

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**TRATTAMENTO E RECUPERO DI ELEMENTI RARI DA SCARTI DI
FISSIONE NUCLEARE ATTRAVERSO L'IMPIEGO DI ZEOLITI**

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Laureando: Matteo Bissoli

2008948

Anno accademico: 2022/2023

INDICE

1. Introduzione.....	pag. 1
2. Scopo della tesi.....	pag. 2
2.1 Zeoliti.....	pag. 2
2.2 Elementi di interesse presenti nei rifiuti radioattivi.....	pag. 3
2.3 Zeoliti utilizzate per il recupero dai rifiuti radioattivi.....	pag. 3
3. Adsorbimento di terre rare su zeoliti.....	pag. 3
3.1 Caratterizzazione della zeolite naturale.....	pag. 3
3.2 Caratterizzazione della zeolite 13X.....	pag. 5
3.3 Adsorbimento con zeolite 13X.....	pag. 5
3.4 Adsorbimento con zeolite naturale.....	pag. 9
3.5 Adsorbimento dei REEs in funzione della quantità di adsorbente.....	pag. 10
3.6 Adsorbimento dei REEs in funzione della concentrazione degli elementi.....	pag. 11
3.7 Adsorbimento dei REEs in funzione del pH.....	pag. 11
3.8 Adsorbimento dei REEs in funzione del tempo di contatto.....	pag. 12
3.9 Adsorbimento dei REEs in funzione di ioni competitivi.....	pag. 13
4. Desorbimento e recupero.....	pag. 15
4.1 Studi del desorbimento da zeolite naturale.....	pag. 15
4.2 Studi del desorbimento da zeolite 13X.....	pag. 16
4.3 Strategie di recupero.....	pag. 18
5. Conclusioni.....	pag. 19

1. INTRODUZIONE

La gestione e il trattamento dei rifiuti derivanti dalla fissione nucleare sono tematiche di importanza notevole in ambito industriale. Esistono tre tipi di rifiuti radioattivi: i Rifiuti di Alto Livello (High Level Waste, HLW), i Rifiuti di Livello Medio (Medium or Intermediate Level Waste, MILW) e i Rifiuti di Basso Livello (Low Level Waste, LLW)^[1]. HLW sono i rifiuti ad alta attività e consistono nel combustibile irraggiato all'interno dei reattori nucleari, nei liquidi risultanti dalle attività di riprocessamento contenenti attinidi e nei prodotti di fissione e in qualunque materiale con un'attività sufficientemente elevata da generare quantità di calore talmente elevate da richiedere un raffreddamento adeguato. MILW sono i rifiuti a media attività e costituiscono la maggior parte dei materiali che non rientrano nella categoria HLW: essi hanno un'attività sufficientemente alta da dover essere schermati durante il trasporto, ma non richiedono alcun raffreddamento. A questa categoria appartengono resine, fanghi chimici, rivestimenti metallici del combustibile nucleare e materiali derivanti dallo smantellamento degli impianti nucleari. Di solito, prima dello smaltimento, questi rifiuti sono inglobati in una matrice di cemento o bitume. Infine, gli LLW sono i rifiuti a bassa attività e sono i rifiuti con un'attività sufficientemente bassa da non richiedere schermature durante la loro gestione. L'attività di questi scarti è comunque superiore alla soglia prevista per essere declassati a rifiuti comuni e sono di solito prodotti dagli ospedali, dall'industria o anche dal ciclo di processamento del combustibile fissile. A questa categoria appartengono tutti i materiali con bassa radioattività, dovuta a nuclidi a emivita breve. Secondo l'International Nuclear Safety Center (INSC), la quantità rifiuti radioattivi prodotti dall'industria nucleare mondiale ammonta a 210.000 m³ all'anno (200.000 m³ di MILW e 10.000 m³ di HLW)^[2]. Una tale quantità di rifiuti porta a chiedersi se sia possibile recuperare materiali utili o preziosi, come le terre rare (Rare Earth Elements, REEs). I REEs sono un gruppo di 17 elementi (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) con proprietà chimico-fisiche simili e sono inoltre risorse critiche e di alta importanza strategica, a causa delle loro applicazioni nelle tecnologie moderne. Sono state ideate molte tecniche per il recupero da rifiuti liquidi, tra cui: l'osmosi inversa, l'ultrafiltrazione, la precipitazione, l'elettrodialisi e l'adsorbimento (o immobilizzazione). Quest'ultimo metodo è stato oggetto di numerosi studi a causa del suo basso costo, della semplicità operativa e dell'efficienza elevata. L'immobilizzazione dei rifiuti nucleari HLW è un settore di

estrema importanza per la tecnologia nucleare moderna. Per questo motivo, questa tecnica è stata oggetto di numerosi studi, a partire da quello di Hatch e collaboratori del 1953, presso il Brookhaven National Laboratory^[3], che introdusse il concetto di immobilizzazione di rifiuti nucleari in fasi minerali. La possibilità di produrre e utilizzare materiali ceramici naturali e stabili è stata dimostrata da McCarthy^[4,5] e Roy^[6] alla Pennsylvania State University tra il 1973 e il 1976. Per l'adsorbimento dei rifiuti nucleari vengono quindi utilizzati principalmente adsorbenti naturali come zeoliti, bentonite, caolino, chitosano e altri materiali.

2. SCOPO DELLA TESI

In questa Tesi si discuterà l'impiego delle zeoliti, nel processo di immobilizzazione. Si tratterà il recupero dei REEs e saranno presentati studi sull'adsorbimento, con particolare attenzione alle condizioni di concentrazione degli elementi recuperabili e pH ottimali per l'immobilizzazione. Verranno infine discusse le condizioni migliori per il desorbimento dei REEs dalle zeoliti e verranno proposti metodi per il recupero dei metalli desorbiti.

2.1 Zeoliti

Le zeoliti sono alluminosilicati cristallini microporosi, costituiti di unità tetraedriche di $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$ collegate da ponti a ossigeno (con angolo tra 120° - 180°). Mentre i tetraedri $[\text{SiO}_4]$ sono elettricamente neutri in un sistema tridimensionale, ogni tetraedro $[\text{AlO}_4]$ necessita di una carica positiva per mantenere la neutralità. La loro formula generale è $X_{X/n}[(\text{AlO}_2)_X(\text{SiO}_2)_Y]$ dove X è il controione che stabilizza la carica, n è la carica del controione, x è il numero di siti di allumina con carica negativa e y è il numero di siti silice con carica neutra. Le zeoliti sono caratterizzate da vuoti interni, canali, pori o cavità di una grandezza definita. Una delle proprietà che contraddistingue diversi tipi di zeoliti, infatti, è proprio la dimensione delle cavità formate dalle unità sodalitiche, che collegate tra loro formano spazi vuoti (o cage). I controioni possono posizionarsi sulle finestre di entrata o affacciarsi sulle facce delle unità sodalitiche. La dimensione di queste finestre delle zeoliti può essere modificata cambiando la natura del controione e il rapporto Si/Al. Queste cavità permettono l'adsorbimento selettivo di specie chimiche, per esempio zeoliti come Ag-Mordenite adsorbono selettivamente I_2 (^{129}I). Poiché certe zeoliti possono essere convertite in ossidi ceramici mediante il riscaldamento a temperature elevate, questi materiali possono essere utilizzati per la cattura e l'immobilizzazione dei rifiuti. La zeolite-A, per esempio, adsorbe Na, K, NH_4^+ ,

Cs, Mg, Ca, Sr, Co, Fe, Ga, REEs e Ti. Sono note 45 zeoliti naturali e 100 artificiali. La presenza di controioni (cationi) nelle zeoliti rappresenta il motivo per cui questi materiali, insieme alle resine a scambio ionico, sono considerati una valida opzione per il trattamento e recupero di elementi rari, in questo caso da rifiuti di fissione.

2.2 Elementi di interesse presenti nei rifiuti radioattivi

Poiché la fissione produce una vasta gamma di elementi, è interessante considerare il recupero selettivo di alcuni di questi. Le terre rare sono state scelte per questo studio data la loro importanza tecnologica, per esempio nella produzione delle automobili elettriche e ibride, di batterie ricaricabili, di fosfori per i televisori e in generale per la produzione di dispositivi elettronici. Negli studi svolti sono quindi stati considerati i REEs: per la zeolite naturale si sono utilizzati 14 REEs (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), mentre per la zeolite 13X si sono utilizzati 6 REEs (La, Ce, Y, Tb, Pr e Eu). Inoltre è stato studiato il comportamento di altri elementi che possono essere influenzati dall'adsorbimento dei REEs, come: Fe, Co, Ni, Ca, Mg, K, Zn e Cs e gli elementi del gruppo platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt). Questi ultimi elementi saranno presi in considerazione solo per il loro ruolo di ioni competitivi e non per il loro recupero.

