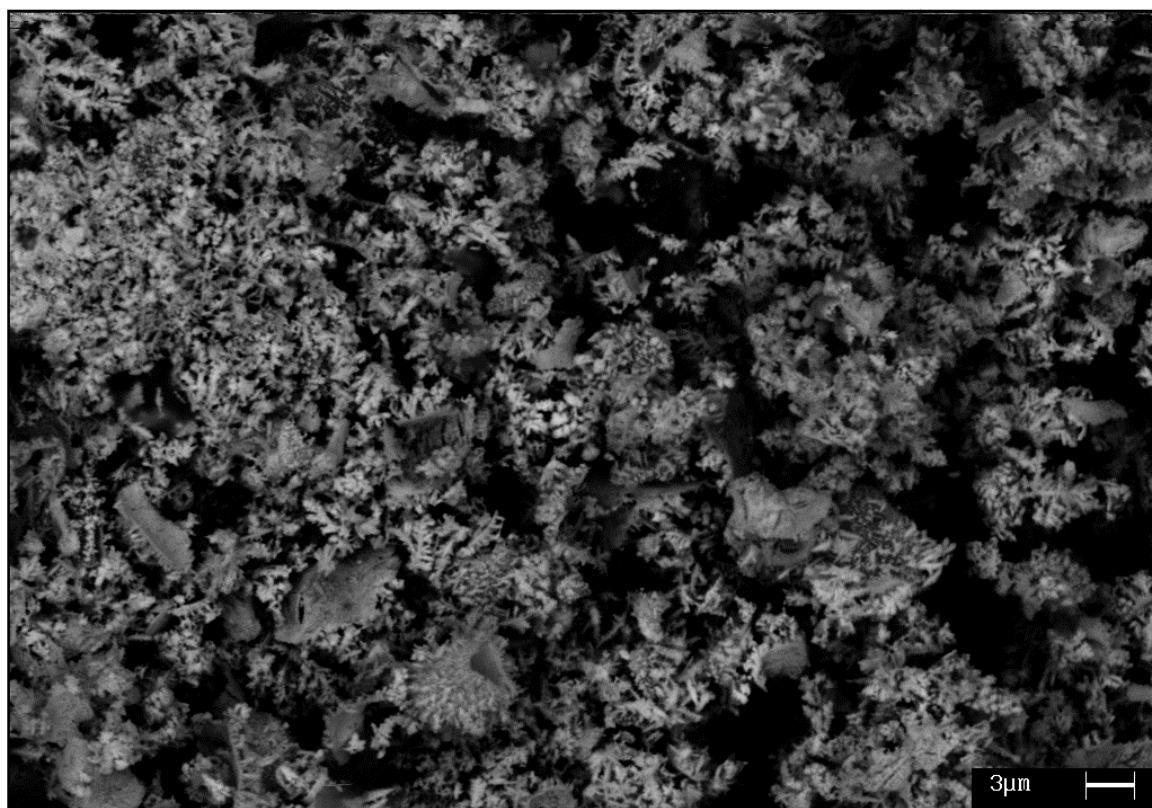


Figura 6.4 Immagine al microscopio elettronico della struttura dendritica della polvere d'oro precipitata dalla soluzione con l'aggiunta di Zinco metallico.

6.3 Confronto fra i riducenti

Per confrontare l'efficacia dei 4 riducenti impiegati sono state miscelate le soluzioni AE, AC, AF, AG e AN del capitolo precedente di modo da avere soluzione omogenea a sufficienza.

A sua volta questa, analizzata all'ICP, è stata poi suddivisa in tre frazioni cui vi si è aggiunto rispettivamente polvere di zinco, ferro e rame.

Dall'analisi ICP delle soluzioni miscelate possiamo supporre di avere in soluzione circa 2mg d'oro. Per eccesso, si è calcolato dalle reazioni la quantità di polvere, per i diversi reagenti, necessaria a disciogliere 5mg d'oro.

Si ha:

$$M_{Zn} = \frac{M_{Au}}{196.97} \div 2 \times 65.38 = \frac{5}{196.97} \div 2 \times 65.38 = 0.83mg \quad (6.1)$$

$$M_{Fe} = \frac{M_{Au}}{196.97} \div 2 \times 55.85 = \frac{5}{196.97} \div 2 \times 55.85 = 0.71mg \quad (6.2)$$

$$M_{Cu} = \frac{M_{Au}}{196.97} \div 2 \times 63.55 = \frac{5}{196.97} \div 2 \times 63.55 = 0.81mg \quad (6.3)$$

Considerata l'esiguità del peso e la difficoltà di recuperare quantità così modeste di polveri, una parte di soluzione è stata riscaldata e portata da 50 ml a 20ml. Si è verificato che, così facendo, l'oro ed il rame in soluzione si sono concentrati.

In particolare il rame è passato da 383ppm a 1095ppm e l'oro da 50133ppb a 201316ppb.

Infatti, nonostante si formasse un deposito bianco sul fondo, questo, dall'analisi SEM è risultato a base di zolfo con tracce di magnesio, privo d'oro o rame. Risulta dunque conveniente in futuro compiere un'evaporazione della soluzione in modo da aumentarne il tenore d'oro

La restante soluzione suddivisa in tre provette da 50 ml sono stati aggiunti 10mg di polvere di rame, zinco e ferro. Le soluzioni, dopo il trattamento sono stata rianalizzate all'ICP ed i risultati sono raccolti in tabella

Si è così verificato che lo Zinco è effettivamente il miglior riducente.

	Soluzione di partenza	polvere di zinco	polvere di ferro	polvere di rame
ppm di Rame	383	168.5	347.2	619.6
ppb d'Oro	50133	1543	2156	2709

Tabella 6.2 Analisi ICP delle soluzioni su cui si è effettuata la riduzione.

Capitolo 7

Elettrodeposizione dell'oro

7.1 Dissoluzione di oro metallico:

Per mettere a punto i parametri della deposizione galvanometrica è stata utilizzata una soluzione di riferimento.

Per quest'ultima innanzitutto è stato recuperato 0.10050 g di oro metallico per poi scioglierlo in una soluzione a base di tiourea e acido solforico con concentrazione analoga a quella messa a punto in precedenza (Capitolo 4 e 5).

La quantità di tiourea necessaria, è data dalla formula:

$$M_{SC(NH_2)} = \frac{M_{Au}}{196,69} \times 2 \times 76,12 \quad (7.1)$$

La quantità di tiourea stechiometrica per sciogliere l'oro è di 78 mg.

Inizialmente è stata usata una soluzione con solo il doppio della tiourea stechiometrica (nei capitoli 4 e 5 se ne è utilizzata una quantità maggiore poiché una parte considerevole era consumata dal rame) e sono stati testati alcuni agenti ossidanti. È stato verificato che né l'acqua ossigenata, né l'insufflazione d'aria od ossigeno hanno permesso di sciogliere l'oro significativamente. Si è dovuto quindi ricorrere al cloruro ferrico che, ai fini dell'elettrodeposizione, ha lo svantaggio di introdurre ioni di ferro in soluzione.

Mantenendo quindi una concentrazione di 8 g/Kg, si sono sciolti 160 mg TU in 20 ml d'acqua e vi è aggiunto il cloruro ferrico.

Sulla soluzione è stata fatta quindi una voltammetria ciclica (Figura 7.1), utile per un successivo confronto con quelle che si otterranno in seguito.

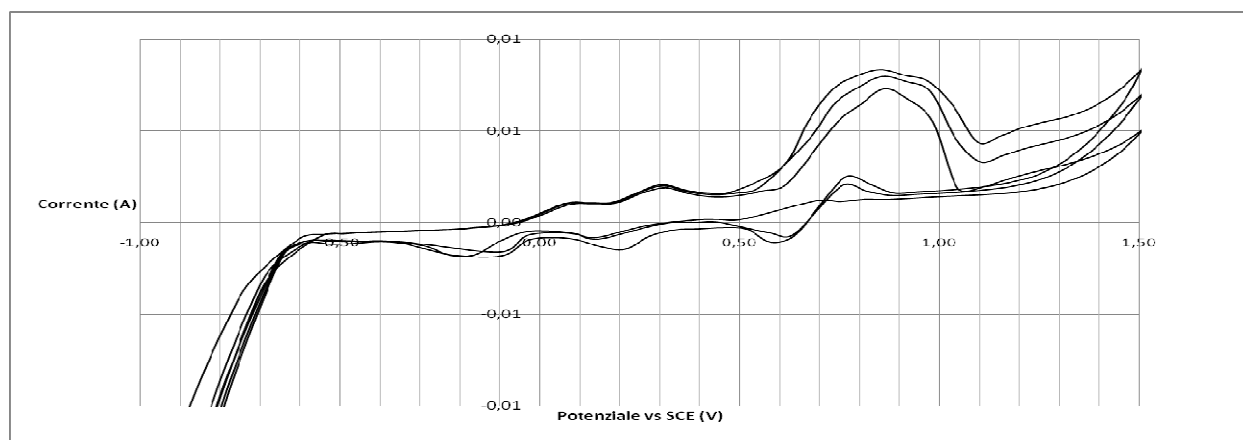


Grafico 7.1 Voltammetria ciclica della soluzione acida di tiourea in cui s'è disciolto l'oro con il cloruro ferrico.

7.2 Studio dell'elettrodeposizione d'oro tramite voltammetrie cicliche

7.2.1 Soluzioni citate in letteratura

Inizialmente si è fatto riferimento alla letteratura, ove è stata usata la concentrazione di acido solforico 0.5 M e di tiourea di 1 mM, e sono state preparate tre soluzioni analoghe per poter confrontare i risultati [18]. Le composizioni sono riportate in Tabella 7.1.

La prova di voltammetria ciclica prevedeva tre cicli da -2 V a 2 V, con una velocità di scansione di 50 mV/s ed un elettrodo a calomelano (SCE) come riferimento.

A causa delle basse concentrazioni dei soluti, i picchi delle soluzioni risultavano poco identificabili. L'elettrodo di lavoro era in platino per le prime due soluzioni mentre, per la terza, è stato impiegato un elettrodo in nichel placcato d'oro.

Si nota, in questo caso, come l'oro di rivestimento si sia ossidato durante l'analisi: infatti aumenta progressivamente la corrente (positiva) d'ossidazione nel Grafico 7.4.

Soluzione 1	Soluzione 2	Soluzione 3
50ml H ₂ O 1.4 ml H ₂ SO ₄ (95%)	50ml H ₂ O 1.4 ml H ₂ SO ₄ (95%) 3.8 TU	50ml H ₂ O 1.4 ml H ₂ SO ₄ (95%) 3.8 TU Oro

Tabella 7.1 Soluzioni impiegate per lo studio tramite voltammetrie. Le composizioni fanno riferimento a quelle trovate in letteratura.

- **Soluzione 1: 0,5M H₂SO₄**

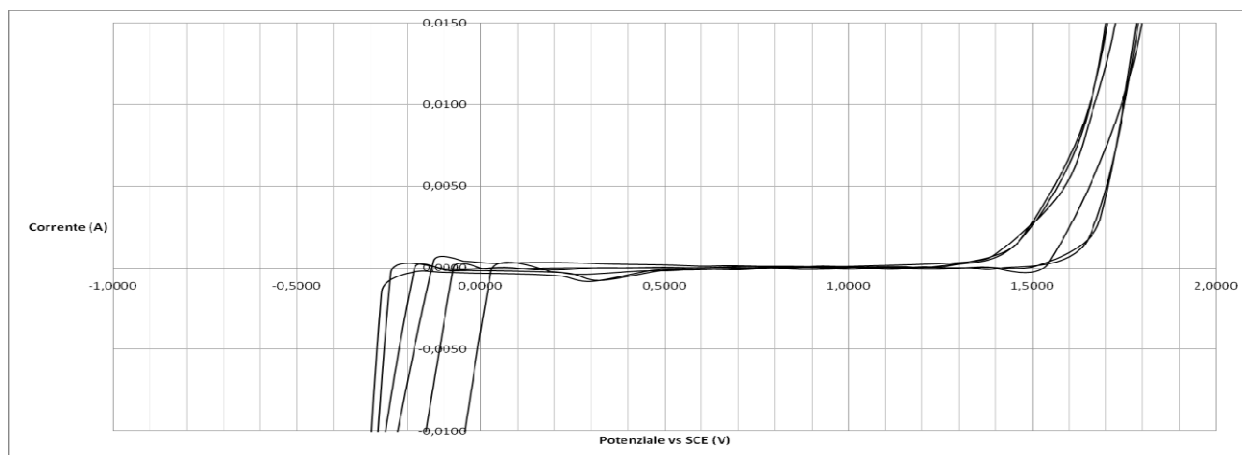


Grafico 7.2 Voltammetria ciclica di una soluzione d'acqua ed acido solforico.

