

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA
DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

Impiego di ultrasuoni nei processi di recupero di metalli da rifiuti elettronici

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatori: Ing. Pietrogiovanni Cerchier, Ing. Katya Brunelli

Laureando: SIMONE DEGOBBI

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Riassunto

L'interesse e la spinta verso il riciclo e l'ecologia portano i ricercatori di tutto il mondo a sforzi sempre maggiori nello studio di processi innovativi per il recupero di materie prime da prodotti di scarto. È questo il caso degli e-wastes (rifiuti elettrici ed elettronici), la cui crescita esponenziale costituisce sia un problema da risolvere che un'opportunità da cogliere. I processi di recupero attuali, tuttavia, oltre ad essere molto costosi, sono spesso pericolosi per l'ambiente, utilizzando o liberando in atmosfera sostanze tossiche. In questo lavoro di ricerca si analizzerà il recupero di metalli (in particolare oro, rame e stagno) da schede di cellulari non più funzionanti, utilizzando tecniche idrometallurgiche. Queste tecniche consistono nel portare in soluzione i metalli desiderati, per poi riprecipitarli selettivamente e recuperarli. Come reagenti verranno utilizzati acidi (cloridrico e nitrico per la lisciviazione di stagno e rame) e tiosolfato (per la complessazione dell'oro, alternativa ecologica ai cianuri usati oggi). Il processo idrometallurgico verrà coadiuvato dall'utilizzo di ultrasuoni al fine di verificare la loro efficacia nell'aumento della resa di estrazione. Dalle soluzioni così ottenute verranno recuperati i metalli disciolti utilizzando due diverse tecniche: la cementazione con polveri metalliche (rame, ferro, zinco e alluminio) e l'elettrodeposizione. Il lavoro si conclude, infine, valutando l'effetto degli ultrasuoni nei processi di cementazione con lo scopo di recuperare i metalli sotto forma di nanoparticelle.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1:PRINCIPI TEORICI.....	5
1.1 ULTRASUONI.....	5
1.2 IDROMETALLURGIA	6
1.2.1 PRINCIPI DELLA DISSOLUZIONE DELL'ORO CON IL TIOSOLFATO.....	7
1.2.1.1 EFFETTO DELL AMMONIACA.....	8
1.2.1.2 EFFETTO DEL RAME.....	8
CAPITOLO 2:METODI E STRUMENTI.....	9
2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM).....	9
2.2 XRF	10
2.3 ICP-OES.....	11
2.4 POTENZIOSTATO	13
2.4.1 VOLTAMMETRIA CICLICA	13
CAPITOLO 3:LE SCHEDE UTILIZZATE.....	15
CAPITOLO 4:PRIME POLVERI	19
4.1 CARATTERIZZAZIONE	19
4.2 ATTACCO CON TIOSOLFATO	20
CAPITOLO 5:POLVERI GROSSE	23
5.1 CARATTERIZZAZIONE	23
5.2 PRE-ATTACCO CON ACIDO CLORIDRICO	24
5.3 PRE-ATTACCO CON ACIDO NITRICO	26

5.3.1 RISULTATI ATTACCO ACIDO NITRICO	26
5.4 ATTACCO CON IL TIOSOLFATO	28
5.5 ATTACCO CON TIOUREA	30
CAPITOLO 6:POLVERI FINI	31
6.1 CARATTERIZZAZIONE	31
6.2 PRE-ATTACCO CON ACIDO NITRICO.....	32
6.2.1 RISULTATI ATTACCO ACIDO NITRICO.....	32
6.3 ATTACCO CON TIOSOLFATO	34
CAPITOLO 7:ANALISI DEI PARAMETRI DI PROCESSO	37
7.1 EFFETTO DEGLI ULTRASUONI	37
7.1.1 PRIME POLVERI	37
7.1.2 POLVERI GROSSE	38
7.1.3 POLVERI FINI	38
7.2 EFFETTO DELLA TEMPERATURA.....	39
7.2.1 PRIME POLVERI/POLVERI GROSSE SENZA ULTRASUONI	39
7.2.2 PRIME POLVERI/POLVERI GROSSE CON ULTRASUONI	40
7.2.3 POLVERI FINI SENZA ULTRASUONI.....	42
7.2.4 POLVERI FINI CON ULTRASUONI	43
7.2.5 CONCLUSIONI SU EFFETTO DELLA TEMPERATURA.....	43
7.3 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DI TIOSOLFATO.....	44
CAPITOLO 8:ATTACCHI SU PEZZI MASSIVI.....	45
8.1 FRAMMENTO DI LEGA D'ORO	45
8.2 SCHEDA INTERA	46
CAPITOLO 9:ELETTRODEPOSIZIONE	49
9.1 PROVE DI VOLTAMMETRIA CICLICA.....	49
9.2 PROVA DI ELETTRODEPOSIZIONE.....	52

CAPITOLO 10:CEMENTAZIONE CON POLVERI METALLICHE.....	55
10.1 CEMENTAZIONE CON POLVERI DI FERRO	56
10.2 CEMENTAZIONE CON POLVERI DI RAME	58
10.3 CEMENTAZIONE CON POLVERI DI ZINCO	59
10.4 CEMENTAZIONE CON POLVERI DI ALLUMINIO.....	60
CAPITOLO 11:SINTESI DI PARTICELLE.....	63
11.1 OSSIDO DI STAGNO	63
11.2 PARTICELLE DI CLORURO D'ARGENTO	66
11.3. NANOPARTICELLE DI RAME	67
CONCLUSIONI	69
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	71

Introduzione

Oggigiorno l'elettronica di consumo ha assunto un'importanza molto rilevante e notevole è la quantità di dispositivi elettrici ed elettronici prodotti. Infatti si stima che ogni persona possieda in media 24 strumenti elettronici tra computer, televisioni, telefoni cellulari e accessori smart. Inoltre questo è indubbiamente un settore in continua evoluzione, ed un nuovo prodotto immesso sul mercato è considerato dalla maggior parte delle persone migliore dei precedenti.⁽¹⁾

Di contro però, ad ogni nuovo prodotto corrispondono uno o più articoli che diventano obsoleti o vengono messi fuori produzione. Il risultato di tutto ciò è che i rifiuti elettrici ed elettronici (cosiddetti *e-wastes*) sono la parte maggiormente in crescita tra i rifiuti solidi urbani. Nel 2011, globalmente, ne sono stati smaltiti più di 40 milioni di tonnellate, con un giro di affari del valore di 9 miliardi di dollari e che, secondo le più recenti stime, arriveranno a 20 miliardi nel 2016.
(^{A,B})

A questo significativo incremento di dispositivi smaltiti non corrisponde però una crescita del riciclo degli stessi ed è quindi necessario ampliare le opzioni per la gestione degli *e-wastes*: di questo tengono conto le ultime direttive europee che mirano al raggiungimento di una maggiore percentuale di *e-wastes* riciclati fino all'85% entro il 2016.

Il problema della gestione di questo tipo di rifiuti è problematico in quanto i dispositivi elettronici contengono fino a 60 diversi elementi chimici, fra i quali molti sono pericolosi per l'uomo e l'ambiente. All'interno di questi dispositivi sono però contenuti anche metalli preziosi e rari. Lo smaltimento dei dispositivi elettronici nelle discariche sarebbe quindi da evitarsi non solo per problemi ambientali, ma anche per il valore dei metalli che non verrebbero recuperati. Il riciclo di tali dispositivi, al contrario, oltre a ridurre l'impatto ambientale, diminuirebbe i costi e la dipendenza degli stati dall'importazione di materiali rari e preziosi necessari alla loro produzione.

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 vengano impiegate dall'industria elettronica 320 tonnellate d'oro ogni anno. (^E)

Ad oggi, tuttavia, molteplici sono ancora gli ostacoli che rendono difficile il riciclo degli e-wastes tra cui la mancanza di infrastrutture adeguate, di regolamentazioni adatte e di processi specifici con alte rese e bassi costi. ⁽²⁾

Al momento vi sono differenti tecniche per il riciclo degli e-wastes. I ricercatori hanno infatti proposto la separazione fisica e meccanica dei metalli, tecniche pirometallurgiche, metodi di idrometallurgia, bio-tecnologie e trattamenti in microonde. Il processo che suscita maggior interesse è la combinazione di macinazione meccanica e di tecniche idrometallurgiche.⁽³⁾

L'idrometallurgia consiste nell'estrazione dei metalli mediante un reagente in grado di portarli in soluzione e nella successiva deposizione o precipitazione degli stessi. I reagenti più utilizzati nel caso dei metalli preziosi sono cianuri, acqua regia, tiourea, tiosolfato, mentre i metodi di recupero dei metalli dalla soluzione più diffusi sono la cementazione, l'elettrodeposizione, l'assorbimento su carboni attivi e l'uso di particolari resine.⁽⁴⁾

I cianuri sono stati i primi reagenti ad essere utilizzati ma nel corso degli anni c'è stata un'attenzione sempre maggiore alla ricerca di alternative al loro impiego a causa della loro elevata tossicità e della difficoltà nello smaltimento. Il tiosolfato è considerato un valido sostituto sia per la sua natura non tossica sia per la velocità con cui porta in soluzione l'oro, uno dei metalli più preziosi presenti negli e-wastes.⁽⁵⁾

Utilizzando i cianuri per recuperare l'oro, infatti, la presenza di altri metalli come rame, arsenico, antimonio, zinco e nichel ostacola il processo consumando gran parte dei reagenti. Sebbene questo problema sia presente anche impiegando il tiosolfato, esso è molto meno rilevante.

Attualmente i processi di recupero mediante tiosolfato non sono ancora molto diffusi a causa dell'alto costo dovuto all'alto consumo di reagenti, ma le normative sempre più stringenti sull'utilizzo di composti tossici come i cianuri portano ad ipotizzare l'impiego del tiosolfato come una valida alternativa.

Al fine di aumentare la resa del tiosolfato ed abbatterne quindi i costi, in questo lavoro di tesi è stata studiata l'efficienza dell'utilizzo degli ultrasuoni nella fase di estrazione dell'oro. È stata inoltre verificata l'efficacia di metodi di recupero dei metalli dalle soluzioni utilizzando elettrodeposizione e cementazione.

A conclusione del lavoro si è anche verificato come l'effetto degli ultrasuoni influisca sulla dimensione del precipitato nella fase di cementazione, in particolare riducendo le dimensioni delle particelle precipitate.

Capitolo 1

Principi teorici

1.1 Ultrasuoni

Nella speranza di rendere il processo economicamente competitivo, si è pensato di assistere il processo di lisciviazione dei metalli preziosi con gli ultrasuoni. Gli ultrasuoni sono delle onde meccaniche sonore di frequenza superiore a 20 kHz che possono essere generati per mezzo di materiali piezoelettrici.

Questi particolari materiali infatti si espandono o si contraggono lungo un asse determinato, qualora vi si applichi una differenza di potenziale alle estremità. Applicandovi un'onda di potenziale si ottengono dunque ultrasuoni. L'irraggiamento della soluzione con ultrasuoni dà luogo, per un'intensità del campo superiore a un determinato valore di soglia, a un fenomeno di cavitazione. Si vengono a formare micro cavità gassose (bolle) nella soluzione, che, sottoposte a successive dilatazioni e contrazioni indotte dal campo oscillante di pressione sonora, si ingrandiscono e quindi implodono, producendo zone ad altissima temperatura e pressione, dell'ordine di 5000 K e 100 MPa ⁽⁶⁾. Quando il fenomeno della cavitazione avviene in prossimità di un'interfaccia liquido-solido, oltre a generare onde d'urto che vanno ad investire la superficie solida in seguito al collasso delle cavità, si ha anche la formazione di micro-jet di liquido. Essi si formano per l'asimmetria del moto delle particelle durante il collasso della cavità, dovuto alla presenza dell'interfaccia. Si crea, così, una forte deformazione nella cavità e la sua energia potenziale viene convertita in energia cinetica con la formazione di un getto di liquido ad altissima velocità che si propaga all'interno della cavità ed investe la superficie solida. Questi effetti combinati portano ad una profonda pulizia della superficie, oltre ad indurre la formazione di cricche e fessure che aumentano la superficie utile per l'attacco col solvente.