2.3 Zeoliti utilizzate per il recupero dai rifiuti radioattivi

In questa Tesi è stato studiato l'adsorbimento dei REEs sulla zeolite naturale, la cui composizione è stata definita mediante diffrazione dei raggi X delle polveri (PXRD). Le prestazioni della zeolite naturale nel recupero dei REEs sono state confrontate con quelle della zeolite 13X (formula $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.8 \pm 0.2)\text{SiO}_2 \cdot (6-7)\text{H}_2\text{O}$, dimensione pori: 20 Å) per razionalizzare l'effetto delle dimensioni dei pori.

3. ADSORBIMENTO DI TERRE RARE SU ZEOLITI

3.1 Caratterizzazione della zeolite naturale

I risultati della caratterizzazione mediante fluorescenza X (XRF) indicano che la zeolite naturale è formata prevalentemente da SiO_2 e Al_2O_3 , e, come atteso, le unità SiO_2 risultano prevalenti (Tabella 1). La composizione del materiale è stata determinata attraverso PXRD (Figura 1). I risultati mostrano come la zeolite sia prevalentemente composta da clinoptilolite e quarzo. La caratterizzazione FTIR della zeolite mostra un gruppo di picchi tra 3450 e 3640 cm^{-1} dovuto alle vibrazioni di stiramento di gruppi OH.

Il picco a 1644 cm^{-1} è dovuto al bending delle molecole d'acqua. I risultati XRF e PXRD sono stati confermati dal FTIR che indica la presenza di picchi pronunciati a $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ che sono dovuti ai picchi sovrapposti di stretching Si-O e Al-O. Le proprietà strutturali della zeolite sono presentati nella Tabella 2. L'analisi termogravimetrica (TGA) e l'analisi termica differenziale (DTA) (Figura 2) indicano una perdita di umidità che inizia a $\sim 40^\circ\text{C}$ e continua fino a 294°C . La perdita di peso registrata può essere dovuta anche alla perdita di acqua dagli acquocomplessi presenti nel materiale (ad esempio, $\text{Ca}(\text{OH}_2)_6^{2+}$). La perdita di peso oltre i 300°C può essere attribuita alla deidrossilazione. Poiché è stato osservato il collasso strutturale del materiale solo a temperature superiori a 870°C , l'adsorbente può essere utilizzato in processi ad alta temperatura^[7]. Il punto di carica zero (pHpzc) della zeolite è di 6,47, ciò aiuta a definire meglio il pH di utilizzo del materiale nelle prove di assorbimento. La dimensione delle particelle di zeolite risulta essere nell'intervallo $108\text{--}285\ \mu\text{m}$ prima dell'assorbimento e $120\text{--}315\ \mu\text{m}$ dopo l'assorbimento. L'aumento della dimensione delle particelle dopo l'assorbimento può essere attribuito all'occupazione dei siti di legame dai REEs così come al rigonfiamento delle particelle dopo l'idratazione.

Tabella 1 Composizione chimica della zeolite naturale

Composto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	(LOI)
Composizione (%)	68,49	11,58	1,09	0,02	0,77	1,22	1,47	3,79	0,12	0,03	0,01	11,3

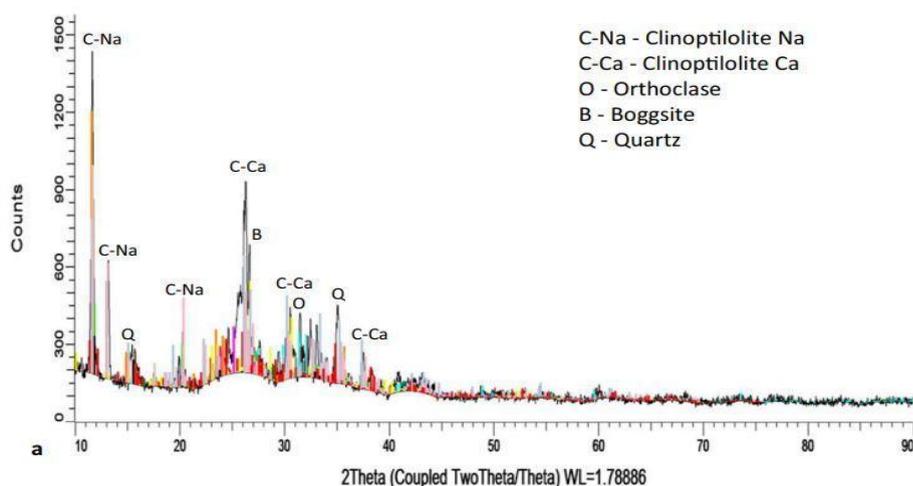


Fig. 1 Pattern PXRD della zeolite naturale

Tabella 2 Proprietà strutturali della zeolite naturale

Dimensione pori (nm)	Volume pori (cm ³ /g)	Area superficiale (m ² /g)
12,96	0,052	16,28

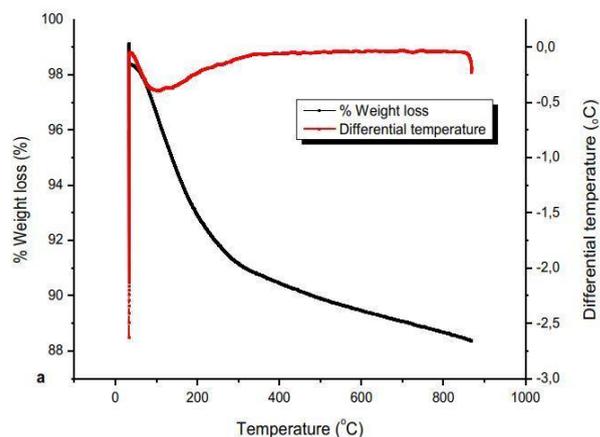


Fig. 2 Grafici TGA e DTA della zeolite naturale

3.2 Caratterizzazione della zeolite 13X

Le dimensioni delle particelle della zeolite 13X sono state determinate prima e dopo l'assorbimento mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). Sono stati misurati inoltre la stabilità termica (analisi termogravimetrica TGA e analisi termica differenziale DTA) della zeolite e il pH_{zpc}. I REEs testati iniziano a precipitare come idrossidi a valori relativamente elevati di pH: La da 7,82 a 8,10, Ce da 7,60 a 7,80, Pr da 7,35 a 7,89, Eu da 6,82 a 7,30, Tb intorno a 7,20 e Y da 6,75 a 6,83. Il punto di carica zero (pH_{zpc}) rappresenta il valore di pH in corrispondenza del quale la carica superficiale netta dell'adsorbente è neutra. A pH < pH_{zpc}, la superficie adsorbente si carica positivamente, mentre a pH > pH_{zpc} la superficie adsorbente si carica negativamente. Il pH_{zpc} per la zeolite 13X è 9,6, ma non può essere raggiunto in presenza di REEs in quanto precipitano come idrossidi a pH inferiori. Poiché il pH di solubilizzazione ottimale per ogni REE è: La da 5 a 7, Ce da 4 a 7, Pr a 5, Y a 7 e Eu a 4,5, il pH scelto per le prove di adsorbimento per la zeolite 13X è 5,0^[8]. Sono state svolte prove di adsorbimento con zeolite 13X con un singolo REE e in presenza di diversi REEs, per valutare la selettività del processo.

3.3 Adsorbimento con zeolite 13X

La superficie specifica (S_{BET}), il volume totale dei pori (V_{total}), il volume dei micropori (V_{micro}), il volume dei mesopori (V_{meso}) e la dimensione media dei pori per la zeolite sono stati determinati mediante fisisorbimento di azoto (Tabella 3) e indicano che la zeolite 13X è un solido microporoso, in quanto il volume dei micropori supera il 70% del volume totale dei pori.

Tabella 3 Proprietà strutturali della zeolite 13X

S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Dimensione media pori (Å)
576	0,29	0,21	0,08	20

La capacità di adsorbimento per ciascuno dei sei REEs considerati (La, Tb, Pr, Y, Ce, Eu) è stata valutata attraverso analisi discontinue (batch) con uno o più ioni metallici. I risultati ottenuti sono presentati in termini di concentrazioni normalizzate, C/C_0 , in funzione del tempo (Figura 3)^[9].