- **Soluzione 2: 0,5M H₂SO₄+0,001M TU**

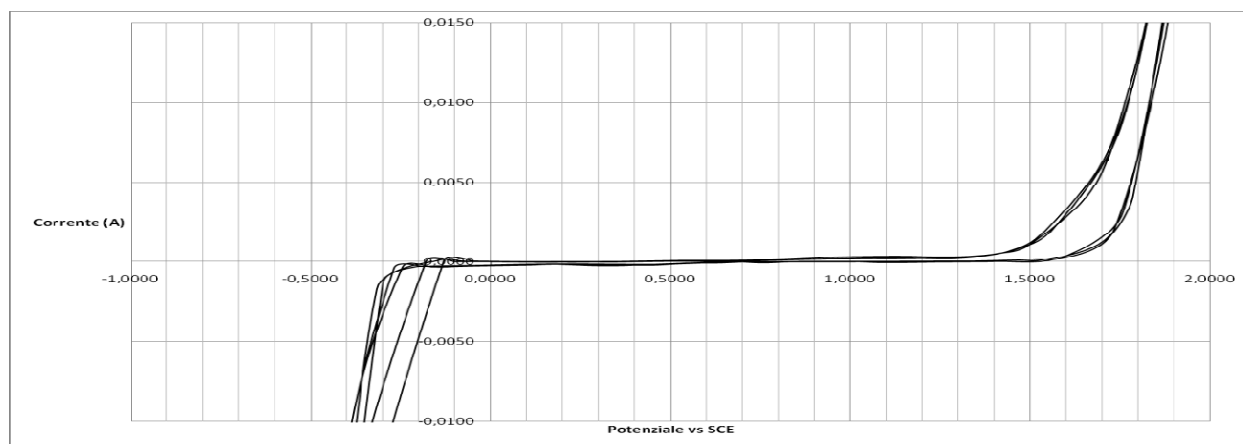


Grafico 7.3 Voltammetria ciclica di una soluzione d'acqua, acido solforico e tiourea.

- **Soluzione 3: 0,5M H₂SO₄+0,001M TU su elettrodo placcato d'oro**

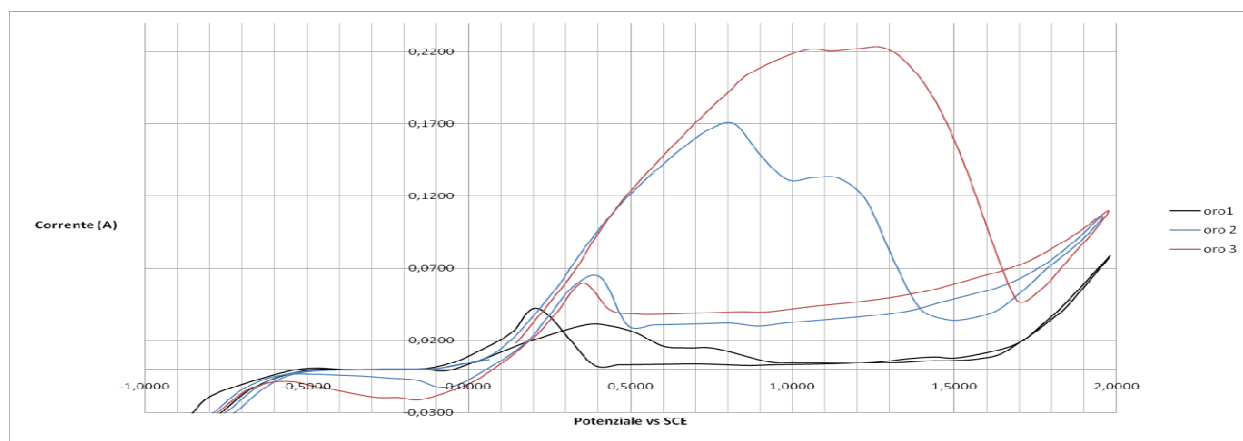


Grafico 7.4 Voltammetria ciclica di una soluzione d'acqua, acido solforico, tiourea ed oro.

7.2.2 Soluzioni liscivianti impiegate in precedenza

In un secondo tempo sono state svolte prove voltammetriche su soluzioni con concentrazioni analoghe a quelle impiegate nelle prove di lisciviazione riportate nei capitoli precedenti.

Per un confronto con quelle in letteratura, in quelle impiegate si ha, in particolare:

- La concentrazione di acido solforico pari a 1.6 M, considerando che una goccia è di circa 300 μ l, con concentrazione di 95% (circa puro), densità 1,84 g/ml e massa molecolare di 98.09 g/mol.
- La concentrazione di tiourea pari a 0.105 M, 160mg in 20 ml, (massa molecolare di 76.12 g/mol).
- La concentrazione del cloruro ferrico di 0.06 M, 800 mg in 50 ml, (massa molecolare di 270.32 g/mol).

Le soluzioni indicate in Tabella 7.2 sono state preparate e ed è stata eseguita la prova di voltammetria ciclica da -2V a 2 V, con una velocità di scansione di 50 mV/s impiegando come elettrodo di lavoro un filo di platino e come riferimento lo SCE.

Soluzione 1	Soluzione 2	Soluzione 3	Soluzione 4	Soluzione 5
50ml H ₂ O	50 H ₂ O	50 H ₂ O	50 H ₂ O	50 H ₂ O
	15g H ₂ SO ₄	15g H ₂ SO ₄	15g H ₂ SO ₄	15g H ₂ SO ₄
		400 TU	400 TU	400 TU
			800 FeCl ₃	800 FeCl ₃
				Oro

Tabella 7.2 Soluzioni impiegate per lo studio tramite voltammetrie. Le composizioni fanno riferimento a quelle dei capitoli precedenti.

I risultati per le cinque soluzioni sono elencati in seguito.

7.2.2.1 Acqua pura

Per completezza è stata effettuata una voltammetria ciclica anche su dell'acqua deionizzata che s'impiega per le soluzioni.

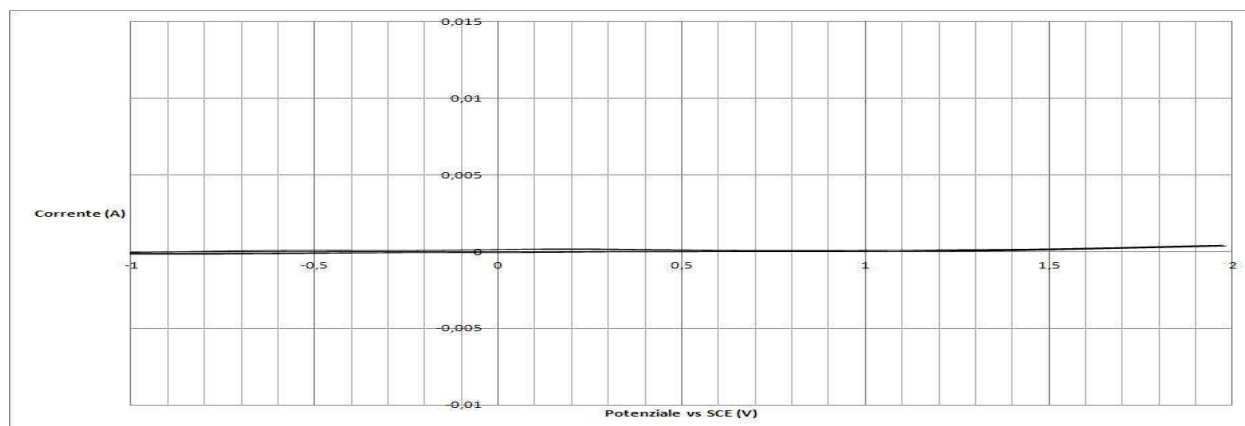


Grafico 7.5 Voltammetria ciclica su 50 ml d'acqua deionizzata

Di fatto, dall'analisi della curva, non si evidenziano reazioni d'ossidazione particolarmente marcate e le correnti si mantengono basse, com'è logico aspettarsi per l'assenza di portatori di carica in soluzione.

7.2.2.2 Soluzione di acido solforico

Con l'aggiunta all'acqua di acido solforico, dalla voltammetria si sono evidenziati due picchi di corrente anodica ed uno in catodica.

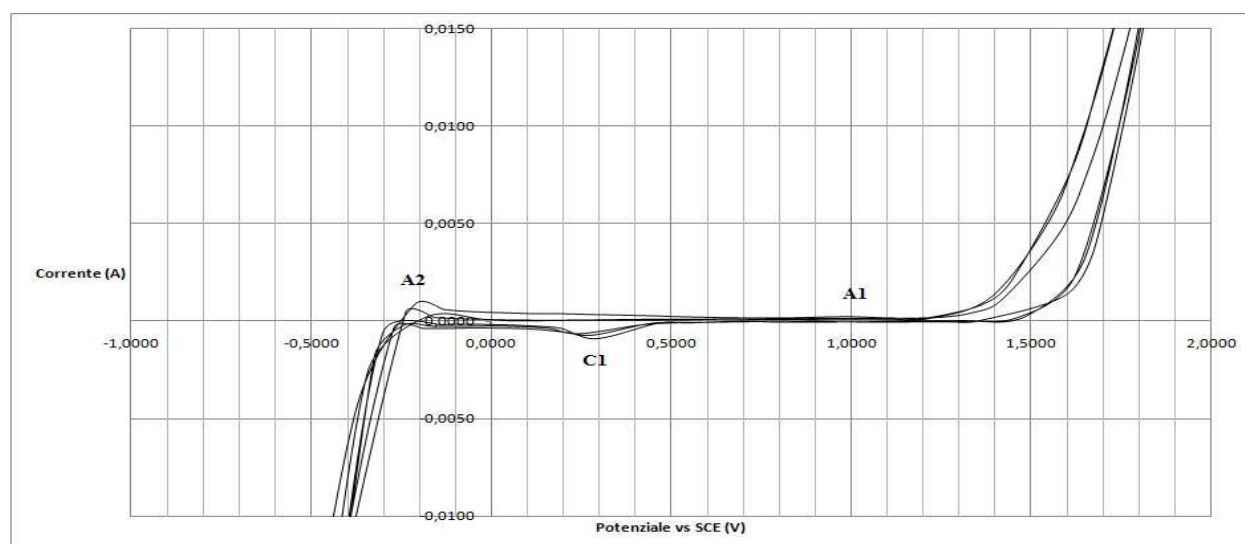


Grafico 7.6 Voltammetria ciclica su soluzione di 50ml d'acqua 1.6M d'acido solforico.

7.2.2.3 Soluzione di acido solforico e tiourea

E' stata dunque eseguita la voltammetria sulla soluzione d'acido solforico e tiourea.

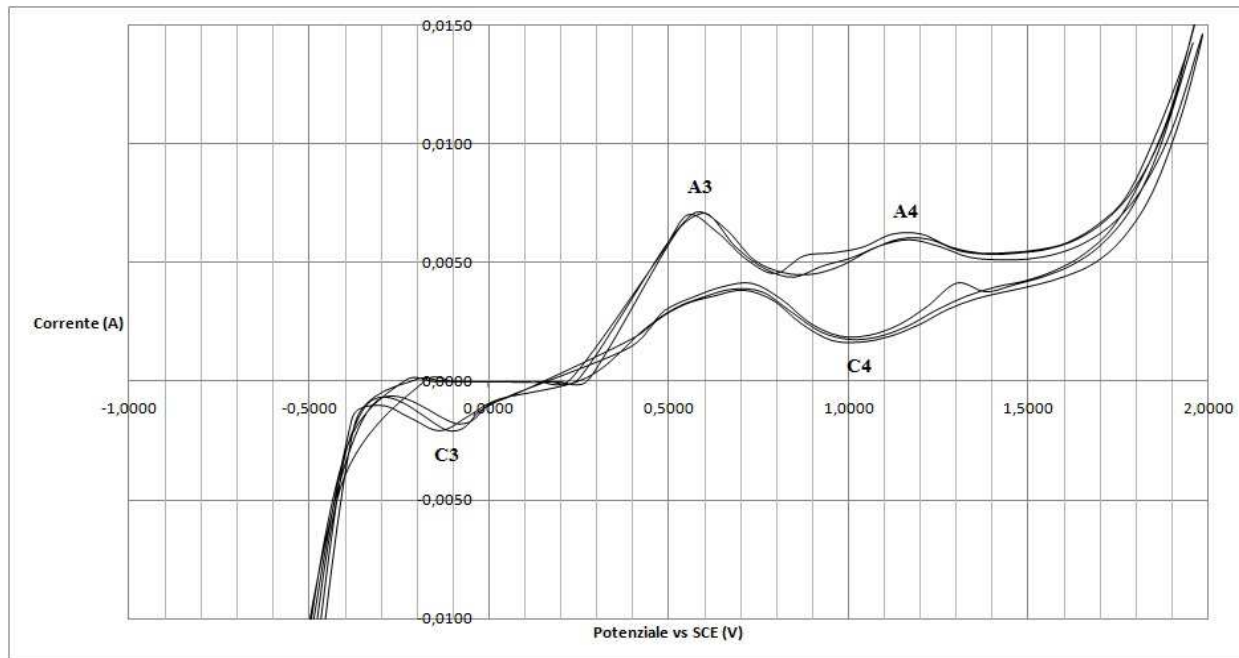


Grafico 7.7 Voltammetria ciclica su soluzione di 50ml d'acqua 1.6M d'acido solforico e 0.105M di tiourea.