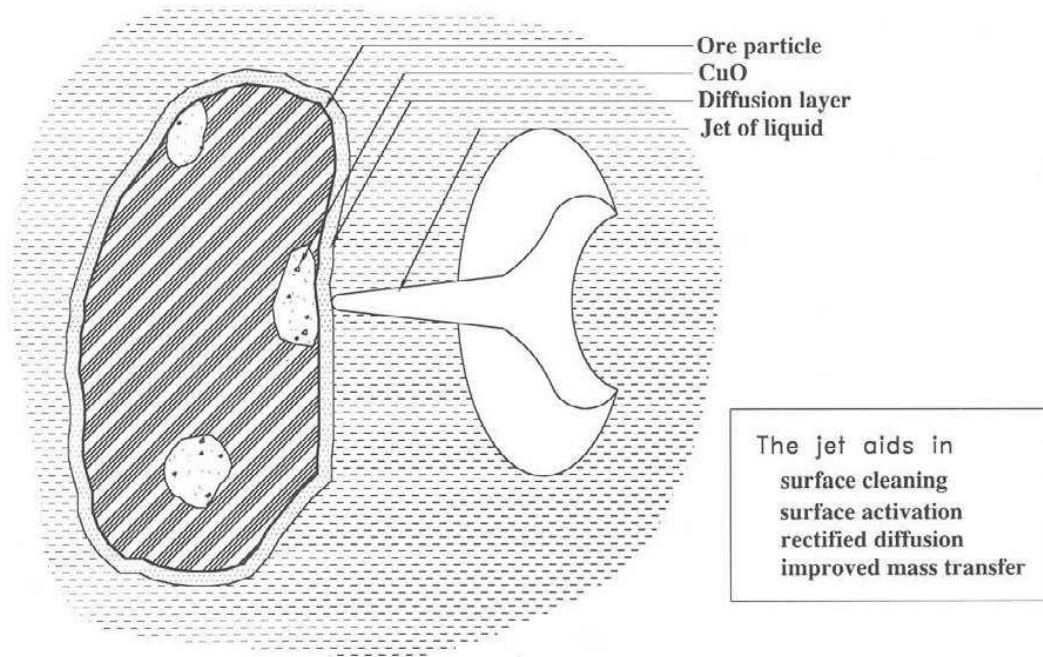


Fig. 1.1. *Effetto degli ultrasuoni*

1.2 Idrometallurgia

L'idrometallurgia si occupa dell'estrazione dei metalli dai loro minerali attraverso solubilizzazione con adatto solvente (acqua, acido solforico, etc.) e si compone essenzialmente di tre fasi. Inizialmente avviene la 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 detta *leaching* o lisciviazione ha come obiettivo liberare selettivamente la maggior quantità possibile del metallo desiderato. Nel caso dell'oro, che per sua natura è 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.

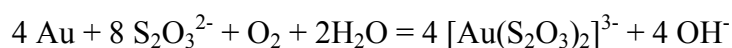
Il metodo più largamente impiegato fra questi, a causa del basso costo e della relativa semplicità d'utilizzo, è l'attacco in soluzioni basiche a base di cianuri. Questo procedimento presenta però notevoli svantaggi per la tossicità dei cianuri e già sono noti pericolosi casi d'inquinamento in seguito a perdite verificatesi nell'impianto o ad una cattiva gestione.

Altro svantaggio dei cianuri è la cinetica dell'attacco, che appare piuttosto lenta e generalmente richiede non meno di 24 ore (7).

1.2.1 Principi della dissoluzione dell'oro con il tiosolfato

La chimica del sistema tiosolfato-ammoniaca-rame è complicata a causa della presenza simultanea di elementi leganti e complessanti come il tiosolfato e l'ammoniaca, della coppia redox Cu(II)-Cu(I) e della possibilità di decomposizione ossidativa del tiosolfato con formazione di diversi composti dello zolfo.(8,9)

L'oro si dissolve lentamente in soluzioni alcaline di tiosolfato se in presenza di un ossidante, quale l'ossigeno:



Nella reazione è possibile la formazione di due sali complessi oro-tiosolfato, ovvero $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ e $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, ma il secondo è termodinamicamente più stabile.(10)

La soluzione utilizzata necessita di essere alcalina per evitare la decomposizione del tiosolfato che avviene a bassi pH. Inoltre, l'alcalinità ha il vantaggio di minimizzare la solubilità di eventuali impurezze quali, ad esempio, i composti del ferro.

Una volta formatosi il sale oro-tiosolfato, esso è estremamente stabile, come si può vedere nella tabella 1.1, dove vengono confrontate le diverse costanti di stabilità dei composti più comuni dell'oro. (11)

Composti dell'oro	Stabilità (Log K*)	Riferimento
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,3	Smith and Martell, 1989
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	16,98	Smith and Martell, 1989
$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	10	Smith and Martell, 1989
AuCl_4^-	25,6	Wang, 1992
$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	26	Wang, 1992
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	26,5	IUPAC, 1993

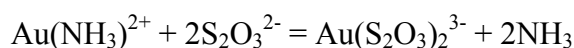
Tab. 1.1. Stabilità dei vari composti dell'oro

1.2.1.1 EFFETTO DELL'AMMONIACA

In assenza di ammoniaca la dissoluzione dell'oro da parte del tiosolfato è inibita a causa della crescita di uno strato di solfuri sulla superficie dorata derivati dalla decomposizione del tiosolfato (^{12,13}).

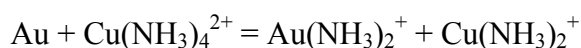
Si teorizza che l'ammoniaca prevenga la passivazione dell'oro venendo adsorbita preferenzialmente sulla superficie al posto del tiosolfato, portando così l'oro in soluzione come complesso amminico (^{13,14}).

L'ammoniaca, quindi, reagisce con gli ioni d'oro formando un complesso oro-ammoniaca in cui lo ione amminico viene successivamente sostituito dallo ione tiosolfato:

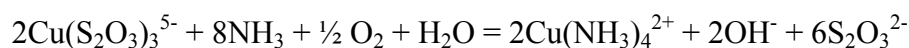


1.2.1.2 EFFETTO DEL RAME

Il rame viene aggiunto sotto forma di solfato rameico (CuSO_4) e velocizza la reazione di dissoluzione dell'oro dalle 18 alle 20 volte (¹⁵). Esso si combina con l'ammoniaca per formare il complesso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ed agisce da ossidante dell'oro secondo la reazione:



Il rame in soluzione esiste come coppia redox Cu(II)/Cu(I) e l'equilibrio di tale coppia in una soluzione contenente ammoniaca e tiosolfato è dato dalla seguente reazione (^{5,16})



L'evidente aumento della velocità di dissoluzione dell'oro in soluzioni contenenti anche ioni di rame è stato attribuito alla formazione dei complessi amminici di Cu(II) ed è stato provato da studi elettrochimici (¹⁴).

Capitolo 2

Metodi e strumenti

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

2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)



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

Il funzionamento base di un SEM consiste nella scansione della superficie di un campione tramite un fascio di elettroni. Nel SEM utilizzato in questo lavoro, (Fig. 2.1), gli elettroni sono prodotti da un filamento di tungsteno per effetto termoionico e accelerati verso il campione da una differenza di potenziale di 20 kV. Nel corpo centrale sono poi presenti delle lenti magnetiche che aiutano sia a focalizzare il fascio che a farlo muovere permettendo la scansione della superficie del campione. Infine, sono presenti tre

metodi di rivelazione: due per la ricostruzione dell'immagine da parte dei cosiddetti elettroni secondari e di quelli retrodiffusi, ed uno per conoscere la composizione atomica del campione andando ad analizzare i raggi X emessi a seguito dell'eccitazione degli atomi della specie studiata da parte degli elettroni (¹⁷). Gli elettroni secondari (SE) sono elettroni di valenza del campione che vengono espulsi a seguito dell'interazione con il fascio. L'area di interazione fascio-campione è solitamente a forma di ovale ed è dell'ordine di 1 μm , ma i SE, avendo generalmente un'energia molto modesta ($<50\text{eV}$), sono in grado di muoversi all'interno del campione solo per qualche nanometro, prima di perdere completamente l'energia acquisita. Per questo motivo i SE provengono principalmente dalla zona più superficiale del campione e quindi forniscono un'informazione morfologica superficiale che è però estremamente dettagliata. Gli elettroni retrodiffusi, o back-scattered electrons (BSE), sono invece gli stessi elettroni del fascio che, a seguito di urti principalmente elastici, fuoriescono dal campione. Hanno quindi un'energia

molto più elevata che varia da 50 eV ai quasi 20 keV del fascio. Il rendimento dei BSE, cioè il numero di BSE per elettrone incidente, aumenta col numero atomico Z dell'elemento per cui permette di creare mappe ad alto contrasto di elementi e fasi differenti. Tuttavia, la ampiezza di interazione viene sfruttata interamente e quindi essi possono provenire anche dalle profondità del campione garantendo una morfologia meno dettagliata dei SE oltre ad una risoluzione spaziale inferiore. Inoltre, a seguito del diseccitamento degli atomi che vengono investiti dal fascio di elettroni vengono emessi dei raggi X. Possono provenire da qualsiasi punto dell'area di interazione perché, una volta emessi, interagiscono molto poco fino a che non vengono rivelati. Attraverso un rivelatore a stato solido di Si drogato Li (che è continuamente raffreddato con azoto liquido), è possibile risolvere in energia i fotoni emessi e misurando la distribuzione di intensità dei raggi X, si può risalire al contenuto atomico del campione analizzato, la concentrazione dei vari elementi e la loro distribuzione all'interno del campione dando quindi anche la possibilità di creare delle mappe. E questa la tecnica EDX. La combinazione di SEM e EDX risulta quindi un ottimo strumento di indagine sia per conoscere la struttura morfologica dei campione prodotti che la composizione chimica e relativa distribuzione spaziale.

2.2 XRF



Fig. 2.2 Immagine dell'apparecchiatura SPECTRO X-LAB 2000 impiegata per le analisi 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.

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

Studiando la radiazione emessa, grazie alla legge di Moseley ($\sqrt{f} = k_1 \times (Z - k_2)$), è possibile correlare la frequenza dello spettro ai diversi elementi.

La sorgente di raggi X è costituita da una camera sotto vuoto in cui un filamento emette elettroni, i quali sono accelerati ed investono un anodo, che, eccitandosi, emette radiazione X.

La radiazione è quindi inviata al campione che, eccitato, emette fluorescenza. Questa, nell'apparecchio a disposizione in questa ricerca (SPECTRO X-LAB 2000) viene discriminata secondo le energie (tecnica a dispersione energetica) tramite un detector a base di Silicio (Litio) raffreddato con azoto liquido.

Per schermare il rivelatore dalla fluorescenza del porta campioni ci sono delle maschere costituite da lamiere forate. L'assorbimento dipende dall'energia, dallo spessore attraversato, dal tipo di atomi e dalla densità. L'intensità della radiazione è funzione della concentrazione e, per questo motivo, i risultati sono di tipo quantitativo. Affinché i risultati abbiano buona precisione è necessaria una periodica taratura.