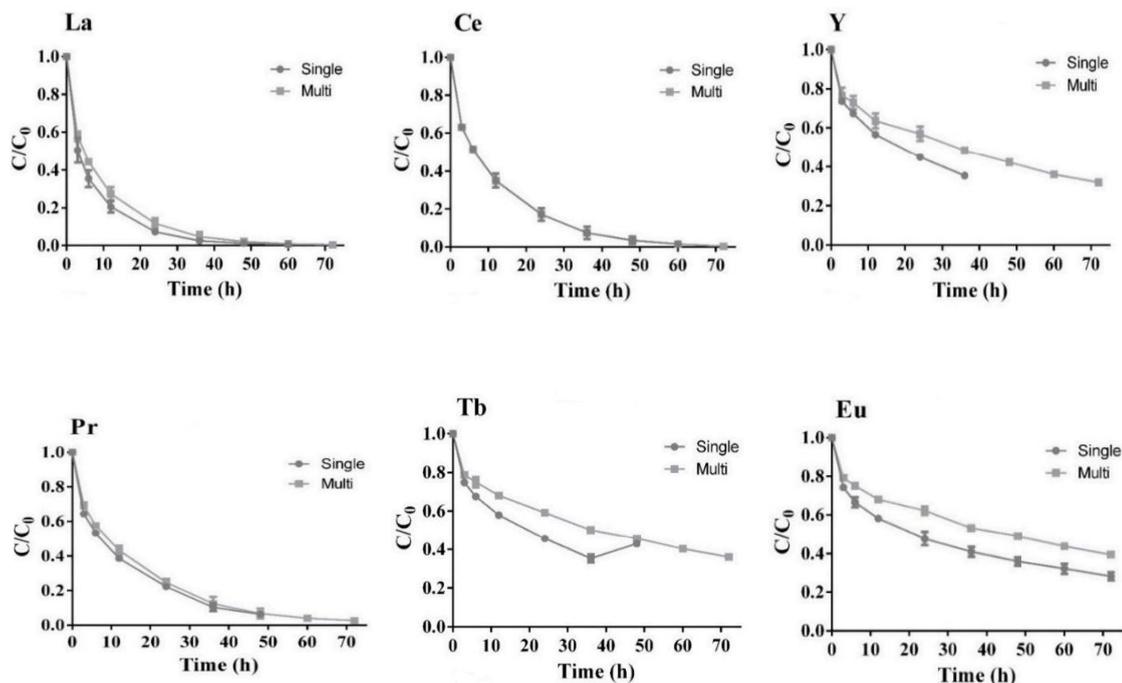


Fig. 3 Concentrazione normalizzata di REEs, C/C_0 in funzione del tempo, per concentrazione di zeolite 5 g/L e concentrazione iniziale di REE 20 mg/L. Analisi per singolo componente e multi-componente

Le prove con un singolo metallo mostrano una rapida decrescita delle concentrazioni di La, Ce e Pr, mentre la concentrazione di Y, Tb e Eu decresce più lentamente. Solo La e Ce sono stati rimossi completamente dalla soluzione. La velocità di assorbimento di Eu risultata invece più lenta in quanto dopo 72h è presente in soluzione ancora il 25% della concentrazione iniziale. Dopo 36 ore la concentrazione di Y è circa il 35% di quella iniziale, il che significa che potrebbe essere necessario un tempo più lungo per raggiungere l'equilibrio o l'adsorbimento completo. I risultati per Tb suggeriscono che sia stato raggiunto uno stato stazionario dopo 24 ore, che si è mantenuto fino alla fine del test. Nei saggi multi-componente, si registra un'affinità iniziale significativamente più elevata per La, Ce e Pr rispetto a ogni analisi singola, che in queste condizioni sono stati rimossi totalmente. Y, Tb ed Eu non sono stati completamente rimossi dalla

soluzione, dato che il 30%-40% delle concentrazioni iniziali di REEs era ancora presente al termine della prova, proprio come si osserva per l'analisi a componente singolo (Figura 3). Il valore del rapporto C/C_0 per questi tre REEs diminuisce più lentamente nel tempo rispetto a La, Ce e Pr, suggerendo una cinetica di rimozione più lenta. Il La presenta perciò la maggiore affinità verso la zeolite 13X di tutti i REEs testati, seguito da Ce e Pr, poiché con questi è stata raggiunta la rimozione totale dalla soluzione, così come avvenuto nelle analisi singole. Si può notare (Figura 3) che l'adsorbimento di tutti i REEs è influenzato dalla presenza di altri metalli, ad eccezione di Ce, la cui rimozione rimane la stessa; la rimozione di La e Pr risente leggermente della presenza dell'altro REE. Nel test multicomponente la rimozione di Tb non raggiunge un equilibrio, come invece è stato osservato in soluzione singola dopo 24 h. La rimozione di Y nell'analisi multicomponente è simile a quella descritta per Tb; inoltre, l'assorbimento procede più lentamente nel test multicomponente, in quanto la concentrazione residua di metallo dopo 48 corrisponde a quella dopo 36 ore nel test a singolo componente. All'equilibrio si osserva un lieve aumento della quantità di Eu nella soluzione, dal 28% al 38%, quando si aggiungono altri soluti alla singola soluzione: questa circostanza suggerisce la competizione tra i metalli per la superficie adsorbente. Y, Tb ed Eu mostrano un'affinità inferiore per la zeolite rispetto agli altri ioni che vengono completamente rimossi. Il pH è stato controllato durante le analisi a componente singolo e multicomponente, al fine di evitare la precipitazione di metalli, e variava tra 4,75 e 5,50. L'adsorbimento finale, per i saggi multicomponente e singoli, è riportato in Tabella 4.

Tabella 4 Valori di adsorbimento per le soluzioni a componente singolo e a multi-componente, in mg/g di zeolite

	La (mg/g _{zeolite})	Ce (mg/g _{zeolite})	Y (mg/g _{zeolite})	Tb (mg/g _{zeolite})	Pr (mg/g _{zeolite})	Eu (mg/g _{zeolite})
Singolo soluto	3,69	3,87	2,72	3,56	3,31	3,33
Multi-soluto	4,00	3,71	3,44	2,27	4,54	2,65

Poiché l'adsorbimento di La, Y e Pr risulta superiore nei test multicomponente rispetto a quelli a componente singolo, appare chiara la sinergia tra questi ioni. L'adsorbimento di Ce, Tb ed Eu invece diminuisce nelle prove multicomponente, rispetto a quelle a singolo componente. L'aumento dell'adsorbimento di Y nel test a multicomponente è dovuto al fatto che in una delle prove non sia stato raggiunto l'equilibrio.

La riduzione dell'adsorbimento di Eu e Tb è il risultato della competizione tra gli ioni. Parte di queste osservazioni può essere giustificata dal raggio ionico, varia nel seguente ordine: La (250 pm) > Ce (248 pm) > Pr (247 pm) > Y (240 pm) = Eu (240 pm) > Tb (237 pm). Gli ioni di dimensioni maggiori vengono adsorbiti preferenzialmente: all'aumentare delle dimensioni diminuisce il numero di molecole d'acqua di idratazione e, di conseguenza, diminuiscono anche le dimensioni dello ione idratato, che diffonde più facilmente all'interno del sistema poroso delle zeoliti, questo comportamento risulta simile a quello dei metalli pesanti. Inoltre, le dimensioni dei pori della zeolite, 20 Å, sono sufficienti per consentire l'adsorbimento dei REEs senza occlusione dei pori. Confrontando la sequenza del peso atomico dei REE (Y (88.905) < La (138.905) < Ce (140.116) < Pr (140.907) < Eu (151.964) < Tb (158.925)) con l'adsorbimento si nota che i REEs con minore peso atomico hanno rese di adsorbimento più elevate, ad eccezione di Y. Questo comportamento risulta opposto a quello dei metalli pesanti, per cui l'adsorbimento correla direttamente con il peso atomico dell'elemento.

I campioni di zeolite utilizzati nei test di adsorbimento a componente singolo o multicomponente sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica a scansione con rivelatore a dispersione di energia (SEM/EDS) per valutare la presenza dei REEs all'interno della zeolite. Si prevede una bassa concentrazione di REE nella zeolite, poiché per ogni saggio il rapporto ponderale tra zeolite e REE è 250:1 (2000 mg di zeolite per 8 mg di REE, ipotizzando una rimozione totale di REE). Le analisi hanno rilevato REEs in piccole concentrazioni se confrontate con quelle degli elementi che compongono la struttura zeolitica. È importante ricordare che il limite di rivelabilità è stabilito al 2% e valori inferiori non sono considerati significativi.