Rispetto al caso precedente la corrente registrata è stata molto maggiore e si sono evidenziati i picchi tipici della tiourea, in particolare A3 e C3, noti in letteratura e derivanti dalla riduzione della tiourea a disolfuro formamidine (FD),[8].

Inoltre, sempre a causa della presenza di tiourea, si evidenziano i picchi A4 e C4 derivanti dall'ossidazione del FD a prodotti più complessi.

7.2.2.4 Soluzione di acido solforico, tiourea e cloruro ferrico

Con l'aggiunta del cloruro ferrico vengono accentuati i picchi segnalati in precedenza.

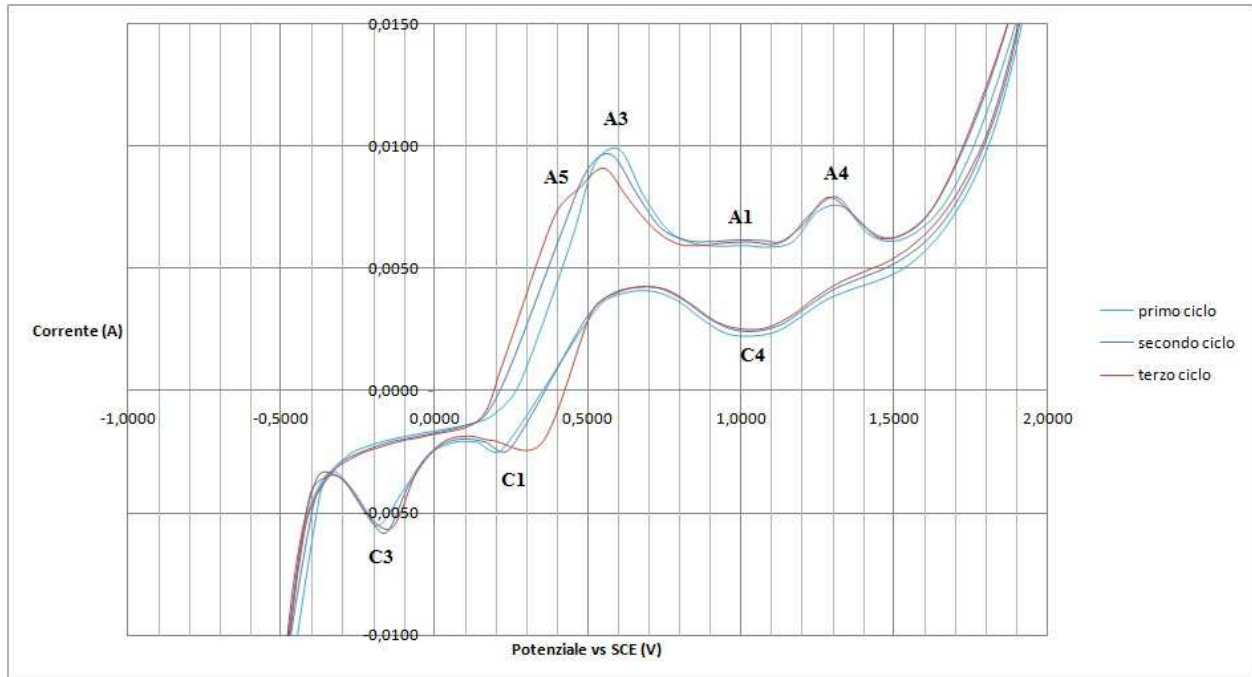


Grafico 7.8 Voltammtria ciclica su soluzione di 50ml d'acqua, 1.6M d'acido solforico, 0.105M di tiourea e 0.06 M di cloruro ferrico esaidrato.

Probabilmente la riduzione dello ione ferrico avviene in corrispondenza di C1.

L'ossidazione invece si sospetta avvenga in A5. Infatti, questo debole picco si evidenzia al terzo ciclo, quando parte del ferro è stato ridotto con i cicli precedenti: viceversa inizialmente lo ione ferrico è già allo stato ossidato e non può essere ossidato ulteriormente.

7.2.2.5 Soluzione di acido solforico, tiourea, cloruro ferrico ed oro metallico

Per questa prova è stata utilizzata la stessa soluzione usata nella prova precedente, in più però vi è stato disciolto dell'oro.

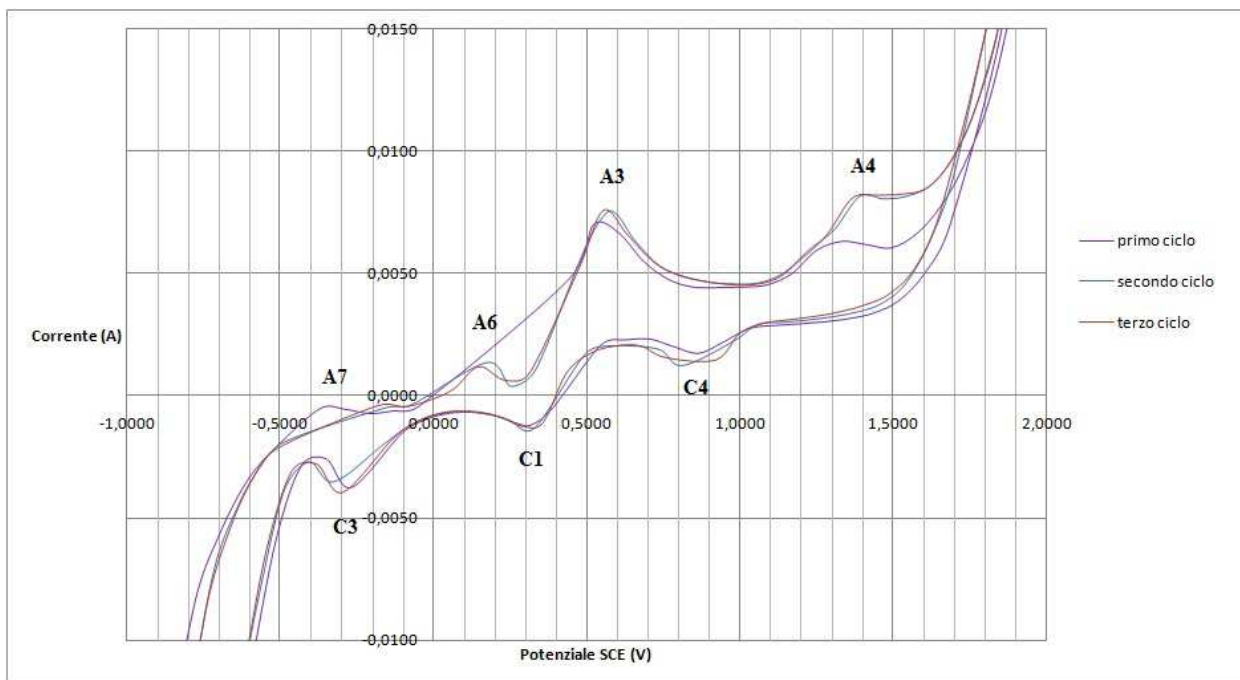


Grafico 7.9 Voltammetria ciclica su soluzione di 50ml d'acqua 1.6M d'acido solforico 1.6M d'acido solforico, 0.105M di tiourea, 0.06 M di cloruro ferrico esaidrato ed oro metallico.

Con la dissoluzione dell'oro nella soluzione si ha introduzione di ioni $Au(SC(NH_2)_2)_2^+$ e di ferro in forma ridotta Fe^{2+} .

Dalla voltammetria ciclica possiamo ipotizzare che l'ossidazione di Fe^{2+} ad Fe^{3+} avvenga in corrispondenza del picco A3 mentre la riduzione in corrispondenza di C1.

L'oro invece si suppone che si ossidi in corrispondenza del picco A6 mentre la riduzione avvenga in C3.

7.3 Deposizione dell'oro

Si è dunque cercato di elettrodeporre l'oro su platino e su rame.

I risultati sono riassunti in seguito.

7.3.1 Su platino

Per definire il recupero dell'oro è stata eseguita una voltammetria ciclica sulla soluzione con cui si era attaccata la scheda elettronica intera al §5.2.3.

I cicli, come in precedenza, erano compresi fra -2V e +2V, la velocità era 50 mV/s ed l'inizio a -2V. Il risultato è riportato nel Grafico 7.10.

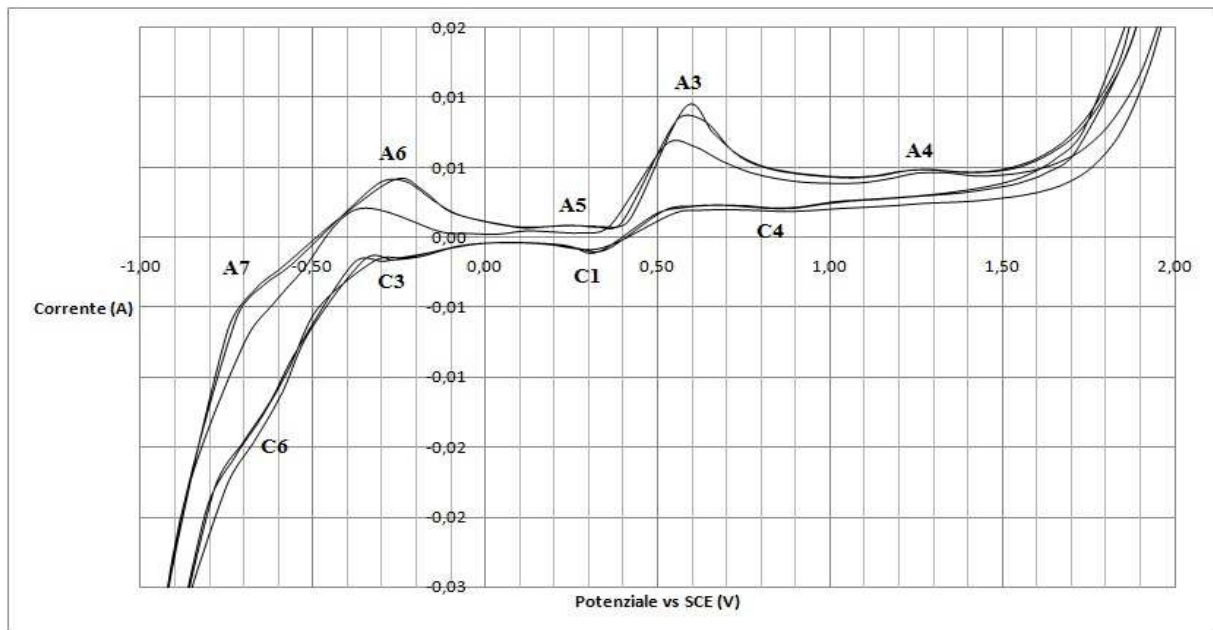


Grafico 7.10 Voltammetria ciclica su soluzione di 40 ml in cui era stato disciolto il rivestimento d'oro della scheda con ausilio degli ultrasuoni.

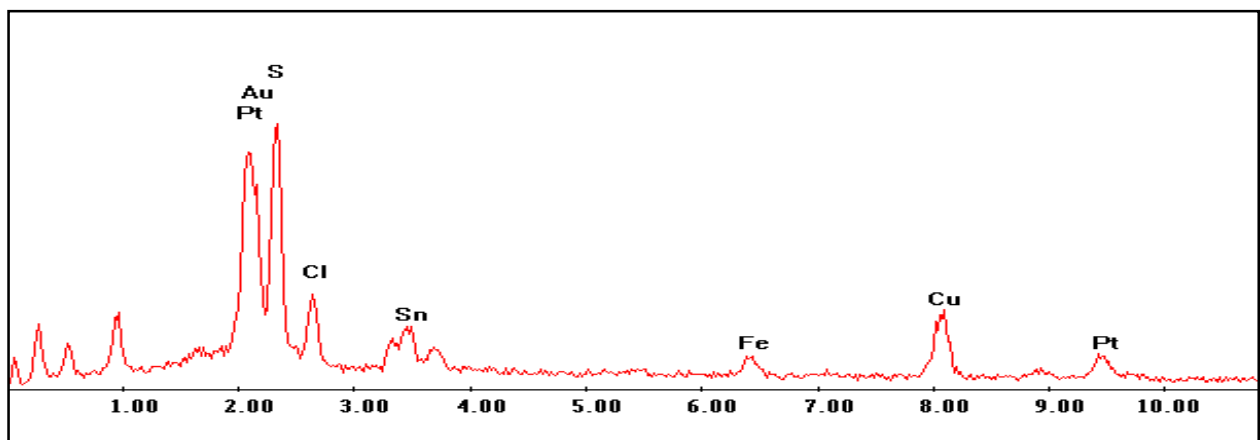


Figura 7.1 Spettro EDS del residuo sull'elettrodo di platino a fine voltammetria ciclica.