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 soluzione. Lo schema dell'apparecchiatura è quello di un convenzionale spettrometro ad

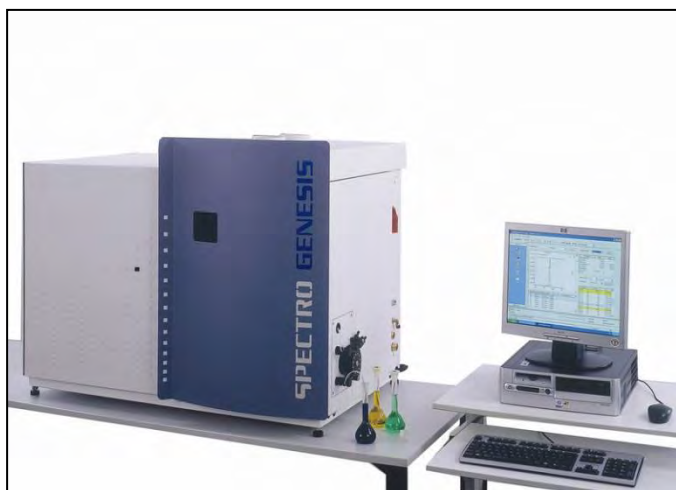


Fig. 2.3 Immagine dell'ICP-OES 'SpectroGenesis' impiegato per le analisi.

emissione atomica in cui la sorgente d'atomizzazione ed eccitazione del campione consiste in una 'torcia ICP'. La torcia al plasma accoppiato induttivamente (ICP) sfrutta l'energia fornita dalla corrente elettrica creata per induzione elettromagnetica, generata da un campo magnetico di intensità variabile. Esistono due tipi di geometrie ICP: planare e cilindrica. Nella geometria planare l'elettrodo è costituito da una bobina metallica piana spiraliforme,

mentre in quella cilindrica è rappresentato da una molla elicoidale.

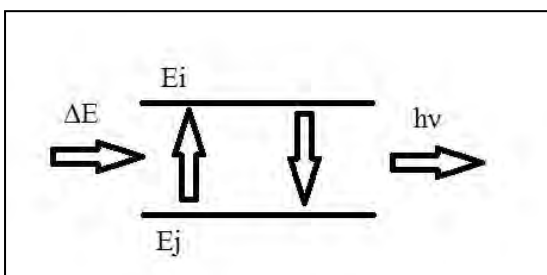
Lo strumento utilizzato è a geometria planare ed è costituito di una bobina in metallo alimentata da un generatore di radiofrequenze e raffreddata ad acqua, che genera un intenso campo magnetico. Al centro di questo avvolgimento è posta la torcia, che consiste di tre tubi in quarzo concentrici che conducono 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 dalla fusione. In quello intermedio infine vi è il plasma vero e proprio. Quest'ultimo è innescato quando il flusso di Argon 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, sottoforma di aerosol (particelle di dimensioni 1-10 μm) è iniettato alla base del plasma ove scaldandosi vaporizza, atomizza e si ionizza. Quindi l'analita è eccitato ed 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 $E_i \rightarrow E_j$.

$$I_{em} = \frac{h\nu}{4\pi} A_{ij} N_i$$



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'analisi 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

Il potenziostato è uno strumento fondamentale per le analisi elettrochimiche e permette fondamentalmente il controllo di tre elettrodi. Esso in particolare permette 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 il terzo elettrodo, detto contro elettrodo che ha appunto lo scopo di chiudere il circuito.

Si comporta dunque come un generatore di corrente comandato in tensione. Tramite un processo retroattivo, uno scostamento di tensione è impiegato infatti per modificare la corrente che transita e variare così $V(i)$.

Il potenziostato fornisce dunque come dati, fra gli altri, la corrente e il potenziale che 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

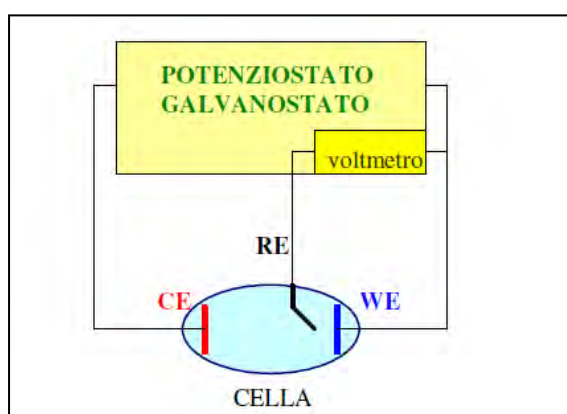


Fig. 2.4 Schema della strumentazione necessaria per la tecnica

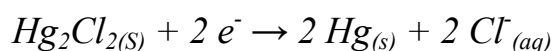
quanto riesce in maniera rapida e semplice a fornire informazioni cinetiche e termodinamiche. Nel nostro caso in particolare ci è stata utile per identificare il potenziale di diverse reazioni di ossidoriduzione e mettere così a punto l'elettrodeposizione dei metalli d'interesse. La configurazione adottata, 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 contro elettrodo CE (*counter electrode*).

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

Nel nostro caso è stato usato come riferimento l'elettrodo a calomelano saturo (SCE) che ha un potenziale standard (HSE) di 0.2412V e sfrutta la reazione:



Come elettrodo di lavoro e contro elettrodo, qualora non espressamente indicato, si 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

Le schede utilizzate

In lavori precedenti erano state caratterizzate le schede telefoniche utilizzate (¹⁸).

In particolare nel lavoro veniva evidenziato dove l'oro risultava maggiormente presente. In quasi tutti i cellulari utilizzati la parte che appariva più dorata era quella sottostante al tastierino numerico dove ad ogni tasto corrisponde un contatto dorato (Fig. 3.1).

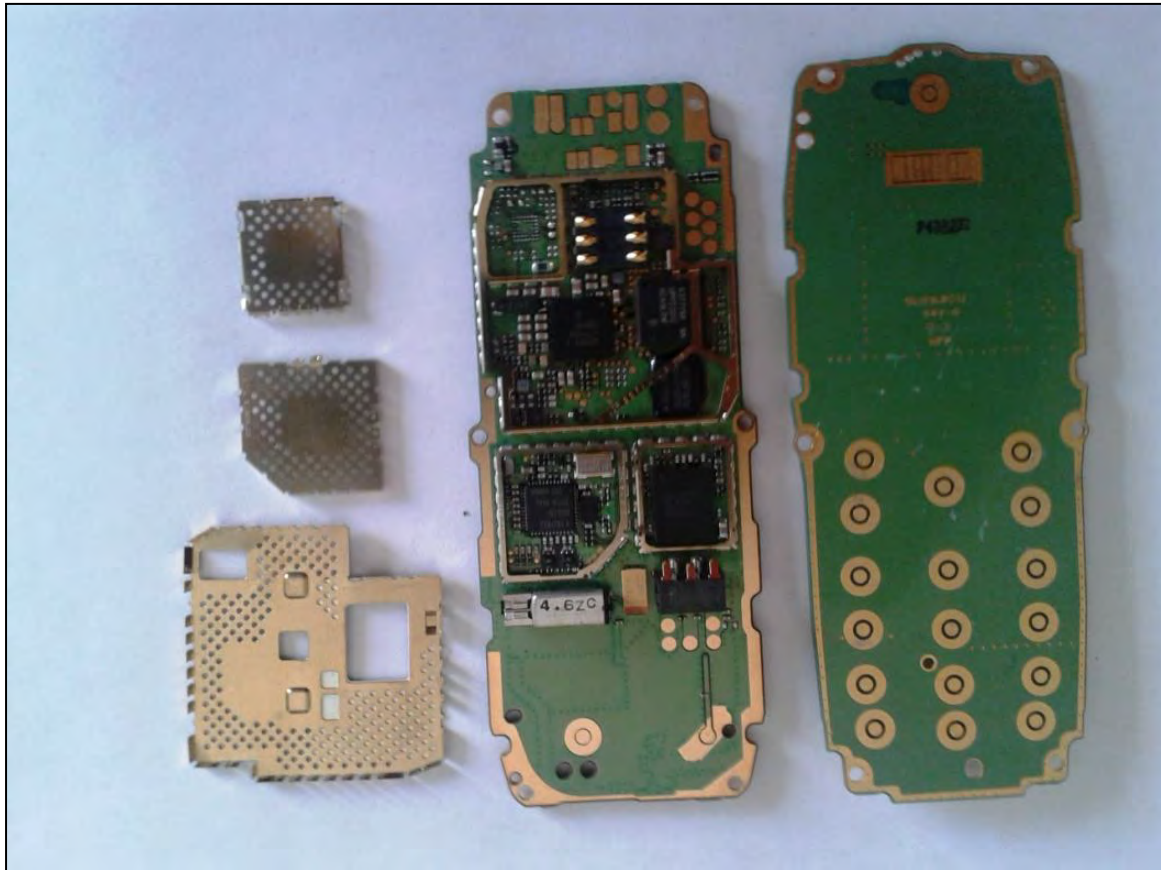


Figura 3.1 Componenti elettroniche di due differenti cellulari che appaiono quelle più 'ricche' in oro.

L'analisi al SEM di polvere abrasa dalle parti gialle lucenti dei circuiti della scheda elettronica aveva confermato la presenza di oro e nichel (Fig. 3.2).

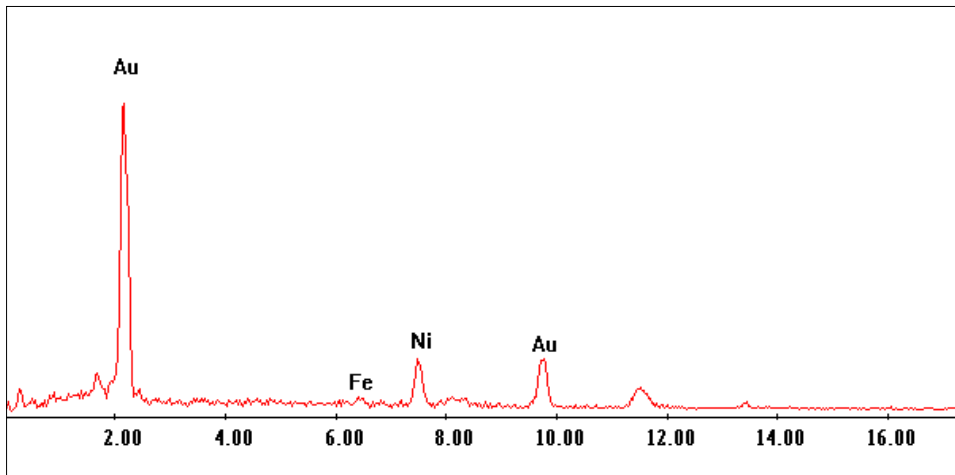


Fig. 3.2. Spettro EDS della polvere abrasa dalle schede elettroniche.