Per confermare la capacità di adsorbimento della zeolite, è stata eseguita la caratterizzazione SEM/EDS di una zeolite utilizzata per test a 72 ore, con concentrazioni di REEs superiori a 20 mg/L. Gli elementi preponderanti sono ossigeno (O), alluminio (Al) e silicio (S), come atteso per un alluminosilicato. Oltre a questi elementi, sono presenti alcuni ioni, come Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ (Tabella 5). Eu, La e Pr sono stati rilevati in quantità maggiore rispetto agli altri elementi, poiché mostrano le rese di adsorbimento più elevate.

Tabella 5 Percentuale atomica e di massa per analisi SEM/EDS della zeolite 13X per REEs adsorbiti individualmente

	La	Ce	Y	Tb	Pr	Eu
Percentuale atomica(%)	2,88	1,37	1,38	0,37	2,21	3,39
Percentuale in massa(%)	17,5	9,36	6,13	3,08	14,2	22,6
Massa assorbita da zeolite (mg)	32,5	16,6	11,5	9,35	25,3	34,5
Massa della zeolite (mg)	210					
Proporzione zeolite e REE (mg zeolite/1mg di REE)	6,46:1	12,65:1	18,26:1	22,46:1	8,30:1	6,09:1

3.4 Adsorbimento con zeolite naturale

Gli esperimenti di adsorbimento sono stati condotti in modalità discontinua (batch) e ripetuti per tre volte, per determinare gli effetti del dosaggio dell'adsorbente sull'adsorbimento dei REEs. Per questo studio, masse diverse (50-500 mg) di zeolite naturale sono state esposte a 10 ml di una soluzione 2 mg/L di REEs a pH=6,2 in un tubo da centrifuga da 50 ml. Il tubo è stato mantenuto sotto agitazione con un agitatore da banco ellittico a 150 rpm. Le sospensioni sono state filtrate su carta (filtri Whatman da 0,45 μm) e le concentrazioni di equilibrio sono state analizzate utilizzando la spettroscopia di emissione ottica a plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES). Sono stati determinati gli effetti del pH sull'adsorbimento di REEs da parte della zeolite mantenendo tutte le altre variabili costanti eccetto il pH. Il valore di pH=6,2 è stato incluso nelle misure per studiare l'adsorbimento dei REEs in prossimità del pH_{pzc} della zeolite. Poiché i rifiuti di fissione possono contenere diverse concentrazioni dei REEs, sono stati studiati gli effetti della concentrazione iniziale sul loro adsorbimento. E' stato inoltre determinato il tempo in cui l'adsorbimento dei REEs raggiunge l'equilibrio con un periodo di osservazione compreso tra 0 e 540 min. Per eseguire questo studio, le soluzioni di terre rare sono state messe in contatto con la zeolite a tempi differenti e sono state immediatamente separate da essa dopo uno specifico tempo di contatto. Siccome altri elementi di interesse possono essere presenti assieme ai REEs nei rifiuti nucleari, sono stati studiati gli effetti di questi elementi (es. Fe, Co, Ni, Ca, Mg, K, e Zn) sull'adsorbimento dei REEs, considerando anche che gli elementi del gruppo platino (PGEs: Pt, Pd, Rh, Os, Ir, e Ru) possono essere presenti in combinazione con i REEs. I REEs adsorbiti sono stati fatti desorbire dalla zeolite con soluzioni

0,5 e 1 M di solfato d'ammonio per identificare la concentrazione da utilizzare per un ottimale desorbimento. La scelta del solfato d'ammonio è basata su studi di Moldoveanu e Papangelakis 2013^[9], che indicano l'efficacia di questa tipologia di trattamento nella rimozione di REEs da ceramiche attraverso lo scambio ionico (NH_4^+ rimpiazza i REEs sulla superficie). La capacità adsorbitiva, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e l'efficienza di adsorbimento (%) sono stata determinate usando rispettivamente le equazioni (1) e (2):

$$(1) q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

$$(2) \% \text{adsorbimento} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$$

Dove C_0 e C_e sono le concentrazioni degli elementi nella fase liquida rispettivamente iniziali e all'equilibrio, $V(\text{L})$ è il volume delle soluzioni e $M(\text{g})$ è la massa dell'adsorbente usato^[10].

3.5 Adsorbimento dei REEs in funzione della quantità di adsorbente

Sono stati studiati gli effetti della quantità di zeolite naturale utilizzata a $\text{pH}=6,2$ sull'adsorbimento dei REEs. La capacità adsorbitiva diminuisce per tutti gli elementi all'aumentare della quantità di zeolite utilizzata. L'efficienza di adsorbimento invece aumenta a causa della maggior quantità di siti attivi, portando da un'efficienza di adsorbimento del 45-61% utilizzando 50 mg di zeolite a 88-93% con 100 mg (Figura 4). Di conseguenza la concentrazione consigliabile di zeolite naturale per ottenere la rimozione ottimale dei REEs è di 10 g/L.

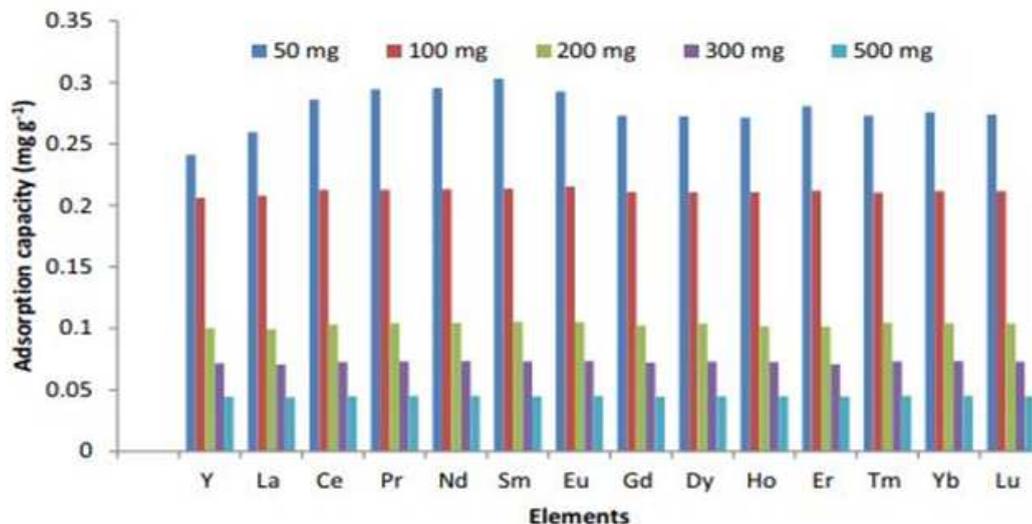


Figura 4 Effetto del dosaggio della zeolite naturale sull'adsorbimento di REEs (conc=2 mg/L, temp=25°C, tempo=3h, pH=6,2)

3.6 Adsorbimento dei REEs in funzione della concentrazione degli elementi

Sono stati studiati gli effetti della concentrazione iniziale dei REEs sul loro assorbimento da parte della zeolite naturale. Alcuni studi infatti indicano diversi valori di capacità adsorbitiva al variare della concentrazione iniziale degli elementi (Bakatula et al.)^[11]. La capacità di adsorbimento di tutti gli elementi aumenta con la loro concentrazione, sebbene l'aumento non sia significativo a causa del numero limitato di siti di adsorbimento della zeolite che comporta una bassa efficienza di adsorbimento. Perciò, a concentrazioni maggiori, solo una piccola quantità degli elementi può essere rimossa dalle soluzioni occupando i siti attivi. Le efficienze di adsorbimento misurate sono approssimativamente di 91, 96, 89, 40 e 20% per concentrazioni rispettivamente di 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 e 10 mg/L (Figura 5). E' chiaro quindi che la zeolite mostra proprietà adsorbenti migliori in presenza di basse concentrazioni di REEs. I risultati di queste misure sono mostrati nella Figura 5.