Sull'elettrodo, a fine voltammetria, rimaneva un rivestimento, la cui composizione, ottenuta dall'analisi EDS al SEM, era a base di platino (derivante dall'elettrodo da cui è stato abraso) anche di oro, rame, ferro e stagno. Molto elevato il picco dello zolfo derivante dalla tiourea (Figura 7.1).

Di fatto si sono rilevati tutti gli elementi depositabili presenti nella soluzione.



Figura 7.2 Punta dell'elettrodo in platino rivestita con l'oro sciolto dalla scheda telefonica.

Si è quindi cercato di individuare il potenziale ove si elettrodeposava l'oro servendosi di una voltammetria a scansione lineare da 0.5 V a -1 V usando la soluzione precedente ed osservando quando l'elettrodo cambiava colore.

Purtroppo non si sono notate differenze se non a -1V.

Si è provato dunque ad elettrodeporre l'oro prima a -1V e successivamente a -0.7 V: l'elettrodo si rivestiva d'oro ma con tracce d'altri metalli.

Infine è stato impostato il potenziale a -0.5 V, prima per 10 e poi per 30 minuti.

Entrambe le volte l'elettrodo si è dorato (Figura 7.2) e il rivestimento, analizzato al SEM ha restituito una composizione pressoché d'oro puro che è illustrata in Figura 7.3 (il platino presente deriva infatti dall'elettrodo).

Si è dunque verificato che il picco di riduzione dell'oro è effettivamente sovrapposto a quello della Tiourea a circa -0,3 V (picco C3 nel Grafico 7.10 e precedenti).

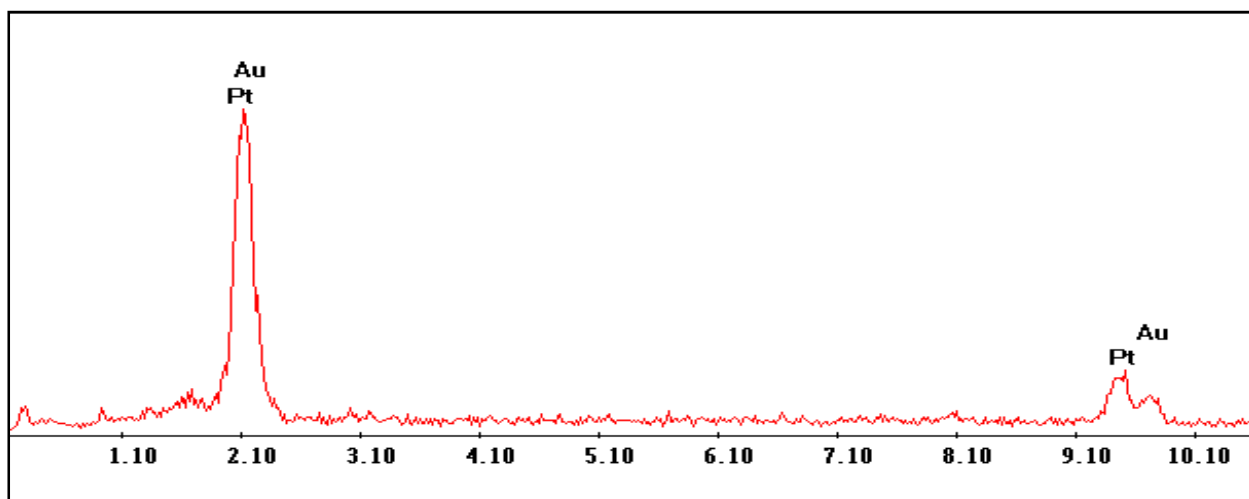


Figura 7.3 Spettro EDS dell'oro elettrodeposato sull'elettrodo di platino

7.3.2 Su rame

Si è provato ad eseguire l'elettrodeposizione dell'oro su un metallo quale il rame, ritenendo che la dissoluzione di quest'ultimo nella soluzione avesse una velocità trascurabile.

Per l'esperimento si sono utilizzate le prime soluzioni di lisciviazione, non ancora impiegate per il recupero dell'oro. La lamina di rame ha però iniziato ad annerirsi non appena immersa.

E' dunque iniziata la voltammetria ciclica il cui risultato è illustrato nel grafico 7.10.

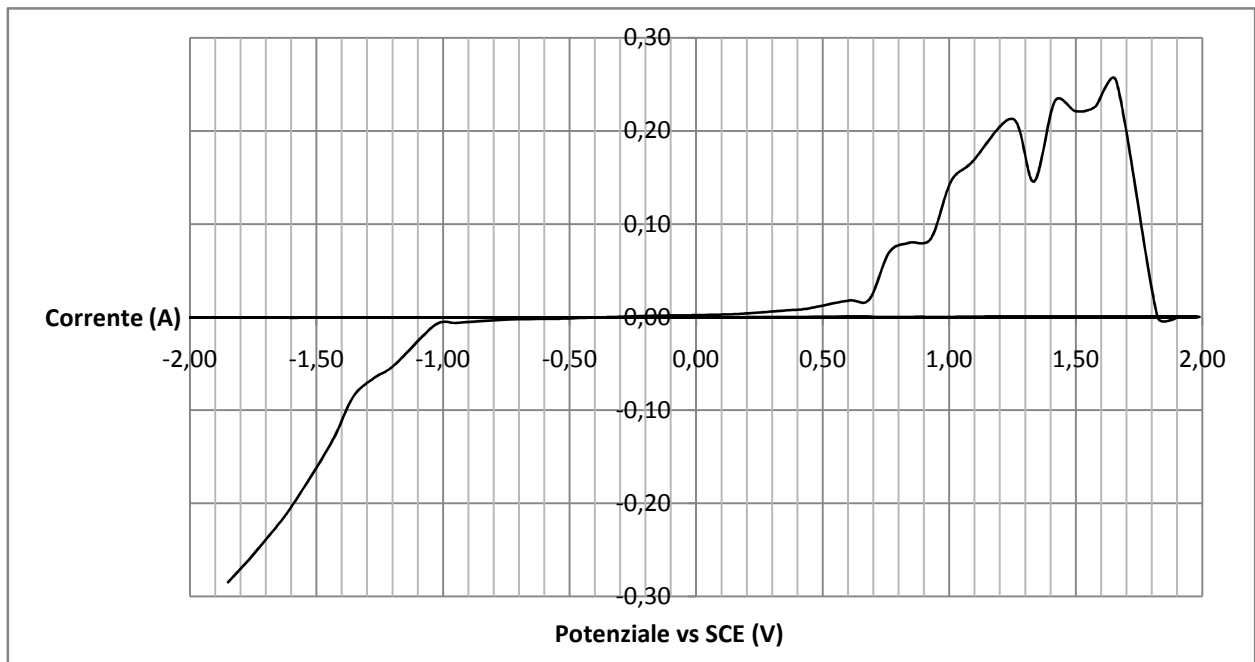


Grafico 7.10 Voltammetria ciclica sulla soluzione con elettrodo di rame.

Durante il primo ciclo della voltammetria si è notato che a 1.8 V sull'elettrodo si formava un ricoprimento bianco, probabilmente dovuto all'ossidazione della tiourea, che ha impedito il passaggio di corrente anche durante i cicli successivi.

Ripulita la lamina si è voluto quindi verificare il potenziale di deposizione dell'oro con una voltammetria a scansione lineare da -0.6 V a -1.2 V: dalla voltammetria precedente si sospettava infatti che il punto si trovasse -1.2 V.

La lamina di rame immersa si è subito inscurita. Il rivestimento nero, rimosso dalla superficie è stato analizzato al SEM, ed è risultato essere a base d'ossido di rame e in parte di ferro. Di conseguenza -1.2 V è un potenziale sicuramente uguale o inferiore addirittura a quello di riduzione del ferro.

Si è concluso che l'oro presente nella soluzione si riduce a potenziali maggiori di -1.2 V, ma che nel caso era presente in quantità troppo esigue perché ne venisse rilevato il picco della corrente di riduzione.

Considerato che nelle prime soluzioni vi era poco oro ed, in particolare nella soluzione γ , anche acqua ossigenata, che potrebbe avere falsato i risultati, si è cercato nuovamente di elettrodeporre l'oro dalla soluzione AA su di una lamina di rame.



Figura 7.3 Elettrodeposizione su lamina di rame

In particolare, sospettando dall'esperimento precedente che il potenziale di riduzione dell'oro fosse compreso fra riduzione del ferro, entro i $-1V$ ed ossidazione della tiourea, probabilmente a $1.2V$, si è cercato di capirne il potenziale tramite una voltammetria a scansione lineare da $1V$ a $-0.5V$.

Ad ogni potenziale però si formava un deposito nero che all'analisi SEM è risultato argento con zolfo ed oro.

Si è verificato dunque che argento ed oro si depositavano spontaneamente sulla lamina anche senza applicazione di alcun potenziale (deposizione *electroless*).

La voltammetria ciclica, ripetuta nuovamente, dimostrava ancora la formazione di un ricoprimento bianco ai potenziali più ossidanti, che poi si distaccava ai potenziali inferiori ($-2 V$) a causa della formazione di gas.

Il risultato dell'analisi è visibile nel Grafico 7.11.

In conclusione si è preso atto della difficoltà di

controllare il processo d'elettrodeposizione d'oro sul rame, in quanto questo tende a ridursi con l'argento spontaneamente, ossidando il rame.

Un tentativo di controllare la riduzione innalzando il potenziale (evitando così, ad esempio, che si depositi assieme anche l'argento), comporta la degradazione della tiourea.

Non si è altresì riusciti ad evitare che il rame si ossidi in seguito alla reazione d'ossidoriduzione.

Si potrebbe ipotizzare come soluzione l'impiego di un agente complessante che vada a modificare la sovratensione, in particolare innalzando quella d'ossidazione del rame.

Una soluzione più banale invece consiste nella deposizione sulla lamina tramite sputtering di un substrato d'oro, in modo da dover poi depositare il prezioso su se stesso.

In questo modo si è verificato che effettivamente è possibile elettrodeporre l'oro, aumentando lo spessore del rivestimento.

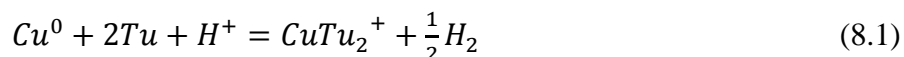
Capitolo 8

Recupero del rame

8.1 Dissoluzione del rame con tiourea

Poiché dall'analisi ICP risultava che le soluzioni a base di tiourea impiegate per disciogliere l'oro contenevano molto rame, si è voluto verificare il recupero di quest'ultimo da soluzioni di questo tipo.

In letteratura si trova la dissoluzione del rame in assenza di agente ossidante [9] secondo la reazione:



Considerati 0,25g di rame metallico in polvere, la quantità di tiourea corrispondente è:

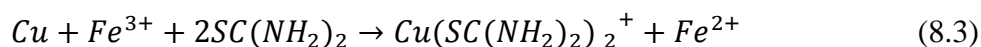
$$M_{SC(NH_2)} = \frac{M_{Cu}}{63,55} \times 2 \times 76,12 = \frac{250}{63,55} \times 3 \times 76,12 = 898 \text{ mg} \quad (8.2)$$

La polvere quindi è stata attaccata con una soluzione di 900 g di tiourea in 90 ml d'acqua (si è provato ad aumentare un po' la concentrazione rispetto agli esperimenti del capitolo 5) e 27 gocce d'acido solforico per acidificare la soluzione.

Si è però verificato però che il rame non si è disciolto nella soluzione o, forse, solo in minima parte.

8.1.1 Agente ossidante

Con l'aggiunta del cloruro ferrico la reazione dovrebbe divenire:



E la massa di cloruro ferrico corrispondente è:

$$M_{\text{Cl}_3\text{Fe}\cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{63,55} \times 270,32 = \frac{250}{63,55} \times 270,32 = 1,06 \text{ g} \quad (8.4)$$

Si è quindi provata la dissoluzione di 0,25g di rame in una soluzione uguale alla precedente ma con aggiunta di 1,06 g di Cloruro ferrico.