La presenza del nichel è giustificata dal fatto che l'oro viene elettrodepositato tramite tecnica ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold) ⁽¹⁷⁾ proprio al di sopra di uno strato di nichel che era probabilmente stato leggermente scalfito nel prelievo del campione. Per controllare se fosse presente dell'oro anche all'interno era stata sezionata ed analizzata al SEM una parte della scheda inglobata in sezione. All'interno si erano potute osservare delle sottili lamine di rame (Fig. 3.4)

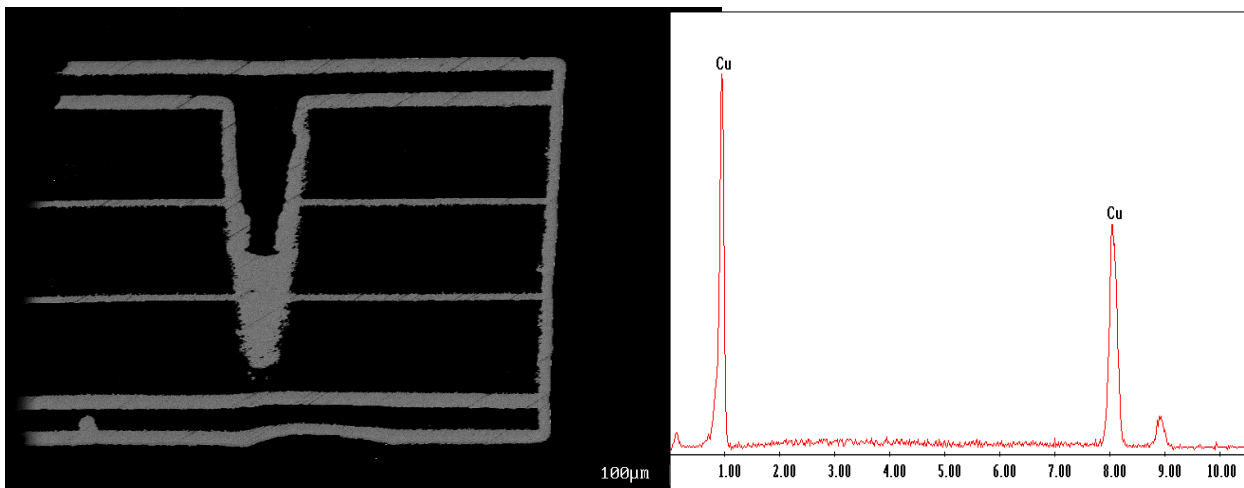


Figura 3.4. Immagine al SEM, di una sezione della scheda elettronica e spettro EDS delle parti chiare.

Solamente sulla lamina più esterna era presente lo strato di nichel ricoperto di oro (Fig. 3.5):

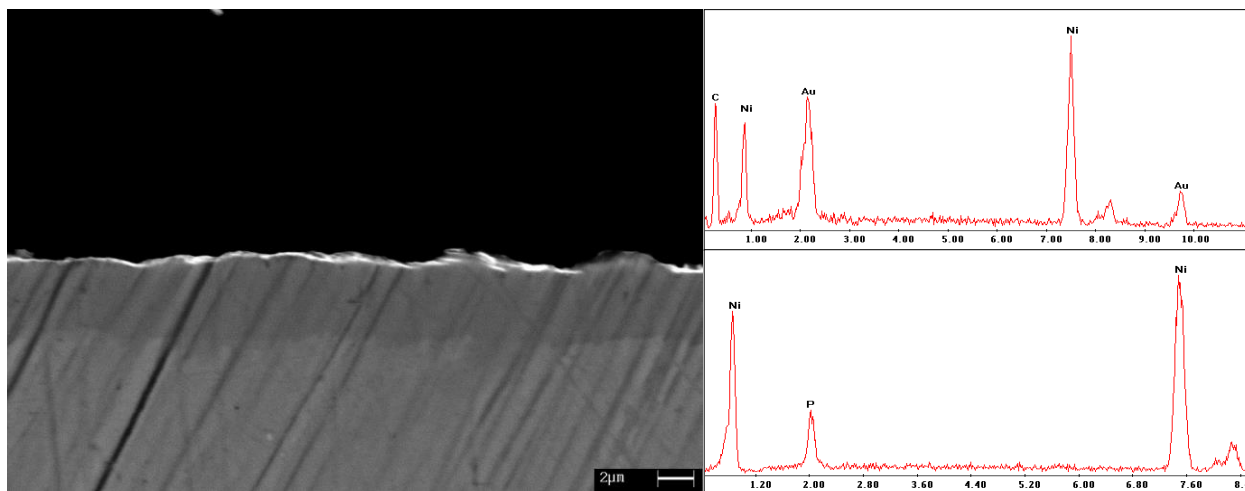


Figura 3.5 Immagine SEM del rivestimento della scheda elettronica e spettri EDS in corrispondenza della zona intermedia e dello strato esterno..



Fig. 3.6. Frantoio a mascelle

Nota la costituzione delle schede telefoniche si è proceduto alla macinazione di alcune per ottenere delle polveri, con l'obiettivo di aumentare la superficie utile per gli attacchi di lisciviazione.

La macinazione è stata effettuata presso la fonderia-acciaieria Roiale (UD), che ha fatto uso di un frantoio a mascelle 4x6 pollici (Fig. 3.6).

Il materiale in uscita è stato setacciato, ed è stata separata la frazione con particelle di dimensioni comprese tra 2 e 4 mm da quella con dimensioni inferiori ai 2mm. La frazione con dimensioni maggiori ai 4 mm è stata reintrodotta nel frantoio.

Capitolo 4

Prime polveri

Le prime prove di attacco con soluzione di tiosolfato sono state eseguite con delle polveri grosse provenienti da macinazione di schede di cellulari già presenti in laboratorio e già trattate in acido nitrico.

4.1 Caratterizzazione

I risultati dell'analisi XRF effettuata sulle polveri pre-trattate con acido nitrico sono riassunti in Fig. 4.1.

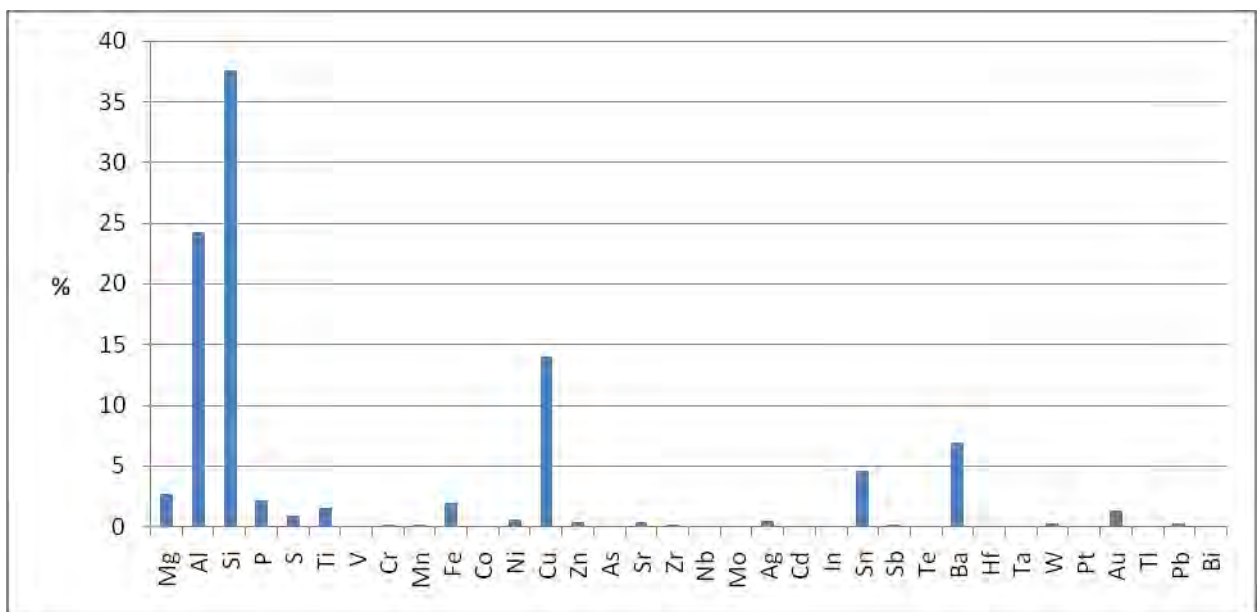


Fig. 4.1 Risultato dell'analisi XRF delle polveri dopo pre-attacco

Si può notare come gli elementi più presenti siano il silicio (le schede elettroniche sono fatte di vetronite, un materiale composito costituito da una matrice epossidica e fibre di vetro), il rame di cui sono composti tutti i collegamenti elettrici e l'alluminio. La quantità di oro presente è di circa 1.5 %.

4.2 Attacco con tiosolfato

Le quantità di reagenti utilizzate sono state inizialmente fissate con riferimento a quelle utilizzate in bibliografia.⁽²⁰⁾ Nell'articolo, in particolare, la resa di estrazione dell'oro era del 98% dopo un periodo di trattamento di due ore utilizzando schede di cellulari intere. Le concentrazioni per una massima resa secondo l'articolo sono:

- 0,12 M S_2O_3
- 0,3 M Cu (II)

Sono stati effettuati, quindi, quattro attacchi variando quantità e tempi di attacco come indicato in tabella 4.1. Per ogni attacco sono stati utilizzati 6 g di polvere, dei quali metà sono stati lisciviati con l'ausilio degli ultrasuoni, mentre metà senza. Il pH delle soluzioni è stato controllato costantemente durante gli esperimenti e mantenuto in un intervallo di 8-10 per mezzo di ammoniaca al 30%.

I tempi di attacco sono espressi come multipli di t , ove t corrisponde a 15 minuti di sonicazione continua e 5 minuti di pausa. La pausa si è resa necessaria per evitare il surriscaldamento del sonicatore. Per le prove a 60°C è stato usato un bagno termostato per le prove assistite da ultrasuoni, mentre è stata usata una piastra riscaldante per le prove senza ultrasuoni.

Nome	Composizione della soluzione			Temperatura (°C)	Tempo d'attacco
	H ₂ O (ml)	TS (g)	CuSO ₄ (g)		
S1	60	1.14	0.3	Ambiente	4t
T1	60	1.14	0.3	Ambiente	4t
S2	60	1.14	0.3	60°	4t
T2	60	1.14	0.3	60°	4t
S3	60	1.14	0.3	Ambiente	8t
T3	60	1.14	0.3	Ambiente	8t
S4	60	0.57	0.3	Ambiente	4t
T4	60	0.57	0.3	Ambiente	4t

Tab. 4.1 Parametri di processo delle varie prove di lisciviazione.

Al termine di ogni esperimento, la parte solida è stata separata dalla parte liquida mediante centrifugazione. Da ciascuna soluzione è stato prelevato un campione ed analizzato all'ICP. Le polveri residue sono state quindi lavate e digerite in acqua regia (15 ml HCl + 5 ml HNO₃) in modo da rimuovere l'oro residuo e stimare così una resa d'estrazione. La parte solida è stata separata dalla parte liquida mediante centrifugazione.

Anche da ciascuna soluzione d'acqua regia è stato prelevato un campione per l'analisi ICP. I risultati riguardanti l'estrazione dell'oro dalle polveri sono elencati in Tabella 4.2.

- ORO

	ICP: ppbAu	ICP: µgAu	Residuo ppbAu	Residuo µgAu	Resa ICP Oro
S1	1252	75.12	10076	201.52	27.15%
T1	1295	77.7	17778	355.56	17.93%
S2	1748	104.88	15205	304.1	25.64%
T2	1361	81.66	48491	969.82	7.77%
S3	2277	136.62	8244	164.88	45.31%
T3	1849	110.94	12160.5	243.21	31.33%
S4	1191	71.46	7335	146.7	32.76%
T4	1172	70.32	7554	151.08	31.76%

Tab. 4.2 Risultati ICP delle prove di lisciviazione

Capitolo 5

Polveri grosse

5.1 Caratterizzazione

La frazione di polveri grosse (di dimensione compresa fra 2 mm e 4 mm) è stata inizialmente caratterizzata sottoponendo a fluorescenza a raggi x tre campioni del peso di 3 g ciascuno, ed effettuando una media fra i valori ottenuti. I risultati delle analisi sono riportati nel grafico di Fig. 5.1, con particolare evidenza per quanto riguarda oro, argento, rame e stagno (i metalli oggetto del recupero), sono visibili in Tabella 5.1.