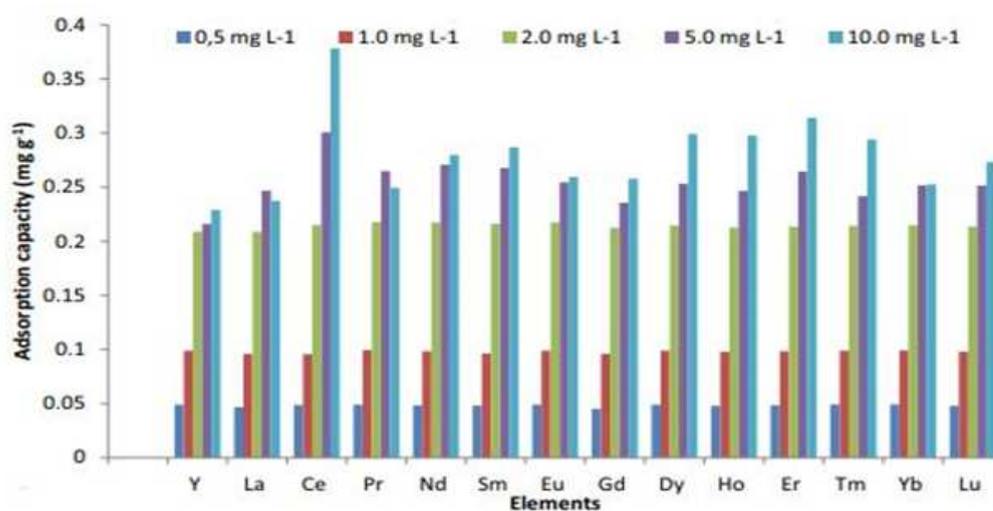


Figura 5 Effetto della concentrazione dei REEs sul loro adsorbimento con zeolite naturale (massa zeolite=100 mg, temp=25°C, tempo=3h, pH=6,2)

3.7 Adsorbimento dei REEs in funzione del pH

Sono stati studiati anche gli effetti del pH sull'adsorbimento dei REEs. A pH molto acidi (pH=2-3) la capacità di adsorbimento delle zeoliti nei confronti dei REEs è molto bassa e l'efficienza di assorbimento è pari al 30%, a causa delle interazioni elettrostatiche sfavorevoli. In condizioni molto acide, infatti, i siti attivi sono protonati e la superficie della zeolite è carica positivamente. Questa carica positiva diminuisce all'aumentare del pH ma non significativamente fino a pH=6,2. Il pH_{pzc} della zeolite è 6,47 e quindi, a valori di pH superiori la superficie della zeolite assume una carica

netta negativa che è molto favorevole per l'assorbimento di cationi metallici. La capacità di adsorbimento aumenta perciò con il pH. E' quindi necessario un trattamento per i rifiuti di fissione in grado di neutralizzare l'eventuale acidità delle soluzioni, per raggiungere pH=6,2 per una migliore capacità adsorbitiva. La capacità adsorbitiva di ogni elemento in funzione del pH è presentata in Figura 6.

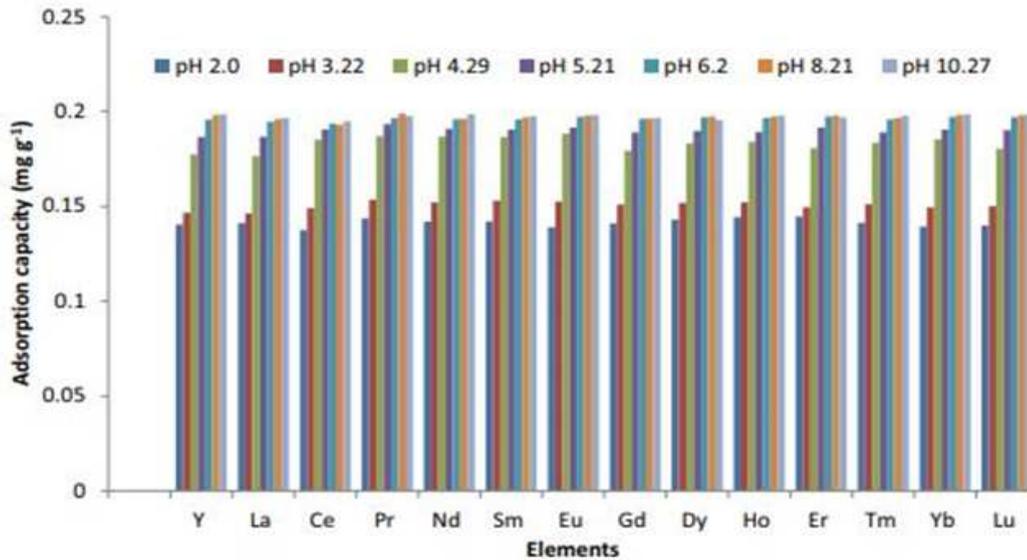


Figura 6 Effetti del pH sull'adsorbimento di REEs con zeolite naturale (massa zeolite=100 mg, conc=2 mg/L, temp=25°C, tempo=3h)

3.8 Adsorbimento dei REEs in funzione del tempo di contatto

Sono stati determinati gli effetti del tempo di contatto sull'adsorbimento dei REEs da parte della zeolite. Il massimo valore di adsorbimento degli elementi è stato raggiunto dopo un'ora di contatto con la zeolite naturale, come si può constatare dalla capacità adsorbitiva costante. L'intervallo di tempo in cui la capacità di adsorbimento aumenta si può attribuire alla disponibilità di siti attivi. La disponibilità diminuisce nel tempo, portando la capacità di adsorbimento ad assumere un andamento costante una volta che non sono più presenti siti attivi utilizzabili. L'adsorbimento degli elementi è diverso e segue questo ordine: La>Y>Lu>Gd>Eu>Er>Sm>Pr>Tm>Yb>Ho>Ce>Nd>Dy>Sc (Figura 7).

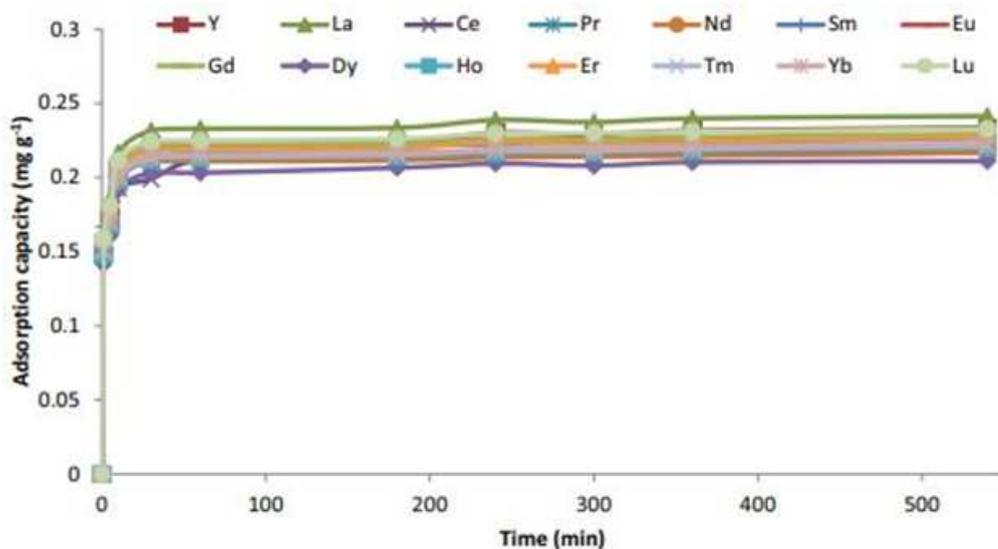


Fig 7 Effetto del tempo di contatto sull'adsorbimento di REEs con zeolite naturale (massa zeolite=100 mg, conc=2 mg/L, temp=25°C, pH=6,2)

3.9 Adsorbimento dei REEs in funzione di ioni competitivi

È stato studiato l'effetto della presenza di Fe, Co, Ni, Ca, Mg, K e Zn sull'adsorbimento di REEs. Anche in presenza di ioni competitivi, la zeolite mostra una capacità di adsorbimento notevole nei confronti dei REEs. La capacità della zeolite di assorbire efficientemente Fe e Ni, anche in presenza di un numero limitato di siti di adsorbimento, viene attribuita ad un meccanismo di adsorbimento diverso rispetto ai REEs. La bassa capacità adsorbitiva di elementi come Co e Zn sembra essere dipendente dal pH, dato che alcuni studi hanno indicato che il loro adsorbimento è prevalente a $\text{pH} > 4$ ^{[13][14]}. Gli altri elementi (Ca, Mg e K) non sono stati assorbiti dalla zeolite, ma le loro concentrazioni sono aumentate rispetto alle concentrazioni iniziali utilizzate, ciò significa che una parte di essi è stata rilasciata dall'adsorbente di cui sono costituenti.