La polvere di rame in questo caso si è disciolta completamente.

Si è deciso di verificare quanto rame fosse ancora possibile portare in soluzione, ma in seguito all'aggiunta di 0,1 g di rame, esso si scioglieva lasciando precipitare un sale sul fondo. Di conseguenza la quantità disciolta in precedenza era effettivamente quella stechiometrica. Il sale grigio precipitato infatti, analizzato, conteneva rame e la composizione è illustrata in Figura 8.1.

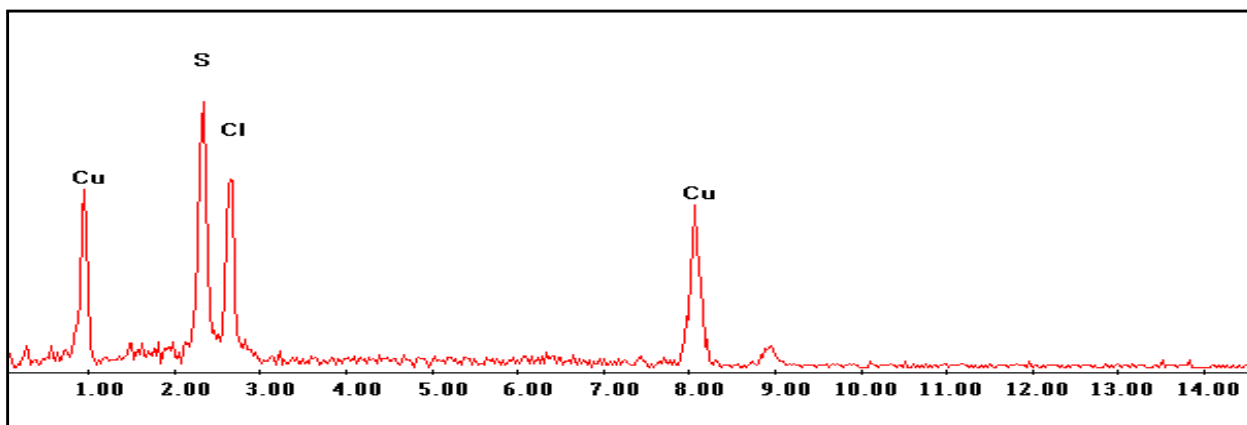


Figura 8.1 Spettro EDS del precipitato dalla soluzione di tiourea in cui si è disciolta la polvere di rame.

8.2 Recupero da soluzione d'acido nitrico

Per lo studio dell'elettrodeposizione del rame è stata eseguita una voltammetria ciclica sulla soluzione C d'acido nitrico con cui era stata attaccata inizialmente la polvere di scheda elettronica al §4.1.2

La voltammetria ha dato il risultato seguente:

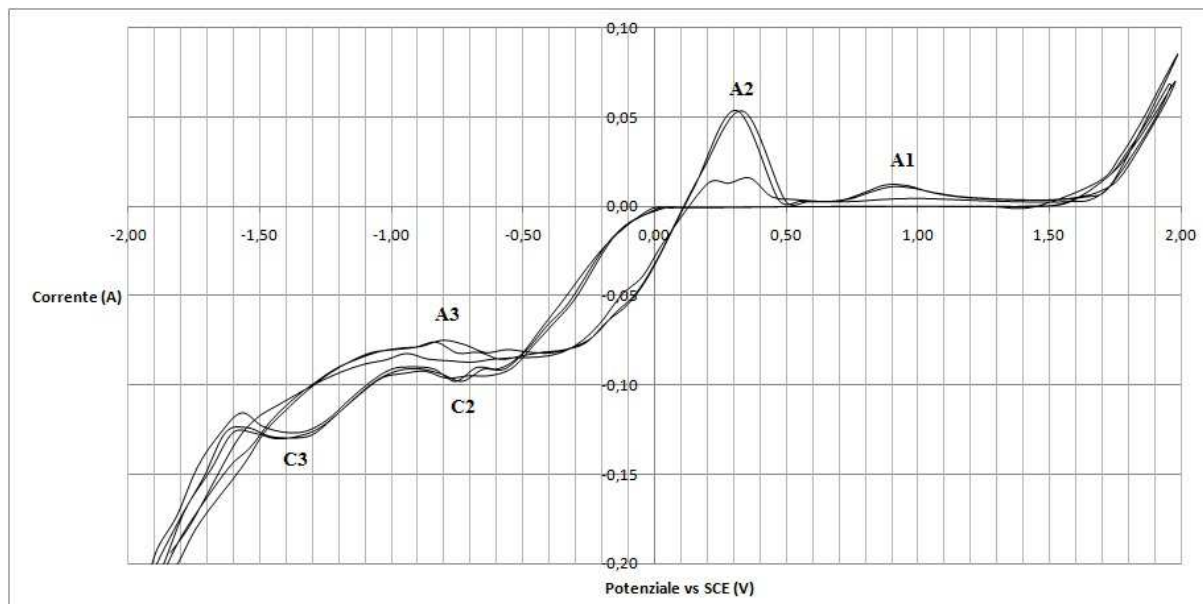


Figura 8.2 Voltammetria ciclica della soluzione C.

Si è quindi verificato con una voltammetria a scansione lineare che il rame iniziava a depositarsi a -0,15 V. Il picco di riduzione quindi deve essere in corrispondenza di C2.



Figura 8.3 Elettrodo in platino rivestito di rame elettrodepositato.

8.2.1 Dissoluzione in acido nitrico

Si è anche tentato di studiare la semplice dissoluzione di rame in acido nitrico.

La soluzione inizialmente era di concentrazione analoga a quelle usate per i primi attacchi acidi: 50ml di H₂O e 5ml di HNO₃. I 5ml di HNO₃ in realtà sono di soluzione acquosa (densità 1.39g/ml) al 65% e contengono 4.52mleffettivi di HNO₃.

Inizialmente si è considerata la reazione:

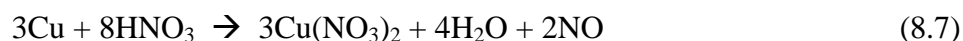


che fornisce una quantità di rame che può essere sciolto nella soluzione di:

$$M_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{HNO}_3}}{63.01} \times \frac{3}{4} \times 63.55 = \frac{4.52}{63.01} \times \frac{3}{4} \times 63.55 = 3.42\text{g} \quad (8.6)$$

Si sono aggiunti alla soluzione dunque 3.42 g di polvere di rame.

Dopo 24 ore però la polvere non si era ancora sciolta ed, in effetti, si è verificato trovando che la reazione in realtà è:



Che fornisce una quantità di rame solubile pari a metà di quella impiegata. Si è quindi aggiunto alla soluzione altri 50 ml d'acqua con 5 ml di HNO₃. Ancora, dopo due ore, parte del rame faticava a sciogliersi. Sono stati aggiunti quindi prima altri 20 ml d'acido nitrico e successivamente altri 50ml d'acqua con 20 ml d'acido nitrico. Dopo due ore il rame si è disciolto completamente.

Sulla soluzione è stata quindi fatta una voltammetria ciclica:

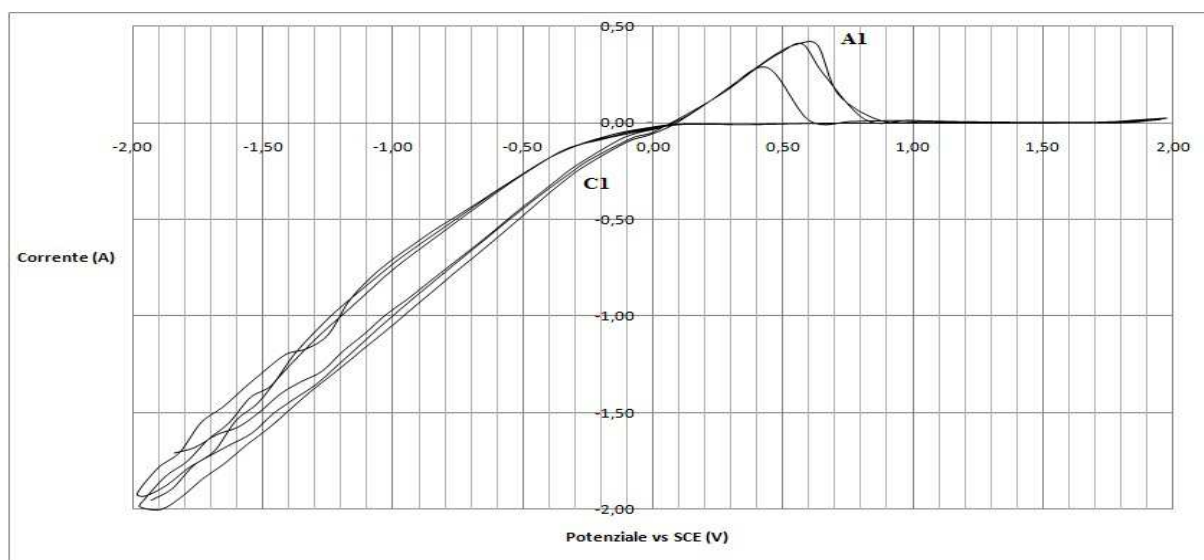


Grafico 8.6 Voltammetria ciclica su soluzione concentrata di nitrato rameico.

8.2.2 Ottimizzazione concentrazione acido nitrico

Per verificare se la scarsa solubilità fosse dovuta all'insufficienza di solvente o di acido, si è ricercato in letteratura, trovando che la solubilità del nitrato rameico è 1405 g/l (25 °C). Supponendo che la reazione avvenga completamente (tutto il rame convertito in nitrato rameico), ciò equivale ad avere in un litro di soluzione:

$$- M_{Cu} = \frac{1405}{187.56} \times 63.55 = 476.05g$$

$$- M_{HNO_3} = \frac{476.05}{63.55} \times \frac{8}{3} \times 63.01 = 1258.68g = 1393ml \text{ (soluzione 65\%)}$$

La reazione produce inoltre 180 ml d'acqua che però trascuriamo ai fini della solubilità:

$$- M_{H_2O} = \frac{476.05}{63.55} \times \frac{4}{3} \times 18 = 179.78g = 180ml$$

Si è cercato di verificare le relazioni partendo da 0,5 g di polvere di rame. Da sopra vi si sono aggiunti 1,5 ml di HNO₃ (65%) e 0,19 ml di H₂O.

Il rame però si scioglieva completamente solo aggiungendo 1 ml d'acido.

Di conseguenza l'attacco del rame ottimale è di 5 ml d'acido per grammo di rame, mentre l'acqua necessaria a diluirlo è trascurabile.

Per il trattamento delle schede si è quindi pensato di utilizzare 8 ml d'acido per grammo di rame, considerato che deve disciogliere altri elementi, e di diluirlo in rapporto 1:1.

La maggior concentrazione dell'acido (100% rispetto al 10% impiegato nei primi attacchi) permette un duplice vantaggio: infatti la dissoluzione avviene istantaneamente senza bisogno né di agitazione né di riscaldamento (infatti l'esotermicità della stessa riscalda spontaneamente la soluzione).

Capitolo 9

Recupero dell'Argento

In questo capitolo si è voluto studiare anche il recupero dell'argento. Questo metallo, presente nella scheda in percentuali analoghe all'oro, si ritrova sia nella soluzione d'acido nitrico, che in quella di lisciviazione a base di tiourea. Ne è stato ipotizzato il recupero da entrambe con due metodologie differenti: per la soluzione acida di tiourea l'elettrodeposizione e per la soluzione d'acido nitrico la precipitazione con cloruri.

9.1 Da soluzione di Tiourea

Per avere una soluzione a base di tiourea che fungesse da riferimento contenendo solo Ag, se n'è provato a sciogliere una certa quantità in polvere in una soluzione di tiourea con composizione analoga a quelle impiegate per lisciviare l'oro.

Si è verificato che la dissoluzione avviene con difficoltà anche in presenza d'ultrasuoni causa la formazione di uno strato di solfati e cloruri sulla superficie del metallo.

Grandi quantità di reagenti riescono a portare infine in soluzione l'argento ma contemporaneamente si ha la formazione di un precipitato bianco: il cloruro d'argento, che è un sale poco solubile e lo zolfo proveniente dalla degradazione della tiourea.

La composizione del precipitato è illustrata in Figura 9.1.