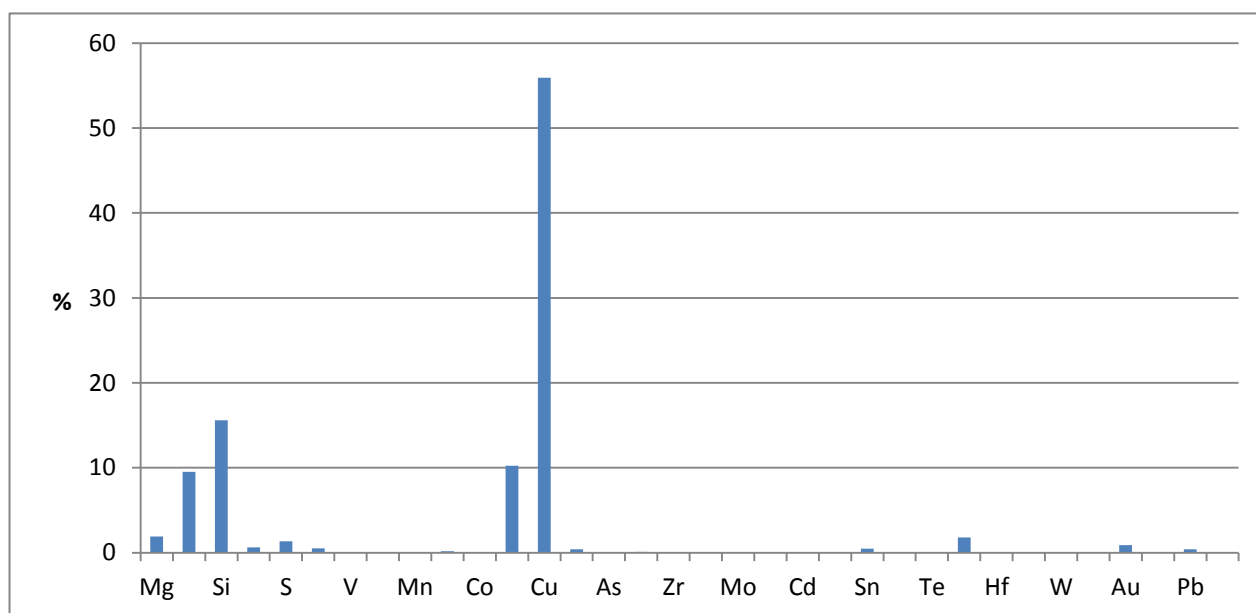


Fig. 5. 1 Risultati delle analisi XRF delle polveri grosse.

Peso totale (g)	% Au	%Ag	%Cu	%Sn	Au (g)	Ag (g)	Cu (g)	Sn (g)
71.27	0.88	0.06	55.93	0.47	0.62	0.04	39.86	0.34

Tab. 5. 1 Risultati delle analisi XRF dei principali elementi

5.2 Pre-attacco con acido cloridrico

Dopo la caratterizzazione XRF, le polveri sono state trattate con acido cloridrico. Si è cercato, con questo attacco, di disciogliere alcuni metalli (quali lo stagno) per agevolare il recupero prima del pre-attacco in acido nitrico.

L'acido cloridrico reagisce infatti con gran parte dei metalli presenti, in particolare con lo stagno, il nichel, il bario, il piombo ed il ferro.

Le reazioni sono le seguenti:

- $2\text{HCl} + \text{Sn} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Ba} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Pb} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

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

$$M_{\text{HCl}} = \left(\frac{M_{\text{Sn}}}{118.71} + \frac{M_{\text{Pb}}}{207.2} + \frac{M_{\text{Ba}}}{137.33} + \frac{M_{\text{Zn}}}{65.38} + \frac{M_{\text{Ni}}}{58.69} + \frac{M_{\text{Fe}}}{55.84} \right) \times 36.47 \times 2$$

Ove s'è trascurato l'attacco di altri metalli, ed in particolare del rame, che pure viene in parte disciolto, causa comunque la sovrastima degli altri operata dalla fluorescenza. La formula rende rispettivamente 12,5 g e 10,5 g per le polveri fini e grosse.

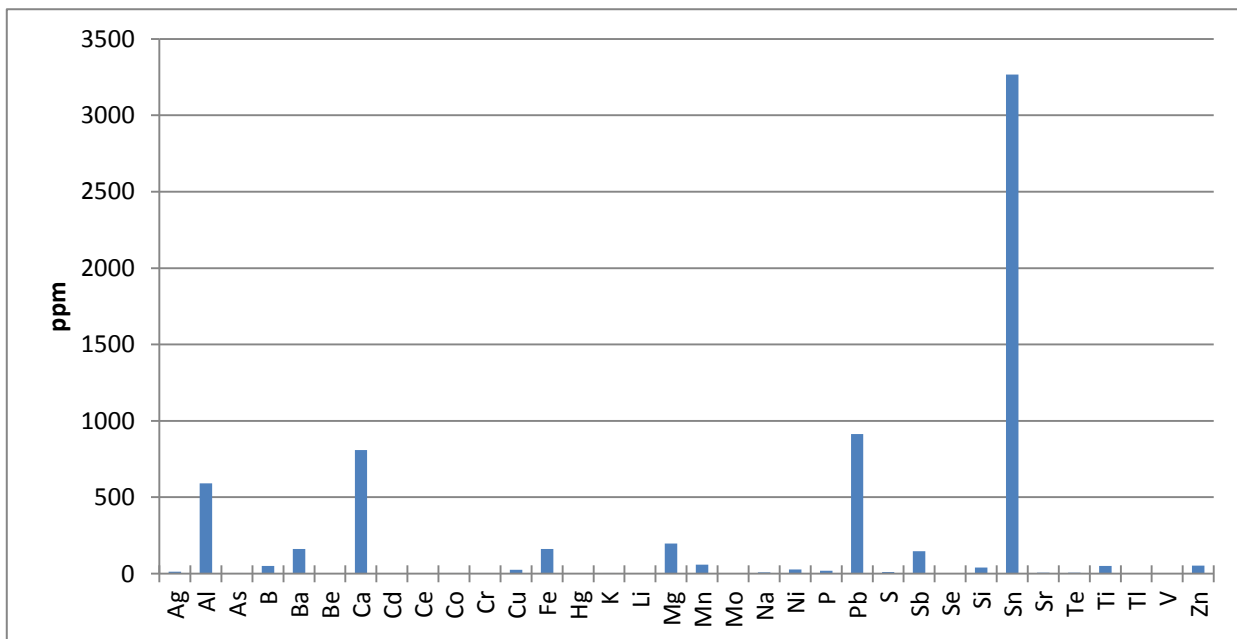


Fig. 5. 2 Risultati ICP delle prove di lisciviazione con HCl

Inizialmente si era pensato ad un attacco di 30 ml d'acido cloridrico e 30 ml d'acqua, ma per facilità e miglior bagnabilità delle polveri la dose è stata infine di 90 ml d'acqua e 90 ml d'acido cloridrico. L'attacco è durato due ore con agitazione media. La soluzione d'acido cloridrico è stata analizzata all'ICP, risultando ricca di alluminio, stagno e piombo, come evidenziato dal grafico riportato in Fig. 5. 2. Sono stati effettuate delle prove per recuperare piombo e stagno dalla soluzione di acido cloridrico. Per prima cosa la soluzione è stata portata a bassa temperatura con l'obiettivo di diminuire la solubilità del cloruro di piombo, ma non è stato ottenuto alcun precipitato. Si è proceduto successivamente ad eseguire una voltammetria ciclica che ha evidenziato un picco d'ossidazione a $-0,5V$ (Fig. 5. 3), ma non evidenti picchi di riduzione e tentativi d'elettrodeposizione a potenziali via via decrescenti sono risultati infruttuosi.

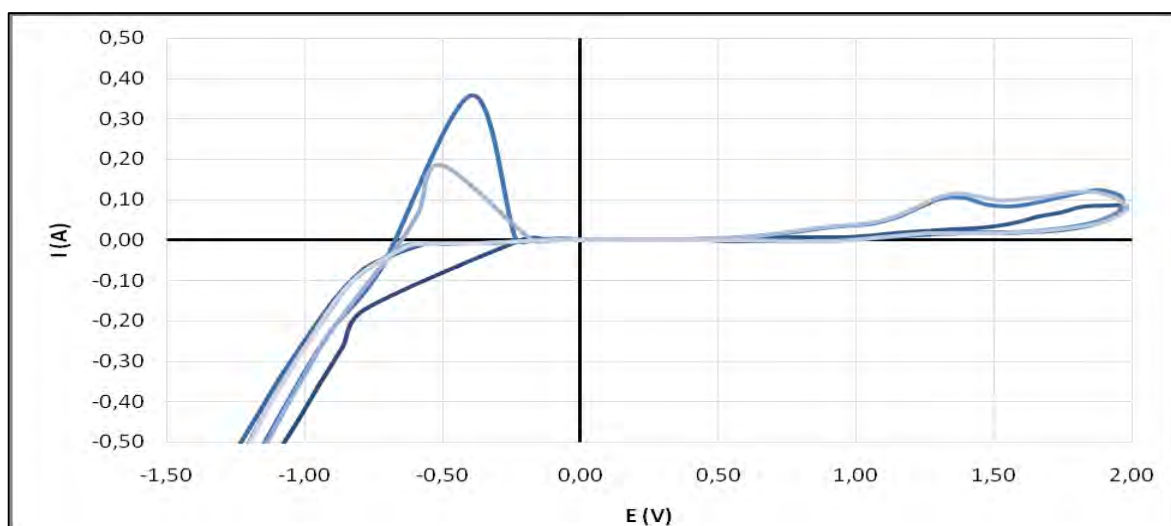


Fig. 5. 3 Voltammetria ciclica della soluzione proveniente dal pre-attacco con HCl

Dopo un certo tempo è precipitato spontaneamente un composto scuro sul fondo, e dall'analisi EDS è risultato contenente zolfo, silicio ed alluminio (Fig. 5.4). Essendo risultati infruttuosi i tentativi di recupero di metalli dalla soluzione questo tipo di pre-attacco non è stato ripetuta.

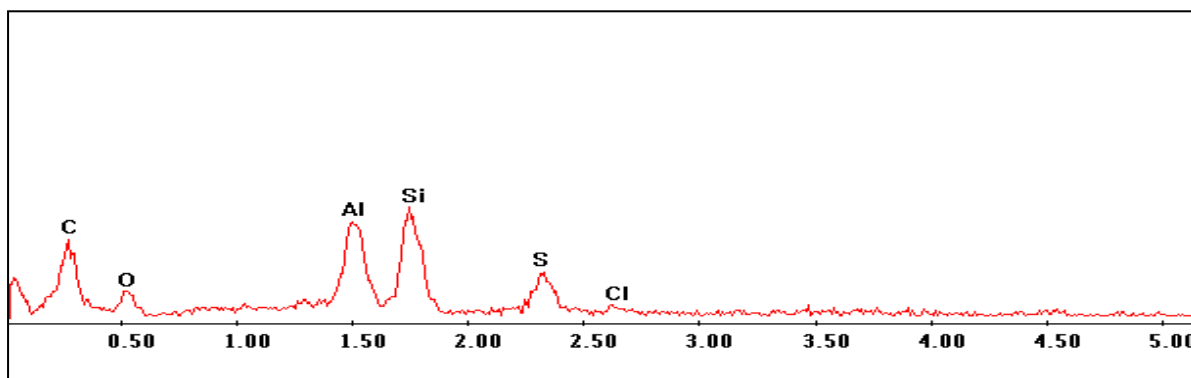


Fig. 5. 4 Spettro EDS della polvere scura.