I REEs sono stati inoltre combinati con gli elementi del gruppo platino (PGEs) (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt), con i quali coesistono nei rifiuti di fissione^[15]. Ancora una volta, l'adsorbimento dei REEs non viene influenzato dalla presenza di altri elementi. I PGEs invece sono stati fortemente coadsorbiti dalla zeolite. In assenza di REEs tuttavia i PGEs non vengono adsorbiti, ciò indica che la zeolite non ha affinità con questi elementi. Perciò, i PGEs possono essere adsorbiti attraverso un effetto sinergico sulla superficie dell'adsorbente. Sebbene il meccanismo non sia del tutto chiaro, è stato

ipotizzato che i PGEs vengano assorbiti nel materiale grazie alla presenza di altri ioni, come Fe^{3+} , che fungono da “ponte”.^[15] Per tutti gli elementi, maggiore la massa dell’adsorbente utilizzata, minore risulta la capacità adsorbitiva. La capacità adsorbitiva dei REEs, degli ioni competitivi comuni e dei PGEs utilizzati nel test è presentata nelle Figure 8 e 9, in relazione alla massa della zeolite.

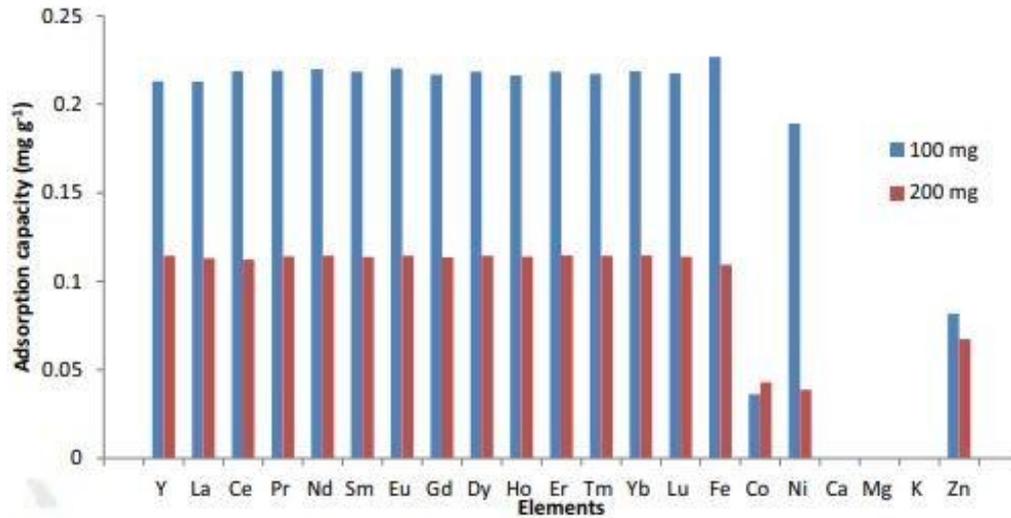


Fig 8 Effetto della presenza di ioni competitivi (Fe, Co, Ni, Ca, Mg, K, e Zn) sull’adsorbimento di REEs con zeolite naturale (massa zeolite=100-200 mg, temp=25°C, tempo=3h, pH=6,2, conc=2 mg/L)

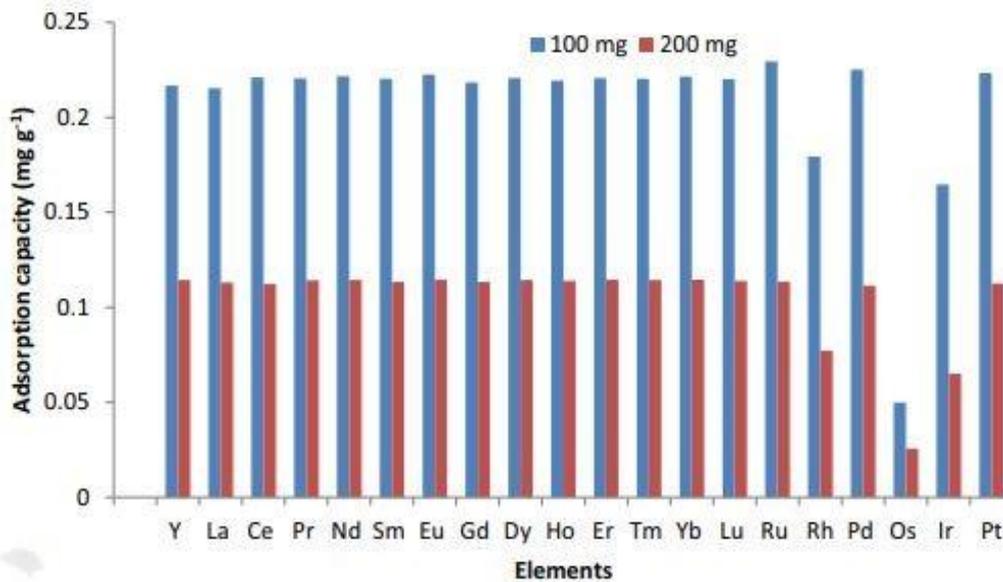


Fig 9 Effetto della presenza di ioni competitivi (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, e Pt) sull’adsorbimento di REEs con zeolite naturale (massa zeolite=100-200 mg, temp=25°C, tempo=3h, pH=6,2, conc=2 mg/L)

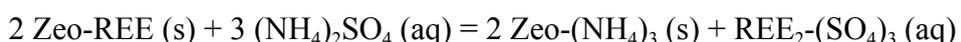
4. DESORBIMENTO E RECUPERO

Il desorbimento dei REEs è importante quanto l'adsorbimento perchè permette il recupero dell'elemento adsorbito e il suo riuso delle zeoliti per nuove applicazioni.

L'eluente usato non deve essere tossico, né causare danno all'adsorbente, permettendone il riuso; deve inoltre permettere il maggior desorbimento e recupero nel minor tempo di contatto. E' preferibile che questo agente estraente non causi danni alla zeolite per un suo possibile utilizzo ciclico. In questo capitolo verranno discussi studi di desorbimento dei REEs. Verranno presentati i casi di zeolite naturale e zeolite 13X, per le quali sono state descritte le proprietà adsorbenti nel capitolo 3.

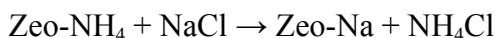
4.1 Studi del desorbimento da zeolite naturale

Per il desorbimento di REEs dalla zeolite naturale è stato utilizzato il solfato di ammonio. Gli elementi sono stati significativamente desorbiti dalla zeolite e il desorbimento risulta più efficiente all'aumentare della concentrazione di solfato di ammonio. Il desorbimento dei REEs mostra un'efficienza pari a 48,6-55,2%, 57,3-62,9% e 88,4-98,5% rispettivamente con soluzioni 0,25, 0,5, e 1,0 M di solfato di ammonio. Quindi la soluzione di 1,0 M di solfato d'ammonio permette di ottenere il recupero più efficiente dei REEs dalla zeolite. Successivamente le soluzioni contenenti REEs desorbiti possono essere ulteriormente trattate per il recupero degli elementi e gli adsorbenti possono essere riutilizzati nuovamente. Il desorbimento avviene attraverso scambio ionico secondo la seguente equazione:



dove, Zeo in questo caso rappresenta la zeolite naturale^[17]. Quando vengono utilizzate concentrazioni di solfato di ammonio non eccessive rispetto ai siti attivi disponibili, la zeolite assorbe la maggior parte dell'ammonio, perciò la soluzione acquosa risultante avrà una concentrazione di solfato di ammonio molto bassa, rendendo non necessari ulteriori trattamenti per rimuovere ammonio dalla soluzione REE-solfato. Il desorbimento di REEs è proporzionale alla concentrazione di solfato di ammonio, quindi a basse concentrazioni la quantità di ioni ammonio utilizzata non è sufficiente per assicurare uno scambio ionico efficiente. Uno studio di Bakatula et al^[11], indica che l'uranio può essere rimosso efficacemente da soluzioni, usando zeolite modificata con ammonio. Questo approccio risulta promettente per lo sviluppo di nuovi protocolli di

immobilizzazione di REEs e altri elementi presenti nei rifiuti di fissione. Gli adsorbenti possono inoltre essere rigenerati attraverso una sostituzione dello ione ammonio per esposizione a NaCl secondo la seguente reazione (Widiastuti et al.)^[18]:



La zeolite in forma sodica può essere usata per la cattura e il recupero di ulteriori REEs da rifiuti di fissione, con la prospettiva di ottenere un processo ciclico di recupero e riutilizzo. La percentuale di desorbimento misurata per ogni elemento a differenti concentrazioni di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ è presentata in Figura 10.