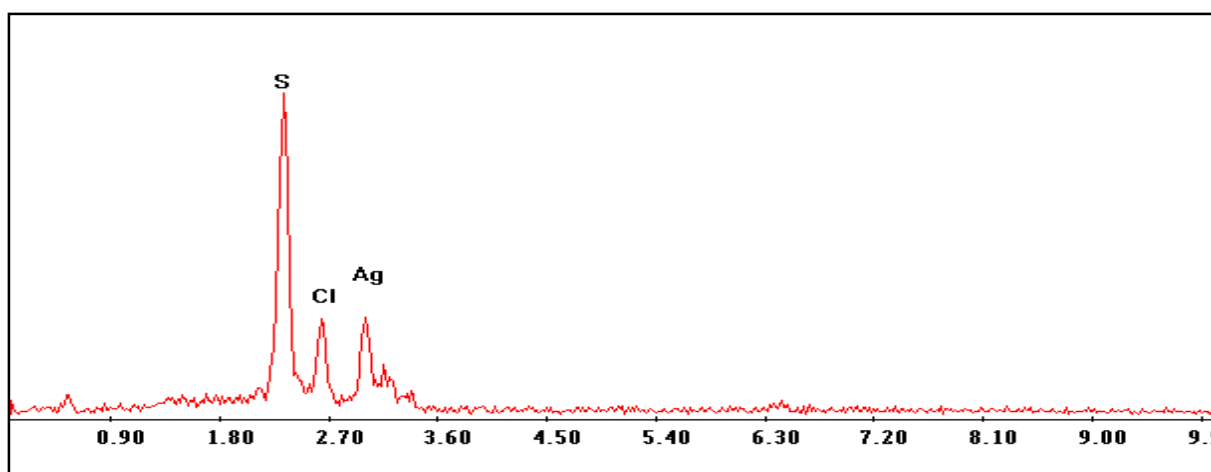


Figura 9.1 *Composizione della polvere precipitata dalla soluzione di tiourea in cui si è tentato di disciogliere l'argento.*

Giacché la soluzione contiene argento si può pensare di recuperarlo tramite un'elettrodeposizione. Per lo studio è stata quindi eseguita una voltammetria ciclica.

Da questa si evidenzia il probabile picco d'ossidazione dell'argento a circa -0.05V (A7) e quello di riduzione probabilmente in corrispondenza della riduzione della tiourea a -0.4V (C3 nel Grafico 9.6).

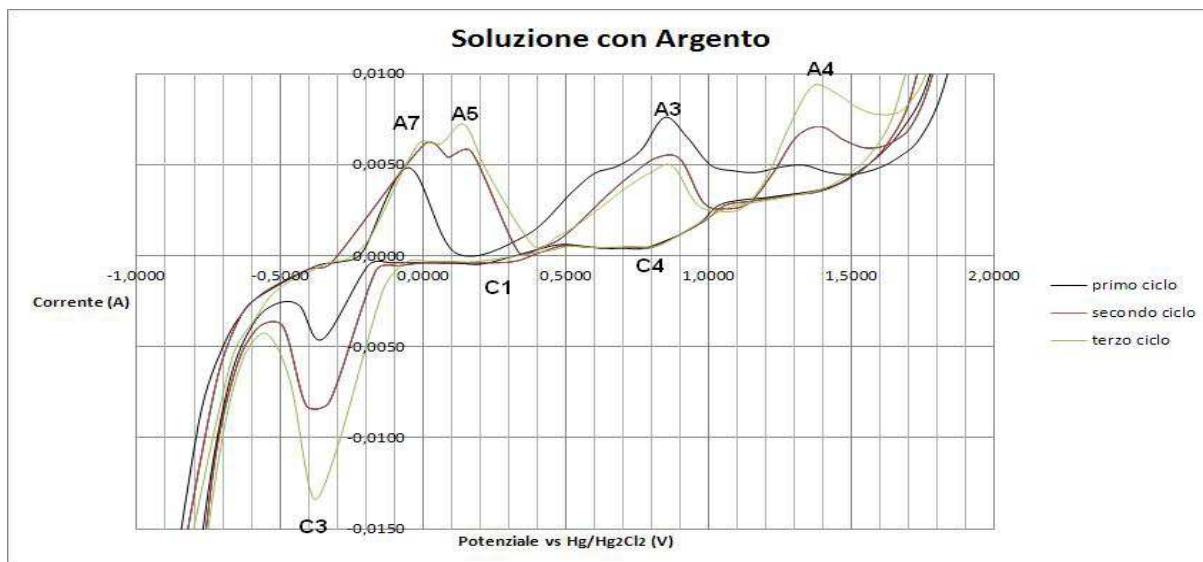


Grafico 9.1 Voltammetria ciclica su soluzione di tiourea contenente argento.

Per la dissoluzione inoltre, onde ovviare alla formazione di cloruro d'argento, si è pensato di sostituire il solfato ferrico al cloruro ferrico in qualità d'agente ossidante, in modo tale da non introdurre cloruri nella soluzione. Si è verificato però che permaneva comunque una fanghiglia grigia molto appiccicosa sul fondo la quale, analizzata al SEM, è risultata essere solfato d'argento (Figura 9.2).

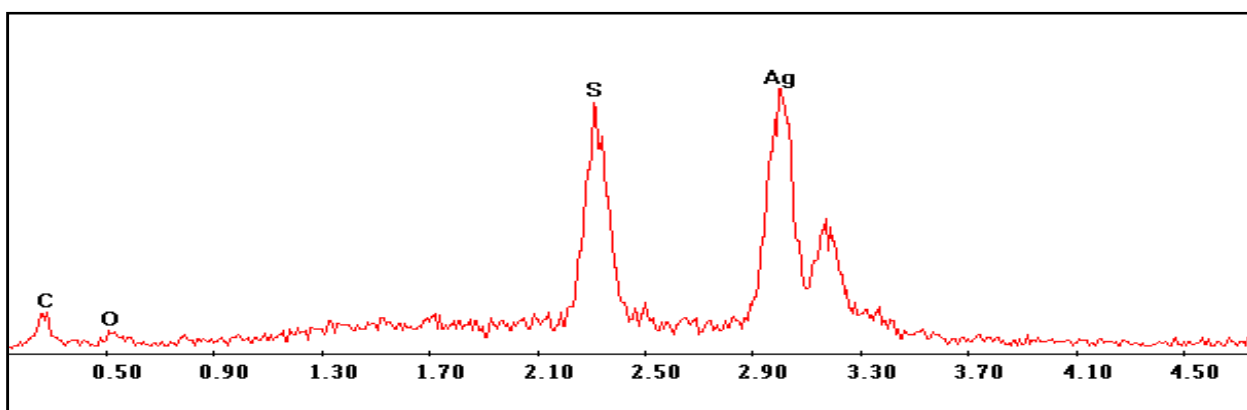
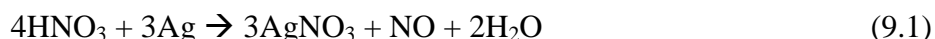


Figura 9.2 Spettro EDS della polvere precipitata dalla soluzione di tiourea in cui si è tentato di disciogliere l'argento impiegando solfato ferrico quale agente ossidante.

9.2 Da soluzione d'acido nitrico

Analogamente a quanto fatto col rame, si è studiata la soluzione d'acido nitrico in cui l'argento si trovava disciolto.

L'argento si scioglie secondo la reazione:



Considerando di disciogliere, analogamente al rame, 0,5g di polvere d'argento, la quantità d'acido nitrico necessario sarà:

$$M_{\text{HNO}_3} = \frac{0,5}{107,87} \times \frac{4}{3} \times 63,01 = 0,389\text{g} = \left(\frac{0,389}{1,39 \cdot 0,65}\right) = 0,43\text{ml (soluzione 65\%)} \quad (9.2)$$

Come fatto al §5.1.1, si è mantenuto un rapporto acqua/acido 1:1. Questo rapporto dovrebbe essere sufficiente alla completa solubilizzazione del nitrato d'argento che andrà a formarsi.

Si sono aggiunte dunque a 0,5 g d'argento in polvere, 0,43 ml d'acido e 0,43 ml d'acqua.

Questa soluzione non discioglie completamente l'argento, ma si è verificato che per la dissoluzione completa è necessaria una quantità di soluzione più che doppia.

Una volta verificata la quantità d'acido necessaria alla dissoluzione si è studiato il recupero.

Per questo si è pensato a recuperare l'argento sottoforma di sale.

Ciò è possibile aggiungendo dell'acido cloridrico all'attacco C al §4.1.3 ove s'ipotizzava l'acido nitrico avesse disciolto anche argento. In questo modo si è cercato di separarlo dalla soluzione poiché il cloruro d'argento, a differenza del nitrato (con solubilità di 2400 g/l), non è solubile (2×10^{-3} g/l) e precipita sottoforma di fiocchi bianchi.

Abbiamo quindi aggiunto alla soluzione 10 ml d'acido cloridrico.

Dopo qualche giorno sul fondo si era raccolta una polvere.

La soluzione quindi è stata centrifugata isolando la polvere, che una volta seccata è stata osservata al SEM. Essa è risultata essere un miscuglio di cloruri di stagno e d'argento.

La composizione è illustrata in Figura 10.1.

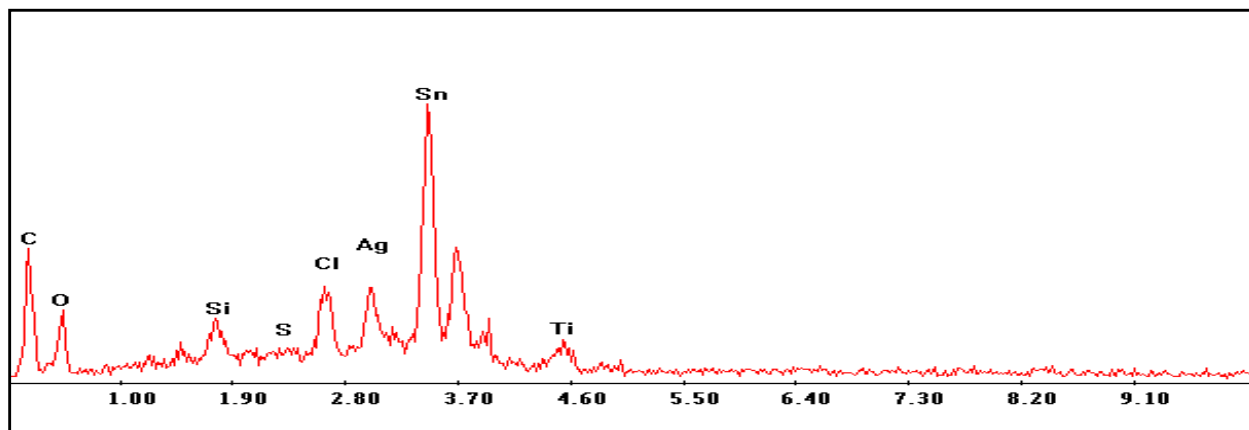


Grafico 10.1 Composizione della polvere precipitata dalla soluzione di acido nitrico dopo l'aggiunta dell'acido cloridrico.

9.2.1 Idea per modificare il processo

Per rimuovere lo stagno, si è valutata l'idea di anticipare l'attacco con acido nitrico con un trattamento d'acido cloridrico. Ciò è utile per precipitare cloruro d'argento dalla soluzione d'acido nitrico senza precipitazione anche del cloruro di stagno.

L'acido cloridrico reagisce, oltre che con lo stagno (la cui efficacia era già visibile nell'attacco 1 polvere B al §4.1.1), anche con gran parte dei metalli presenti, ed in particolare con il nichel, il bario, il piombo ed il ferro.

Le reazioni sono le seguenti:

- $2\text{HCl} + \text{Sn} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Ba} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Pb} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2$ (il cloruro di piombo però funge da strato passivante, anche se nell'attacco al capitolo 3 parte del piombo è stato attaccato, probabilmente poiché non si trovava in forma metallica).
- $2\text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

E' quindi possibile stimare la quantità d'acido nitrico da impiegarsi una volta stimate le quantità di questi metalli presenti nelle polveri, secondo le relazioni:

- $M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{Sn}}}{118.71} \times 36.47 \times 2$
- $M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{Ni}}}{58.69} \times 36.47 \times 2$
- $M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{Ba}}}{137.33} \times 36.47 \times 2$
- $M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{Pb}}}{207.2} \times 36.47 \times 2$
- $M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{55.84} \times 36.47 \times 2$

Le solubilità dei rispettivi cloruri sono:

- 840 g/l per SnCl_2 (a 0 °C)
- 687 g/l per NiCl_2
- 370 g/l per BaCl_2
- 11 g/l per PbCl_2
- 646 g/l per FeCl_2

Capitolo 10

L'inceneritore

10.1 Le ceneri

Come operato con le schede elettroniche del telefono cellulare, anche in questo caso lo studio è iniziato con la caratterizzazione.

In data 7 maggio 2014 si è prelevato un campione (5 Kg circa) di *bottom ashes* al termovalorizzatore San Lazzaro a Padova.