5.3 Pre-attacco con acido nitrico

Al fine di rimuovere i metalli non preziosi, che avrebbero aumentato il consumo di reagente nella fase di lisciviazione con il tiosolfato, si è proceduto ad un trattamento con acido nitrico.

Per l'attacco è stata innanzitutto stimata la quantità di acido da utilizzarsi in base ai grammi di rame presenti nelle polveri. Dai dati XRF, il rame presente è 47 g ed utilizzando 8 ml d'acido per grammo di rame (¹⁸), sono necessari 380 ml di acido. La reazione tra rame e acido nitrico è fortemente esotermica e produce inoltre una grande quantità di gas tossici (NO_x). Per mitigare tali effetti si è diluito l'acido nitrico con 380 ml di acqua distillata. Al termine dell'attacco le polveri sono state separate dalla soluzione mediante centrifugazione, lavate, asciugate e caratterizzate nuovamente tramite XRF. La soluzione ottenuta è stata analizzata mediante ICP ed è stata calcolata la resa di estrazione sui dati ricavati dalle analisi XRF (Fig. 5.5-5.6). È stata calcolata la resa solo del rame (elemento che varia maggiormente in seguito all'attacco con l'acido nitrico), mentre per altri elementi, la cui variazione di concentrazione è di molto inferiore, i dati ottenuti non sono significativi a causa della scarsa sensibilità del metodo di analisi.

5.3.1 Risultati attacco acido nitrico

XRF			
	PESO INIZIALE	PESO FINALE	RESA %
TOTALE	71.27	40.20	43.59%
Cu	39.86	3.44	91.37%

Fig. 5.5 Analisi XRF delle polveri dopo pre-attacco con acido nitrico

L'analisi ICP della soluzione ottenuta con l'attacco acido ha riportato le seguenti concentrazioni di elementi:

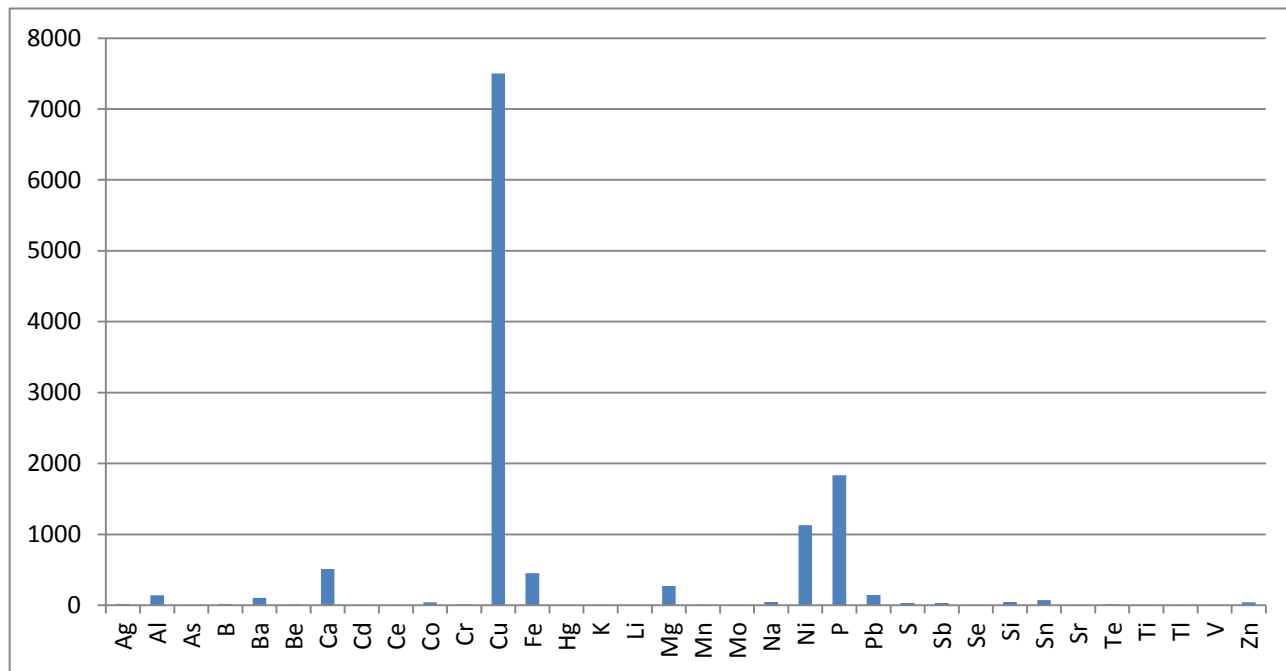


Fig. 5.6 *Analisi ICP delle soluzioni dopo pre-attacco con acido nitrico*

Il contenuto di rame è molto elevato, come è testimoniato anche dal colore blu intenso della soluzione stessa.

5.4 Attacco con il Tiosolfato

Le polveri, in seguito al trattamento acido, sono state divise in dodici frazioni ciascuna di peso di 3 g circa e sono state effettuate sei prove di attacco in soluzioni di tiosolfato con diverse concentrazioni di reagenti, diverse temperature e diversi tempi di attacco. Per ogni prova sono stati effettuati due diversi trattamenti, uno con l'ausilio di ultrasuoni ed uno senza, in modo da valutare così l'effetto di quest'ultimi. Analogamente ai test precedenti, il pH delle soluzioni è stato controllato costantemente durante gli esperimenti e mantenuto in un intervallo di 8÷10 per mezzo di ammoniaca al 30%. I tempi di attacco sono espressi come multipli di t , ove t corrisponde a 15 minuti di sonicazione continua e 5 minuti di pausa. La pausa si è resa necessaria per evitare il surriscaldamento del sonificatore. Per le prove a 60°C si è fatto uso di un bagno termostato per le prove assistite da ultrasuoni, mentre è stata usata una piastra riscaldante nel caso delle prove senza ultrasuoni. I parametri dei diversi esperimenti sono riassunti in tabella 5.2.

Nome	Composizione della soluzione			Temperatura (°C)	Tempo d'attacco
	H ₂ O (ml)	TS (g)	CuSO ₄ (g)		
S5	60	2.28	0.3	Ambiente	8t
T5	60	2.28	0.3	Ambiente	8t
S6	60	2.28	0.3	Ambiente	4t
T6	60	2.28	0.3	Ambiente	4t
S7	60	0.57	0.3	Ambiente	4t
T7	60	0.57	0.3	Ambiente	4t
S8	60	0.57	0.3	60	4t
T8	60	0.57	0.3	60	4t
S9	60	2.28	0.3	60	8t
T9	60	2.28	0.3	60	8t
S10	60	2.28	0.3	60	4t
T10	60	2.28	0.3	60	4t

Tab. 5.2 Parametri di processo delle prove di lisciviazione con tiosolfato delle polveri grosse

Al termine di ogni esperimento è stato prelevato un campione della soluzione ed analizzato all'ICP. Le polveri residue sono state lavate e digerite in acqua regia (15 ml HCl + 5 ml HNO₃). La soluzione di acqua regia è stata anch'essa successivamente analizzata al ICP. I risultati per quanto riguarda l'estrazione dell'oro sono esposti nella Tab. 5.3

- ORO

	ICP: ppbAu	ICP: µgAu	Residuo ppbAu	Residuo µgAu	Resa ICP Oro
S5	811	40.55	6525	130.5	23.70%
T5	559.2	29.36	14239	284.78	9.35%
S6	1074	57.99	5956	119.12	32.74%
T6	602.4	31.63	6132	122.64	20.50%
S7	886	44.3	16257	325.14	11.99%
T7	629.5	33.36	3453	69.06	32.57%
S8	973.2	37.47	5732	114.64	24.63%
T8	615.4	27.69	11587	231.74	10.67%
S9	940.4	26.80	4920	98.4	21.41%
T9	637.9	21.05	20739	414.78	4.83%
S10	2249	78.72	5013	100.26	43.98%
T10	760.1	28.12	9749	194.98	12.61%

Tab. 5.3 Risultati analisi ICP delle soluzioni di lisciviazione

5.5 Attacco con tiourea

Una frazione delle polveri è stata lisciviata con tiourea per avere un confronto di risultati ottenuti con il tiosolfato. È stato quindi preso un campione di polveri di 3g, esattamente come avvenuto per le prove con il tiosolfato. L'oro stimato esser presente nella frazione tramite l'analisi XRD era di 11 mg. Pertanto sono stati impiegati 110 mg di tiourea, 220 mg di cloruro ferrico in 18 ml d'acqua acidificata con 7 gocce d'acido solforico. Sono stati applicati gli ultrasuoni per un tempo che prevedeva 4 serie di 15 minuti alternate a 5 minuti di pausa. Quindi le polveri sono state essiccate, caratterizzate con XRF e, infine, digerite con 20 ml d'acqua regia (15 ml HCl+5 ml HNO₃). Anche della soluzione di acqua regia è stato prelevato un campione per l'analisi ICP.

I risultati ottenuti dalle analisi sono riassunti nella tabella seguente:

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: ppbAu	ICP: µgAu	Residuo ppbAu	Residuo µgAu	Resa ICP Oro
Tu	3.00 – 2.88	8,6	5,5	39%	324.4	4866	664.6	13292	27%
		0,37	0,17	55%	42177	632.66	9612	192.24	77%

La differenza tra le rese calcolate con XRF e ICP è imputabile all'inferiore precisione di misura offerta dall'XRF in caso di analisi di polveri così grossolane ed eterogenee.

L'oro estratto dalla tiourea e la resa ottenuta sono molto maggiori rispetto a quanto fatto con il tiosolfato. Parte di questa differenza può essere dovuta alla maggiore efficienza della tiourea nella lisciviazione dell'oro, ma questo fattore non può giustificare totalmente il divario ottenuto.

Si è deciso, pertanto, di condurre gli attacchi sulle polveri rimanenti con un controllo molto più accurato di temperatura e di pH e successivamente di sperimentare delle concentrazioni di reagenti molto maggiori a quelle utilizzate finora.

Capitolo 6

Polveri fini

6.1 Caratterizzazione

La frazione di polveri fini (di dimensione inferiore a 2 mm) è stata inizialmente caratterizzata sottoponendo a XRF tre campioni di 3 g ciascuno, ed effettuando una media dei valori ottenuti. I risultati ottenuti sono riportati nel grafico riportato in Fig. 6.1. I dati riguardanti oro, argento, rame e stagno (che sono i metalli che verranno recuperati in questo lavoro di tesi) sono esposti di seguito in Tab. 6.1.