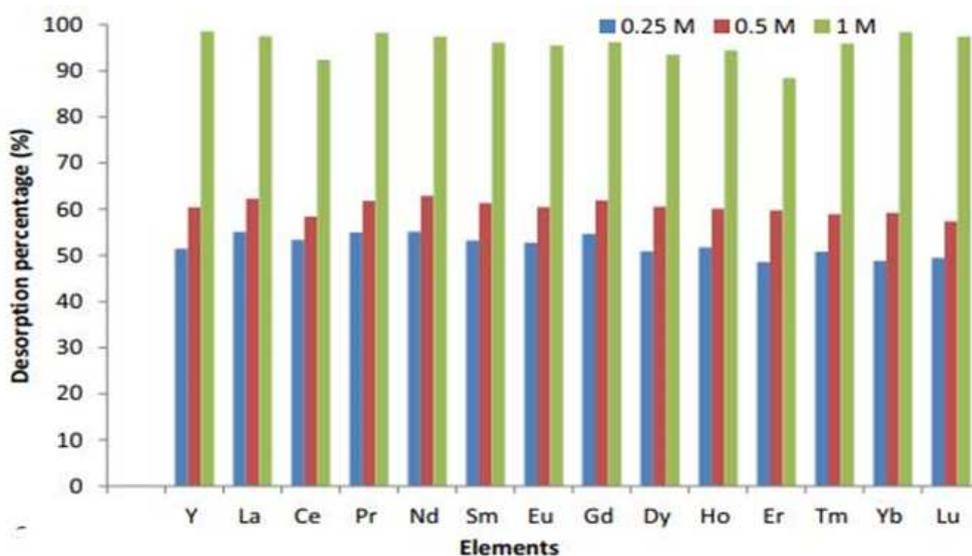


Fig 10 Desorbimento di REEs da zeolite naturale usando solfato di ammonio a differenti concentrazioni (massa zeolite=100 mg, temp=25°C, tempo=3h, pH=6,2)

4.2 Studi del desorbimento da zeolite 13X

Nel caso della zeolite 13X sono state utilizzate come estraenti soluzioni di HNO_3 a diverse concentrazioni ed è stata valutata la loro efficacia sul desorbimento dei REEs dalla zeolite utilizzata per adsorbimento a singolo componente e a multicomponente. L'efficienza del desorbimento di La risulta simile al variare della concentrazione di acido e del tempo di misura. I risultati peggiori sono stati registrati per Ce, la cui quantità desorbita non cambia al variare della concentrazione di HNO_3 . Utilizzando concentrazioni diverse di HNO_3 nei test con zeolite 13X contenente Y e Tb, il desorbimento risulta più efficace in condizioni più acide, e rispettivamente dopo 0,25 h e 1 h. Il desorbimento di Pr non varia significativamente con le condizioni operative considerate. Il desorbimento di Eu dipende inizialmente dalla concentrazione di HNO_3 ,

e risulta più efficiente a basse concentrazioni di acido. Ad esclusione di Ce, tutti i REEs mostrano una percentuale di desorbimento superiore al 60% dopo 1 h, indipendentemente dalle concentrazioni acide. Alte concentrazioni di acido sono, tuttavia, più efficaci nel desorbimento di REEs da zeoliti impiegate in test a singolo componente. Nel caso del desorbimento di una zeolite utilizzata per prove di adsorbimento multicomponente, la concentrazione di HNO₃ e il tempo di misura non incidono significativamente per La, Ce e Pr. Nel caso di Tb, Y e Eu si nota solo una lieve differenza a tempi brevi, in cui il desorbimento con la soluzione 0,5 M di HNO₃ risulta più efficiente rispetto alla soluzione più diluita. Tuttavia, per tempi di contatto più lunghi si registrano valori di desorbimento pressoché identici con le soluzioni di HNO₃ a diversa concentrazione. E' importante ricordare che i REEs che presentano valori di adsorbimento più elevati, presentano i valori di desorbimento più bassi. Poiché l'ordine di adsorbimento dei REEs è La>Ce>Pr, l'ordine di desorbimento risulta Pr>Ce>La (rispettivamente 40%, 30% e 20%). Quest'ordine di desorbimento può essere spiegato con l'affinità dei REEs per la zeolite. I risultati degli studi di desorbimento sono riportati in Figura 11 e Figura 12.

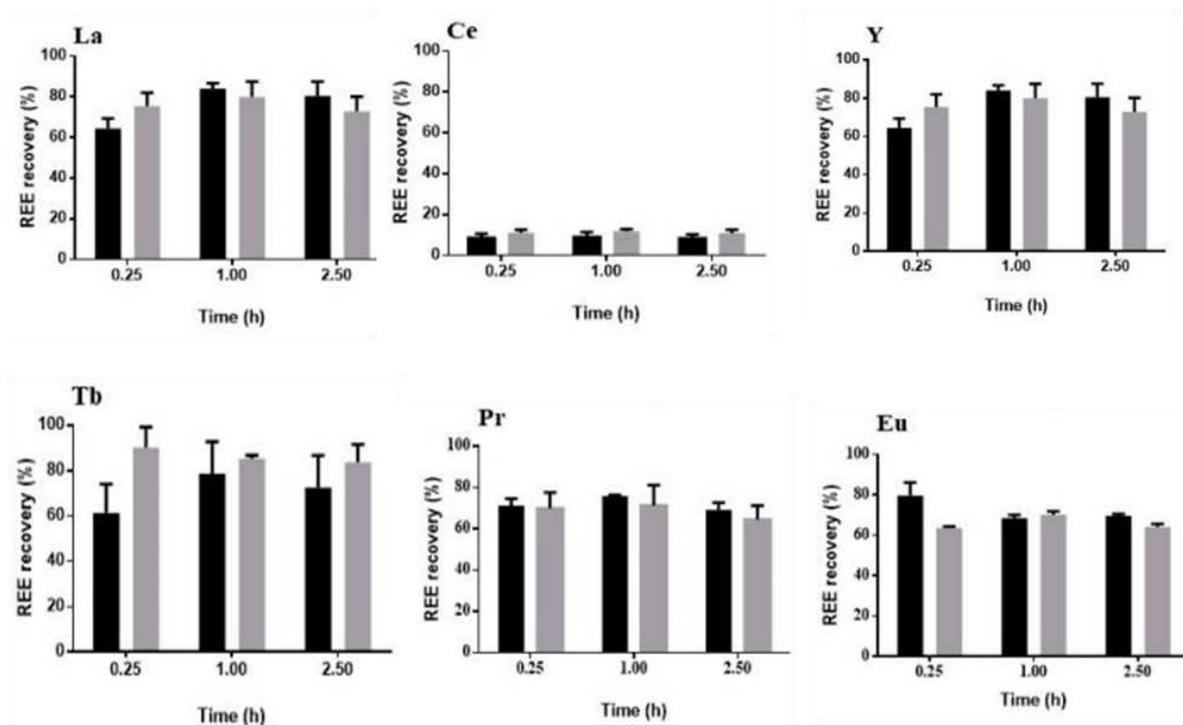


Fig 11 Desorbimento di REEs da zeolite 13X usando HNO₃ a 2 diverse concentrazioni 0,1 M (nero) e 0,5 M (grigio) come agente estraente, usando materiale adsorbito a singolo componente