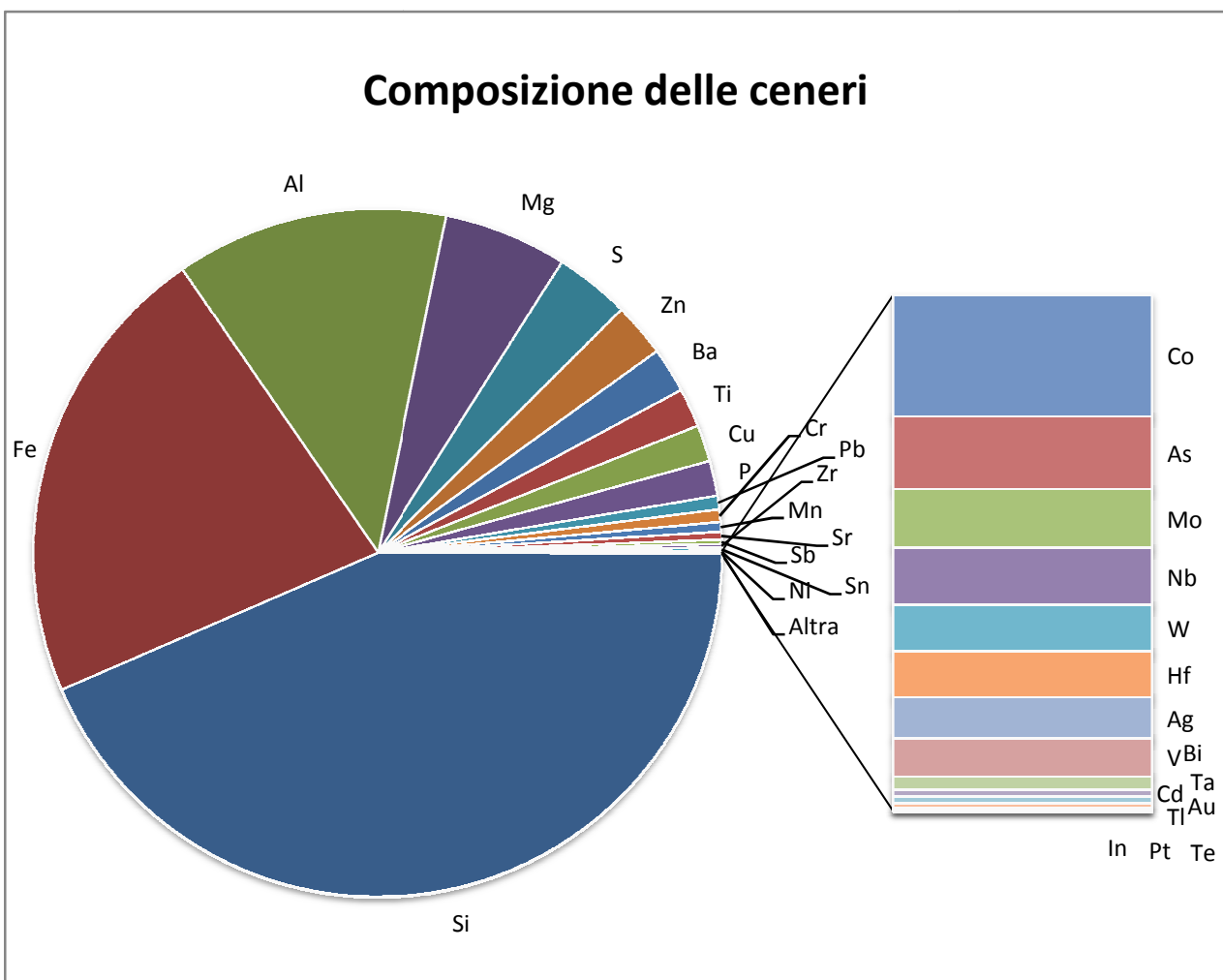


Grafico 10.1 Composizione media del campione di 'bottom ashes' prelevato all'inceneritore di Padova il 7 maggio 2014.

Le ceneri si presentavano molto eterogenee, con frammenti anche piuttosto grossi di vetro, chiodi e parti metalliche.



Figura 10.1 Una piccola 'pepita' di rame nelle ceneri dell'inceneritore.

Sono state prese più frazioni del campione a disposizione. Rimossi da quest'ultime gli oggetti metallici grossi, si sono macinate finemente con l'ausilio di un martello in modo da renderle idonee all'analisi XRF.

La media dei valori ha restituito la composizione illustrata nel Grafico 10.1.

Notiamo la grande presenza di Ferro e Rame, che attualmente vengono recuperati dalle polveri.

Inoltre è presente una piccola quantità d'argento.

10.1.1 Attacco acido

Dopo aver macinato finemente le polveri ed aver rimosso da esse la parte magnetica con una calamita, ne sono stati prelevati 10g che sono stati attaccati con una soluzione di acido nitrico: 200 ml H₂O e 5 ml H₂NO₃.

Dopo l'attacco la soluzione è stata analizzata all'ICP.

E' risultata la composizione seguente, ove l'argento praticamente non se n'è andato.

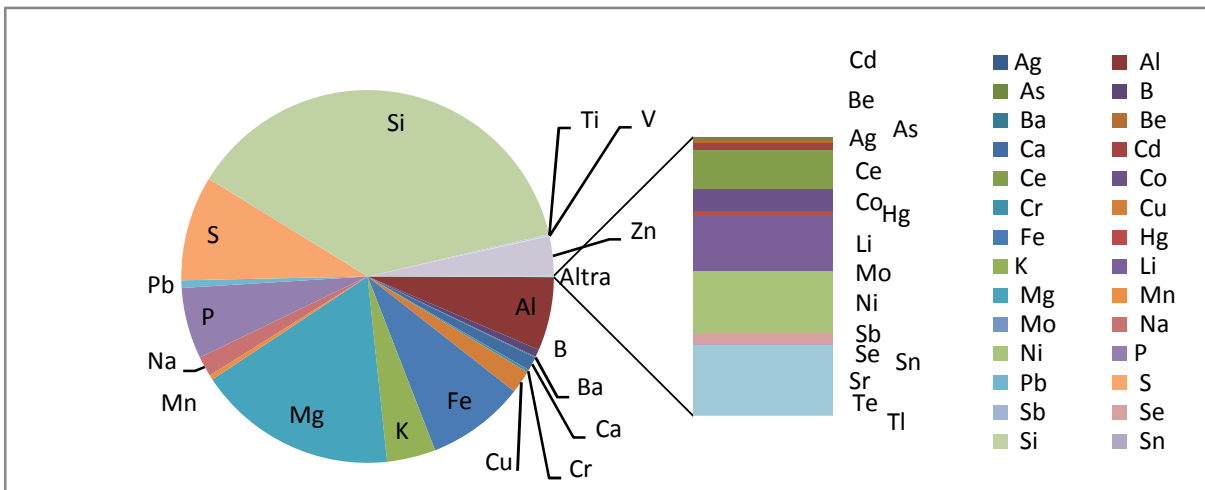


Grafico 10.2 Composizione del campione dopo l'attacco con la soluzione d'acido nitrico.

10.2 I fanghi

Vi era il sospetto che i preziosi fossero stati dilavati finendo nei fanghi dell'inceneritore.

Pertanto sono stati raccolti dei campioni in data 27/6/2014 ed analizzati tramite fluorescenza raggi X.

Si è constatato, con rammarico, che non vi era oro presente e che la composizione era simile alle ceneri, con la differenza di un maggior quantitativo dei metalli più volatili quali Magnesio e Piombo.

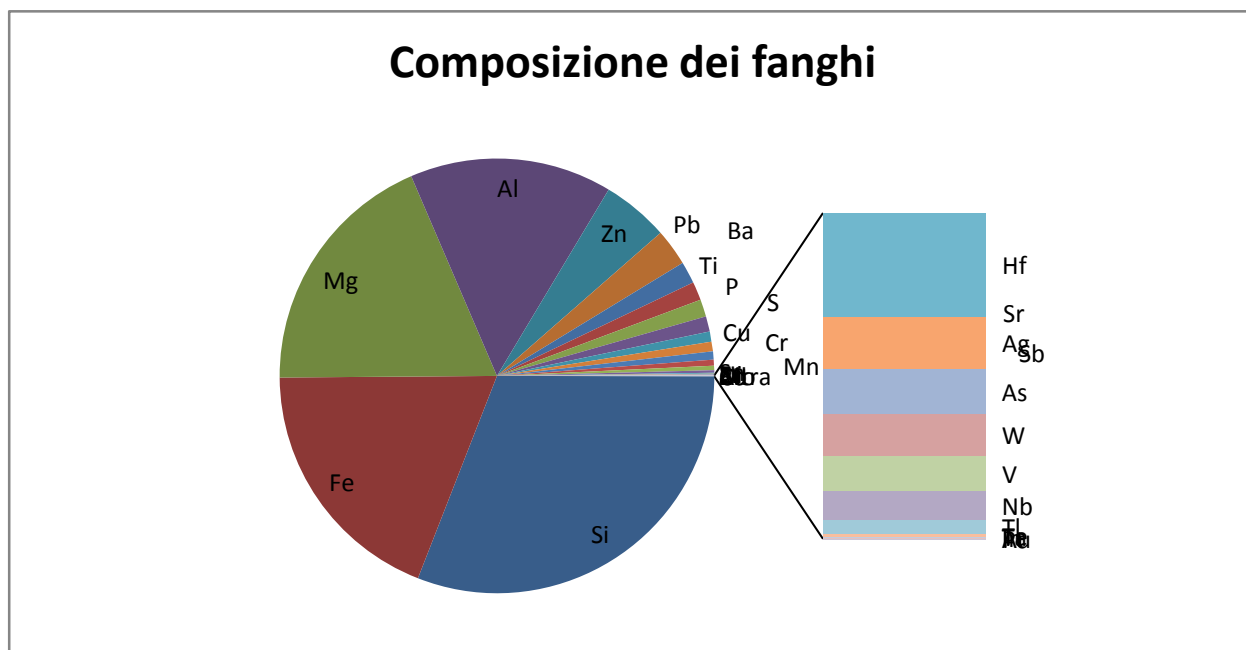


Grafico 10.2 *Composizione dei fanghi d'inceneritore rilevata dalla fluorescenza X.*

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato un processo idrometallurgico, supportato dagli ultrasuoni, per il recupero di metalli preziosi dalle schede elettroniche di vecchi cellulari, usando come reagente la tiourea, in sostituzione dei cianuri.

L'analisi delle schede elettroniche mediante microscopia elettronica ha evidenziato che l'oro è presente soprattutto nei rivestimenti esterni delle schede.

Le schede per il trattamento sono state frantumate per facilitarne la caratterizzazione ed aumentare la cinetica di reazione. L'analisi XRF ha evidenziato che l'elemento maggiormente presente è il rame (50%) e l'oro rappresenta circa il 0.3% del peso totale.

È stato studiato quindi un pre-attacco acido per portare in soluzione tutti i metalli differenti dall'oro, che avrebbero rallentato il recupero nella fase successiva. Fra i vari attacchi, l'acido nitrico è risultato il più adatto allo scopo in quanto non aggredisce l'oro, a differenza dell'acido cloridrico con acqua ossigenata. Successivamente sono stati condotti degli esperimenti per ottimizzare la concentrazione d'acido da impiegare, servendosi anche di prove su polvere di rame pura.

Le prove di lisciviazione sono state condotte impiegando come complessante tiourea in soluzione acida, in alternativa ai cianuri, altamente tossici e pericolosi per l'ambiente. Inoltre si è fatto uso, durante il processo di lisciviazione, di ultrasuoni.

Sono stati studiati i parametri di processo (sostanza ossidante, rapporto soluzione/polvere, concentrazione della tiourea, ultrasuoni, dimensioni delle particelle, durata del trattamento, geometria del contenitore) sulla resa del processo.

Tra le sostanze ossidanti, è risultato che l'acqua ossigenata ha un effetto moderato o nullo, mentre il cloruro ferrico ed il solfato ferrico sono efficaci. In particolare, il solfato ferrico nelle prove effettuate con l'ausilio degli ultrasuoni, aumenta la resa del recupero dell'oro del 50% rispetto al cloruro ferrico. La concentrazione ottimale della tiourea risulta quella calcolata in funzione del peso d'oro stimato nelle polveri con un rapporto tiourea/oro pari a 10.

Le prove effettuate con gli ultrasuoni hanno evidenziato che gli ultrasuoni aumentano la resa del processo per il recupero dell'oro di circa il 30% rispetto al processo di lisciviazione convenzionale, in tutte le condizioni esaminate.

Il tempo d'attacco aumenta la resa d'estrazione e si ottiene un recupero del 90% dopo 5 ore di trattamento con gli ultrasuoni.