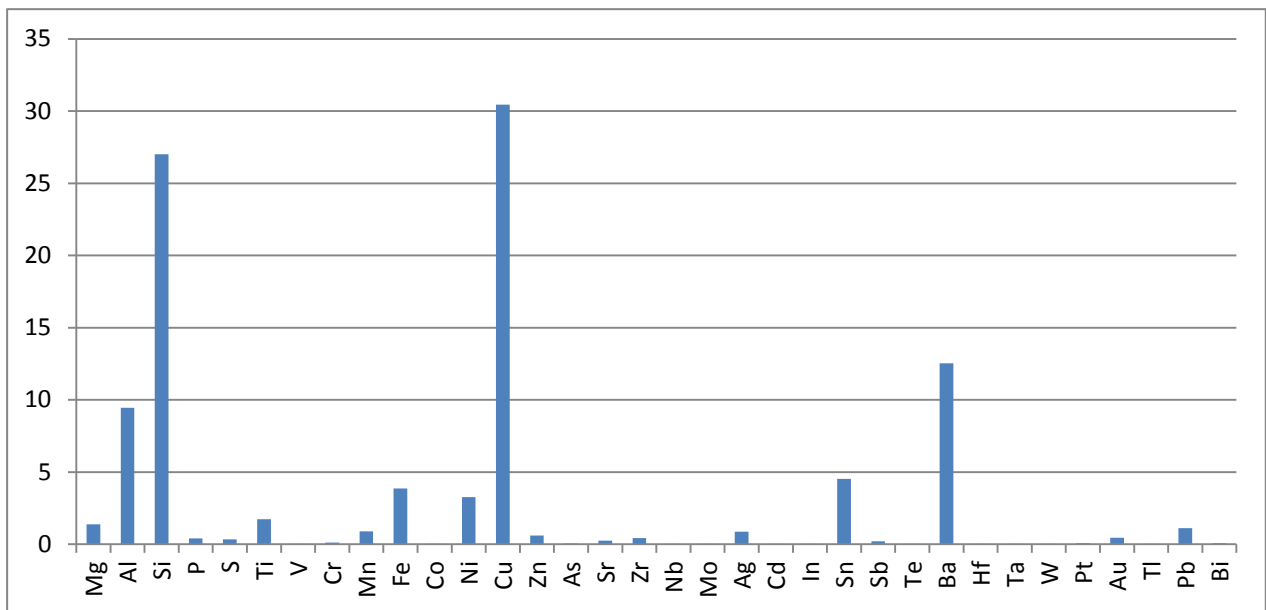


Fig. 6.1 Risultati analisi XRF delle polveri fini

Peso totale (g)	% Au	%Ag	%Cu	%Sn	Au (g)	Ag (g)	Cu (g)	Sn (g)
60,75	0,45	0,86	30,44	4,5	0,27	0,52	18,49	2,74

Tab. 6.1 Risultati dettagliati delle analisi XRF delle polveri fini.

6.2 Pre-attacco con acido nitrico

A differenza di quanto fatto con la frazione di polveri grosse, si è deciso di trattare direttamente le polveri fini in acido nitrico, considerato il fatto che il pre-trattamento in acido cloridrico non ha portato risultati rilevanti. Per l'attacco con acido nitrico le polveri fini (60,75 g) sono state suddivise in due frazioni per verificare il tempo d'attacco dell'acido. Una è stata attaccata per due ore mentre l'altra per quattro ore. Stimando che il rame presente sia di 18,49 g ed utilizzando 8 ml d'acido per grammo di rame, sono necessari 150 ml di acido che, per esigenze di bagnabilità delle polveri, vengono diluiti con 150 ml di acqua distillata. Al termine dell'attacco le polveri sono state separate dalla soluzione, lavate, asciugate e caratterizzate nuovamente tramite XRF (Tab. 6.2 - 6.3). Le due soluzioni ottenute sono state analizzate mediante ICP ed è stata calcolata la resa di estrazione dai dati ricavati dalle analisi XRF. È stata calcolata la resa solo per il rame (elemento che varia maggiormente in seguito all'attacco con l'acido nitrico), mentre per altri elementi la resa è stata riportata nel grafico sottostante (Fig. 6.2).

6.2.1 Risultati attacco acido nitrico

- POLVERI ATTACCATE PER 2 ORE

XRF			
	PESO INIZIALE (g)	PESO FINALE (g)	RESA %
TOTALE	30	18.6	38%
Cu	9.26	1.26	86.4%

Tab. 6.2 Analisi XRF delle polveri trattate per 2 h

- POLVERI ATTACCATE PER 4 ORE

XRF			
	PESO INIZIALE (g)	PESO FINALE (g)	RESA %
TOTALE	30.5	18.95	38%
Cu	9.26	0.83	91%

Tab. 6.3 Analisi XRF delle polveri trattate per 4 h

- RESE XRF

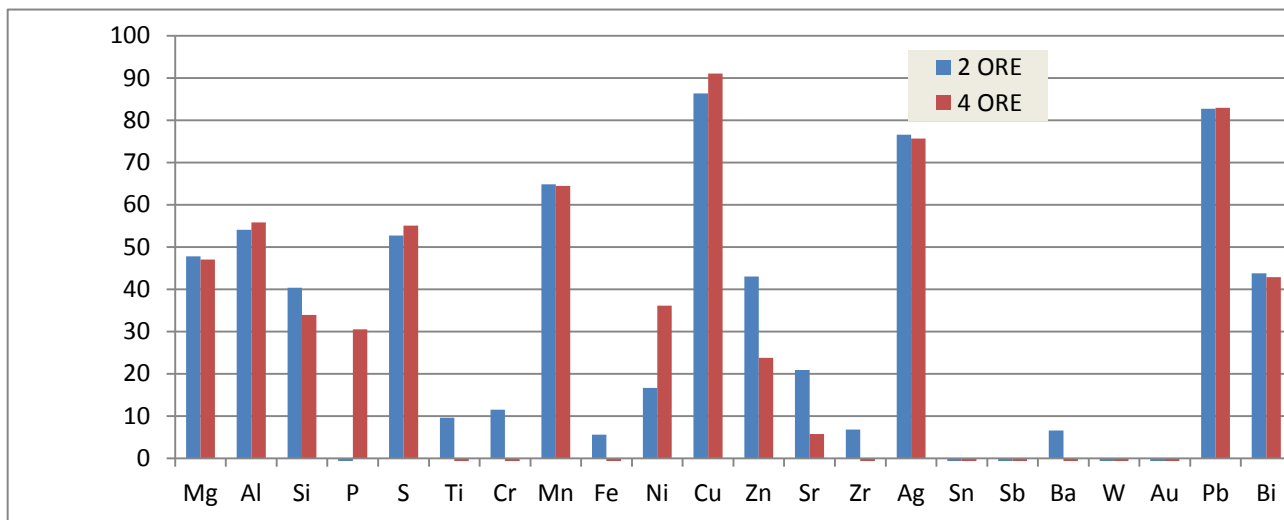


Fig. 6.2. Resa calcolata per il rame

Come si può vedere l'aumento di resa di estrazione del rame raddoppiando il tempo è relativamente piccolo, a significare che già dopo due ore gran parte del rame presente si è disciolto nell'acido nitrico.

6.3 Attacco con tiosolfato

Le polveri così trattate sono state divise in dodici frazioni del peso di 3 g circa e sono state effettuate sei prove di attacco in soluzioni di tiosolfato, analogamente a quanto effettuato con la frazione di polveri grosse. A differenza delle prove precedenti, però, il pH delle soluzioni è stato controllato ad intervalli di 5 minuti, onde evitare la degradazione del tiosolfato a causa dell'acidificazione della soluzione. Per le prove a temperatura ambiente inoltre è stato utilizzato il bagno termostato per mantenere una temperatura costante di 20° C ed evitare il riscaldamento della soluzione ad opera degli ultrasuoni che si era notato avvenire negli esperimenti precedenti. La tabella riassume le condizioni di attacco di ogni prova:

Nome	Composizione della soluzione			Temperatura (°C)
	H ₂ O (ml)	TS (g)	CuSO ₄ (g)	
S11	60	1.14	0.3	Ambiente
T11	60	1.14	0.3	Ambiente
S12	60	1.14	0.3	60°
T12	60	1.14	0.3	60°
S13	60	2.28	0.3	Ambiente
T13	60	2.28	0.3	Ambiente
S14	60	2.28	0.3	60°
T14	60	2.28	0.3	60°
S15	60	2.28	0.6	Ambiente
T15	60	2.28	0.6	Ambiente
S16	60	2.28	0.6	60°
T16	60	2.28	0.6	60°

Tab. 6.4 Parametri di processo delle prove di lisciviazione con tiosolfato delle polveri fini

Al termine di ogni esperimento è stato prelevato un campione ed analizzato all'ICP. Le polveri residue sono state lavate e digerite in acqua regia (15 ml HCl + 5 ml HNO₃) successivamente analizzata al ICP. I risultati per quanto riguarda l'estrazione dell'oro sono esposti in tabella 6.5

- ORO

	ICP: ppbAu	ICP: µgAu	Residuo ppbAu	Residuo µgAu	Resa ICP Oro
S11	5859	304.67	71803	1436.06	17.5%
T11	1570	86.04	166323	3326.46	2.52%
S12	14456	433.68	167347	3346.94	11.47%
T12	5701	114.02	180870	3617.4	3.06%
S13	1833	104.11	151689	3033.78	3.32%
T13	1541	90.92	165065	3301.3	2.68%
S14	29888	866.75	99906	1998.12	30.25%
T14	13008	637.39	106684	2133.68	23.00%
S15	1932	103.56	63836	1276.72	7.50%
T15	1793	100.05	106556	2131.12	4.48%
S16	27577	799.73	62823	1256.46	38.89%
T16	3971	202.52	54151	1083.02	15.75%

Tab. 6.5 Risultati ICP delle soluzioni provenienti dalle prove di lisciviazione

Capitolo 7

Analisi dei parametri di processo

In questo capitolo sono studiati gli effetti dei parametri di processo sulle rese d'estrazione. In particolare, i parametri che verranno presi sono la presenza di ultrasuoni, la temperatura e la concentrazione di tiosolfato.

7.1 Effetto degli ultrasuoni

Innanzitutto è stato analizzato l'effetto degli ultrasuoni sulla resa di estrazione dell'oro nei tre gruppi di polveri analizzate.

7.1.1 Prime polveri

In ciascun esperimento la prova effettuata con l'ausilio degli ultrasuoni ha dato dei valori di resa d'estrazione maggiori rispetto alla prova senza ultrasuoni, come rappresentato nel grafico riportato in Fig. 7.1.:

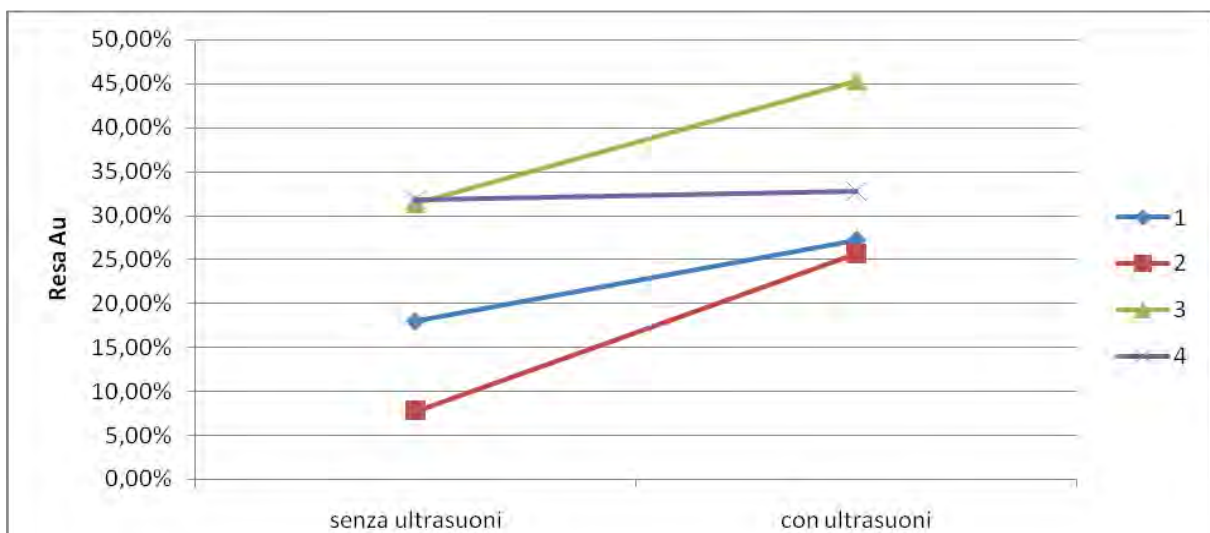


Fig. 7.1 Confronto tra le rese di estrazione per Au ottenute con e senza ultrasuoni nelle prove di lisciviazione delle prime polveri