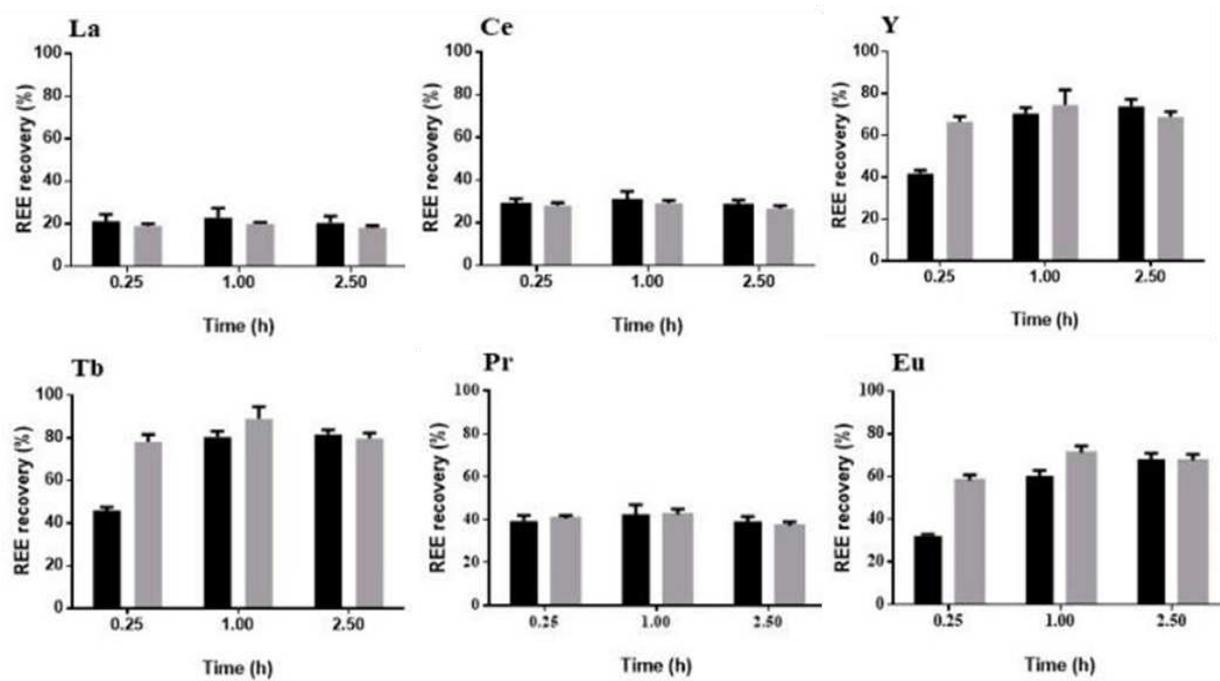


Fig 12 Desorbimento di REEs da zeolite 13X usando HNO₃ a 2 diverse concentrazioni 0,1 M (nero) e 0,5 M (grigio) come agente estraente, usando materiale adsorbito a multicomponente

I valori di desorbimento di La, Pr e Y diminuiscono nelle prove multicomponente rispetto a quelle a singolo componente, mentre si registra l'andamento opposto per Ce. In generale, il desorbimento di REEs da zeolite è un processo vantaggioso, in quanto richiede solo un'ora per essere completato.

4.3 Strategie di recupero

Al termine del processo di desorbimento, si ottiene una soluzione contenente tutti i REEs, ed è necessario quindi separarli. Il recupero selettivo di ciascun REE può essere ottenuto con precipitazioni selettive di idrossidi a pH basico o di sali che possono portare ad un ottenimento individuale del REE. Poiché i REEs possiedono potenziali di riduzione particolarmente negativi, è possibile ottenerli in forma metallica mediante trattamento dei loro sali (tipicamente cloruri, fluoruri o ossidi) con forti riducenti. Per i fluoruri il metodo di riduzione prevede l'impiego di Ca, in quanto il sottoprodotto CaF₂ è più stabile di REEF₃. Analogamente per ridurre i cloruri vengono utilizzati K, Na, Li e Ca. Per ridurre gli ossidi vengono utilizzati Ca e Mg, sebbene la stabilità dei prodotti sia molto simile a quella degli ossidi di REEs di partenza e il processo risulti poco efficiente. Approcci alternativi all'impiego dei metalli sono la riduzione carbotermica ad alte temperature e la riduzione elettrochimica^[19].

5. CONCLUSIONI

I materiali considerati in questa Tesi per il recupero delle terre rare dai rifiuti di fissione sono la zeolite naturale e la zeolite 13X. Mentre la zeolite naturale assorbe in modo apprezzabile tutti gli elementi considerati nei test, la zeolite 13X assorbe in modo eccellente alcuni elementi fino alla quasi completa rimozione, ma per altri mostra un assorbimento minore rispetto alla zeolite naturale. Viene quindi consigliata la zeolite naturale per un assorbimento di diversi REEs. Le condizioni che assicurano il miglior adsorbimento prevedono una concentrazione di zeolite di circa 10 g/L, una concentrazione di REEs in soluzione di 1,0 mg/L, pH=6,2 e un tempo di contatto di circa un'ora. La capacità di assorbire efficacemente i REEs, anche in presenza di ioni competitivi, rende la zeolite un materiale assorbente eccellente. Il desorbimento con solfato d'ammonio e la successiva rigenerazione della zeolite rende possibile il riutilizzo multiplo dell'adsorbente, rendendo il processo molto meno costoso. I parametri di adsorbimento riportati in questo studio, rappresentano la base per l'applicazione pratica di zeoliti come assorbenti per le terre rare.

BIBLIOGRAFIA

1. Classification of Radioactive Waste. IAEA, Vienna (1994)
https://gnsn.iaea.org/Superseded%20Safety%20Standards/Safety_Series_111-G-1.1_1994_Pub950e_web.pdf (accesso il 11/10/2023)
2. Web Site International Nuclear Societies Council (2008)
<https://web.archive.org/web/20080115132414/http://www.insc.anl.gov/> (accesso il 11/10/2023)
3. Hatch, L.P. Ultimate Disposal of Radioactive Wastes. *Am. Sci.* (1953), *41*, 410–421
4. McCarthy, G.J. Quartz-Matrix Isolation of Radioactive Wastes. *J. Mater. Sci.* **1973**, *8*, 1358–1359
5. McCarthy, G.J.; Davidson, M.T. Ceramic Nuclear Waste Forms: I. Crystal Chemistry and Phase Formation. *Bull. Am. Ceram. Soc.* **1975**, *54*, 782–786
6. Roy, R. Rationale Molecular Engineering of Ceramic Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **1977**, *60*, 350–363

- 7 Alseno K. Mosai; Chimuka L.; Ewa M. Cukrowska, Izak A. Kotzé; Tutu, H. The Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Aqueous Solutions Using Natural Zeolite and Bentonite. *Springer Nature* **2019**, 188
- 8 Barros, Ó.; Costa, L.; Costa, F.; Lago, A.; Rocha, V.; Vipotnik, Z.; Tavares, B.S. and B.T. Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater Towards a Circular Economy. *Molecules*, **2019**, 24(6), 1005-1030
- 9 Moldoveanu, G. A.; Papangelakis, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy*, **2013**, 131, 158–166
- 10 Alseno K. Mosai; Chimuka L.; Ewa M. Cukrowska, Izak A. Kotzé; Tutu, H. The Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Aqueous Solutions Using Natural Zeolite and Bentonite. *Springer Nature* **2019**, 3
- 11 Bakatula, E. N.; Mosai, A. K.; Tutu, H. Removal of uranium from aqueous solutions using ammonium-modified zeolite. *South African Journal of Chemistry*, **2015**, 68(1), 165–171
- 12 Qui, D.; Niu, X.; Qiao, M.; Liu, G.; Li, H.; Meng, Z. . Adsorption of ferrous ions onto montmorillonite. *Applied Surface Science*, 333, **2015**, 170–177.
- 13 Abollino, O.; Aceto, M.; Malandrino, M.; Sarzanini, C.; Mentasti, E. Adsorption of heavy metals on Namontmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, **2003**, 37(7), 1619–1627
- 14 Do Carmo Ramos, S. N.; Xavier, A. L. P.; Teodoro, F. S.; Gil, L. F.; Gurgel, L. V. A. Removal of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) ions from aqueous solutions using phthalatefunctionalized sugarcane bagasse: mono-and multicomponent adsorption in batch mode. *Industrial Crops and Products*, **2016**, 79, 116–130.
- 15 Gutiérrez-Gutiérrez, S. C.; Coulon, F.; Jiang, Y.; Wagland, S. Rare earth elements and critical metal content of extracted landfilled material and potential recovery opportunities. *Waste Management*, **2015**, 42, 128–136
- 16 Bakatula, E. N.; Cukrowska, E. M.; Weiersbye, I. M.; MihalyCozmuta, L.; Peter, A.; Tutu, H. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by

the filamentous green algae (*Oedogonium* sp.). *Journal of Geochemical Exploration*, **2014**, *144*, 492–503

17 Yanfei, X.; Zongyu, F.; Xiaowei, H.; Li, H.; Yingying, C.; Liangshi, W.; Zhiqi, L. Recovery of rare earths from weathered crust elusion-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. Leaching with magnesium sulfate. *Hydrometallurgy*, **2015**, *153*, 58–65.

18 Widiastuti, N.; Wu, H.; Ang, H. M.; Zhang, D. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, **2011**, *277*(1–3), 15–23.

19 Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. Oxide reduction processes in the preparation of rare-earth metals. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **2013**, *30*, 38–44 .