Le dimensioni delle particelle influiscono la resa del processo: in particolare l'estrazione dell'oro è migliore nelle polveri più grosse, mentre in quelle fini è più favorita la lisciviazione del rame.

Nel lavoro inoltre si è dimostrato come per l'efficacia della sonicazione non sia assolutamente necessario che il contenitore abbia una geometria particolare, mentre è fondamentale la potenza della stessa.

Tra i vari metodi per il recupero dell'oro dalle soluzioni, sono stati studiati la cementazione con polveri metalliche di Zn, Cu, e Fe e l'elettrodeposizione su platino e rame.

Per quanto riguarda l'elettrodeposizione, sono state condotte prove di voltammetria ciclica per determinare il potenziale di riduzione.

Oltre all'oro, sono stati studiati i processi anche per il recupero del rame e dell'argento, presenti nelle soluzioni provenienti dai pre-attacchi con l'acido nitrico.

Per il rame, è stato studiato mediante prove di voltammetria ciclica, il potenziale di riduzione dalla soluzione di acido nitrico.

Per l'argento invece si è provveduto al recupero mediante precipitazione come cloruro sempre dalla soluzione del pre-attacco acido.

Infine si è verificato che anche le ceneri d'inceneritore ed i fanghi contengono una piccola quantità d'argento.

In Figura Z è illustrato il processo come fin qui ipotizzato.

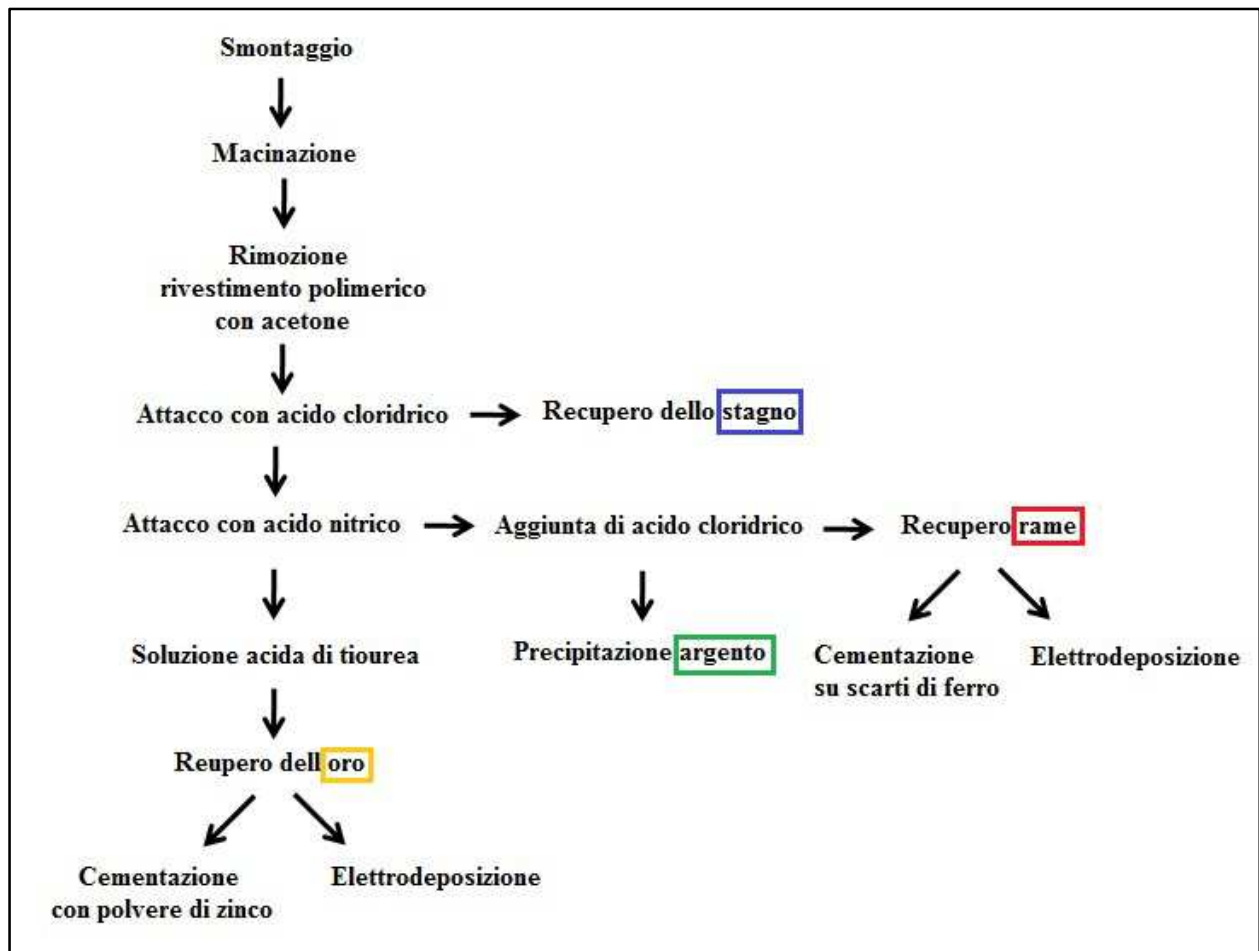


Figura Z Schema del processo ipotizzato.

Riferimenti Bibliografici

1. Viraja Bhat, Prakash Rao e Yogesh Patil (2012). *Procedia – Social and Behavioral Sciences* 37, p.398.
2. Leo S. Morf, Rolf Gloor, Olaf Haag, Melanie Haupt, Stefan Skutan, Fabian Di Lorenzo, Daniel Boni (2013). *Waste Management* 33, p. 634-644.
3. S. Syed (2012). *Hydrometallurgy* 115-116, p.30-51.
4. Jinshan Li, Jan D. Miller (2006) *Mineral processin and extractive metallurgy review* 27, p.177-214.
5. Jiantao Zhang, Shaobo Shen, Yao Cheng, Haifeng Lan, Xing Hu, Fuming Wang (2014). *Hydrometallurgy* 144-145, p.114-123.
6. Dong Chen, Sanjay K. Sharma e Ackmez Mudhoo (2012). *Handbook on Applications of Ultrasound*, p. 43,503,506.
7. S. Ubaldini, P. Fornari, R. Massidda, C. Abbruzzese (1998). *Hydrometallurgy* 48, p. 113-124.
8. Hongguang Zhang, Ian M.Ritchie, Steve R. La Brooy (2001). *Journal of The Electrochemical Society* 148, p.146-151.
9. Igor V. Minorow, Lidija D. Tselodub (1996). *Journal of Solution Chemistry* 25, p.315-325.
10. C. K. Chen, T.N. Lung, C C. Wan (1980). *Hydrometallurgy* 5, p.207-212.
11. M. Elena Poisot Diaz, Ignacio Gonzàles, Gretchen T. Lapidus (2008). *Hydrometallurgy* 93, p.23-39.
12. Hwa Young Lee, Sung Gyu Kim, Jong Kee Oh, (1997). *Canadian Metallurgical Quarterly* 36, p.149-155.
13. T. Groenewald (1977). *Journal of the south african institute of mining and metallurgy*, p.217-223.
14. Krystina Pyrzynska (2005). *Spectrochimica Acta B* 60, p.1316-1322.
15. Angela C. Kasper, Giulhelme Berselli, Bruno D. Freitas, Jorge A. S. Tenório, Andréa M. Bernardes, Hugo M. Veit (2011). *Wastes Management* 31, p. 2536-2545.
16. Jana Ficeriova, Peter Balaz, Erika Dutková, Eberhard Gock (2008). *The Open Chemical Engineering Journal* 2, p.6-9.
17. C. M. Juarez, A.J.B. Duntra (2000). *Minerals Engineering* 13, p.1083-1096.
18. A. E. Bolzàn, R.C.V. Piatti, A.J. Arvia (2003). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552, p.19-34.
19. H Gomez, H. Lizama, C. Suarez, A. Valenzuela (2009). *Journal of the Chilean Chemical Society* 54, p.439-444.
20. S. Orgul, U. Atalay (2002). *Hydrometallurgy* 67, p.71-77.

21. Pierre Lacoste-Bouchet, Guy Deschenes, EdwarGhali (1998). *Hydrometallurgy* 47, p.189-203.
22. James E. Hoffman (1992). *JOM*, p. 43-48.
23. Frengchun Xie, Haiying Li, Yang Ma, Chuncheng Li, Tingting Cai, Zhiyuan Huang, Gaoqing Yuan (2009). *Journal of Hazardous Materials* 170, p.430-435.
24. Elaine Y.L. Sum (1991). *JOM*, p.53-60.
25. M. Salim Oncel, Mahir Ince, Mahmut Bayramoglu (2005). *Ultrasonics Sonochemistry* 12, p.237-242.
26. De La Calle, N. Cabaleiro, M. Costas, F. Pena, S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho (2001). *Microchemical Journal* 97, p. 93-100.
27. Su Zheng, Yun-yan Wang, Li-yuan Chai (2006). *Minerals Engineering* 19, p. 1301-1306.
28. I. Tremblay, G. Deschenes, E. Ghali, J. McMullen, M Lanouette (1996). *International Journal of Mineral Processing* 48, p.225-244.
29. Bettinelli M., Del Monte M.G., Zappa G. (1993). *Impiego dell'ICP-AES nel Laboratorio Chimico: Criteri per la stesura di metodi normalizzati.*
30. Paul A. Kohl, (2010). *Modern Electroplating.*
31. Pankaj, M. Ashokkumar (2011). *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic System.*

Siti Web

- a. <http://en.wikipedia.org>
- b. http://www.repubblica.it/ambiente/2014/06/20/news/nei_rifiuti_elettrici_oro_e_argento_per_15_miliardi_di_euro-89508868/?ref=HRLV-17
- c. <http://www.livescience.com/41966-tracking-world-e-waste.html>
- d. http://www.repubblica.it/economia/affari-e-finanza/2013/02/11/news/la_scommessa_delloro_una_crescita_lunga_12_anni-52371541/
- e. <http://goldprice.org/spot-gold.html>
- f. <http://www.sciencedaily.com/releases/2012/07/120706164159.htm>
- g. <http://www.step-initiative.org>
- h. http://www.sportellodeidritti.org/notizie/dettagli.php?id_elemento=2517
- i. <http://www.ilfattoquotidiano.it/2014/02/10/bomba-ecologica-in-sardegna-un-lago-di-cianuro-nellex-miniera-doro-del-governatore-cappellacci/875033/>
- l. http://archivistorico.corriere.it/2000/febbraio/12/Cianuro_nel_Danubio_una_catastrofe_co_0_0002128580.shtml
- m. <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>
- n. <http://www.umicore.com>
- o. <http://www.wastemangementrecycling.com>
- p. <http://www.sonosys.com>
- q. <http://www.sigmaaldrich.com>

Ringraziamenti

Sono moltissime le persone che vorrei ringraziare e che mi hanno aiutato in questi anni, trascorsi velocissimi.

Innanzitutto i miei genitori che mi hanno non solo sopportato, ma anche sostenuto e assecondato sempre e con una pazienza infinita.

Poi la Camilla, Checchi, la Super Mati, e Vittorino, compagno di mille avventure.

Ringrazio poi, in generale, tutti i miei numerosi parenti: in particolare mio nonno, che mi stimolava a finire gli esami prima di settembre, ed i miei zii, che mi hanno sempre incentivato a coltivare le mie (numerose) passioni.

Un affettuoso pensiero vorrei dedicarlo a mia nonna Franca, che mi ha sempre aiutato tantissimo e che, sono certo, sarebbe stata felice di assistere alla laurea del suo 'nipote più vecchio'.

Un ringraziamento va poi a tutti i miei amici che mi hanno dato una mano a raggiungere questo traguardo, in particolare Ale&Edo, Mtt e i compagni delle due gallerie: Alessia, Tati, Santi, Vetto, Guru e Marco (Fresch).

Grazie anche ad Andrea, Alessandro, Margherita, Caterina e gli altri compagni di corso che mi hanno aiutato a preparare gli esami.

Inoltre i compagni di collegio ed il direttore, Alberto Scarpis, che mi hanno sostenuto nello studio i primi difficili anni dell'università, nelle lunghe notti ad esercitarsi con analisi ed algebra o nello stanzino di studio a luglio, con un caldo torrido, a ripetere meccanica dei solidi.

Quindi ringrazio il mio relatore prof. Dabalà e la correlatrice ing. Katya Brunelli per avermi dato la possibilità di svolgere questa tesi, nonché Giulia, Luca e Marco per la loro disponibilità durante il mio lavoro in laboratorio.

Infine, un pensiero va anche al prof. Colbacchini, mio allenatore di atletica, che con i suoi (duri) allenamenti ha coltivato la mia caparbietà nello sport e nella vita, insegnandomi l'impegno quale mezzo migliore per i risultati.