7.1.2 Polveri grosse

Come è possibile vedere dal grafico riportato in Fig. 7.2, la quasi totalità delle prove hanno mostrato un incremento della resa d'estrazione dell'oro utilizzando gli ultrasuoni:

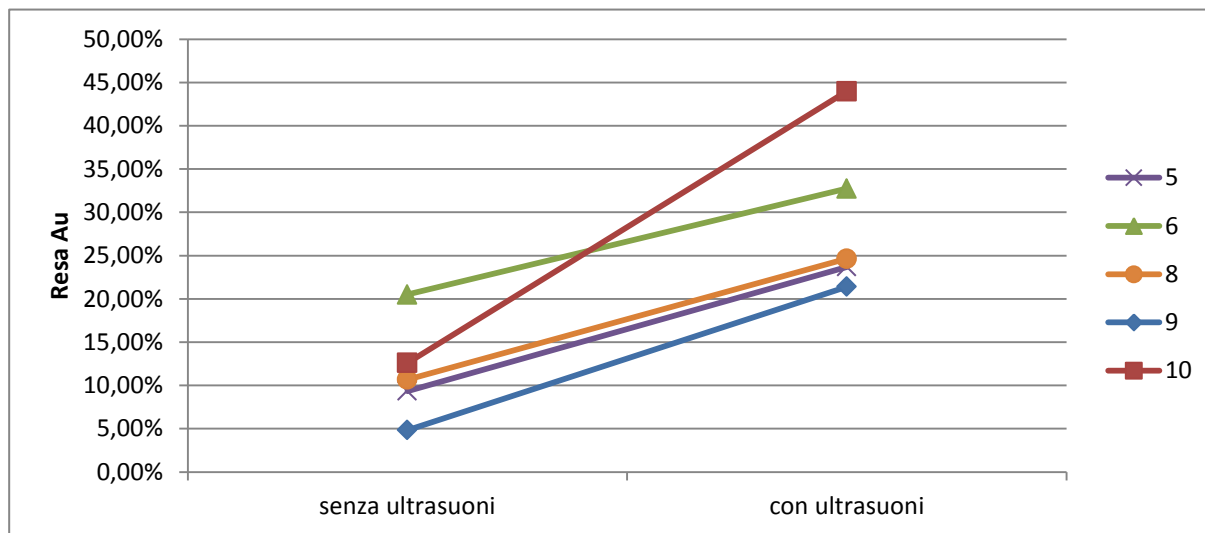


Fig. 7.2 Confronto tra le rese di estrazione per Au ottenute con e senza ultrasuoni nelle prove di lisciviazione delle polveri grosse

7.1.3 Polveri fini

Anche nel caso delle polveri fini si è osservato l'effetto degli ultrasuoni nella resa di estrazione dell'oro. Come è possibile vedere dal grafico sottostante, tutte le prove hanno mostrato un incremento della resa d'estrazione dell'oro utilizzando gli ultrasuoni:

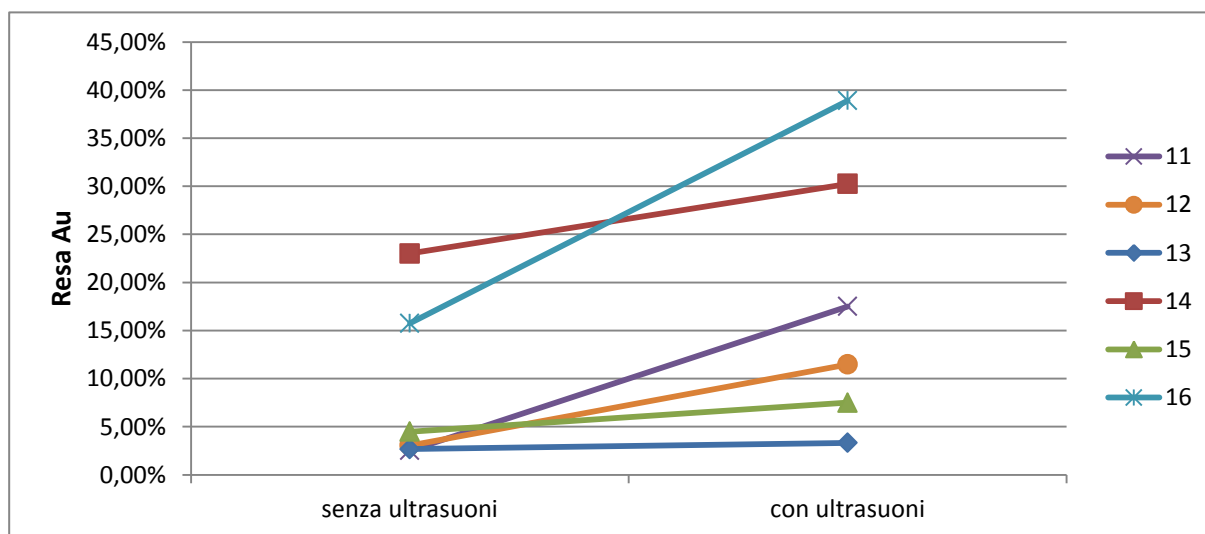


Fig. 7.3 Confronto tra le rese di estrazione per Au ottenute con e senza ultrasuoni nelle prove di lisciviazione delle polveri fini

È stato dimostrato che l'utilizzo degli ultrasuoni porta ad un miglioramento della resa di estrazione dell'oro. L'effetto degli ultrasuoni può essere riassunto in due azioni principali:

1. AGITAZIONE: gli ultrasuoni aumentano l'agitazione della soluzione migliorando l'apporto di ioni tiosolfato alla superficie delle polveri,
2. PULIZIA SUPERFICIALE: gli ultrasuoni aumentano la superficie utile all'attacco del tiosolfato asportando materiale e riducendo le dimensioni delle polveri.

7.2 Effetto della temperatura

Per studiare l'effetto della temperatura sono state messe a confronto le prove a temperatura ambiente con quelle a 60° C aventi le stesse concentrazioni di reagenti.

Le prove con ultrasuoni sono state analizzate separatamente rispetto a quelle senza ultrasuoni.

I primi due set di polveri (prime polveri e polveri grosse) sono stati distinti dal terzo set (polveri fini), poiché nei primi due casi nelle prove a temperatura ambiente non si era utilizzato alcun tipo di controllo della temperatura mentre nel terzo caso era stato usato il bagno termostato.

7.2.1 Prime polveri/polveri grosse senza ultrasuoni

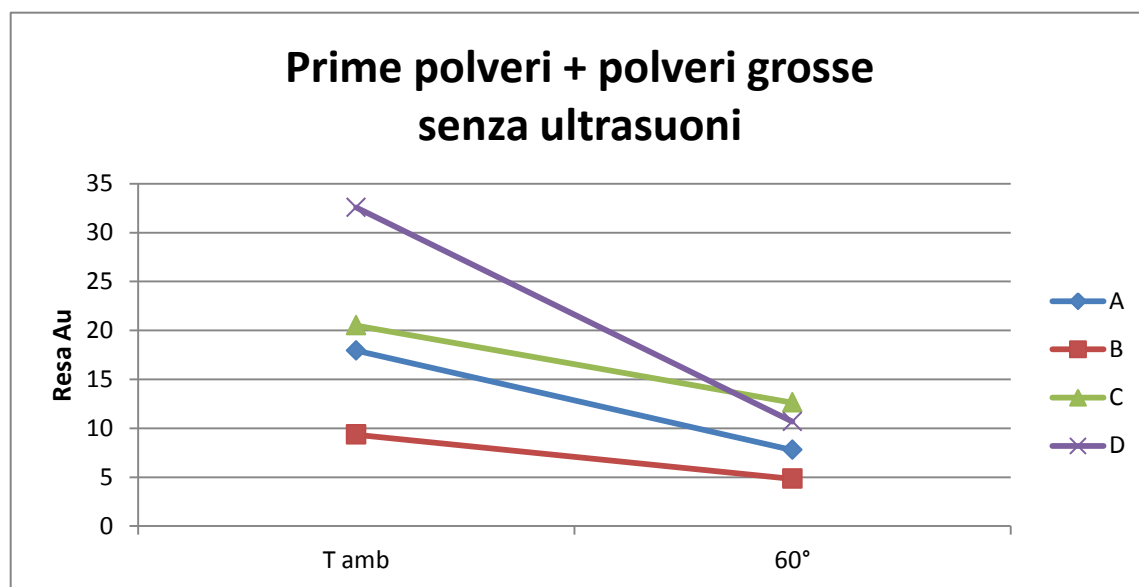
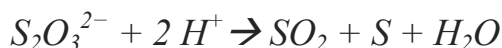


Fig. 7.4 Confronto delle rese in funzione della T delle prove di lisciviazione convenzionale effettuata sulle polveri "prime" e quelle grosse

Il grafico riportato in Fig 7.4 evidenzia un calo delle rese nelle prove a 60°C rispetto alle prove a temperatura ambiente, in contrasto con le prove fatte in altri lavori di ricerca (^{11,20,21}). La diminuzione della resa però potrebbe essere dovuta ad un'influenza della temperatura sul pH, il quale non è stato monitorato durante lo svolgimento della prova. A 60°C, infatti, la volatilità dell'ammoniaca è molto maggiore rispetto a temperatura ambiente e questo porta ad un veloce abbassamento del pH che causa il degrado del tiosolfato con la seguente reazione:



diminuendo la quantità di tiosolfato utile all'estrazione dell'oro e, di conseguenza, la resa finale.

7.2.2 Prime polveri/polveri grosse con ultrasuoni

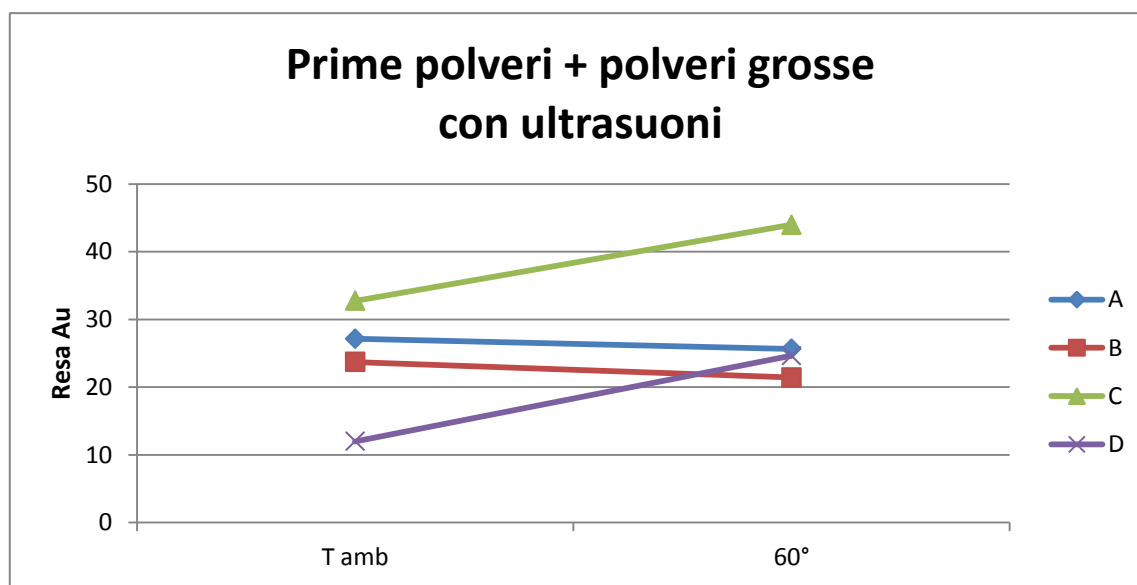


Fig. 7.5 Confronto delle rese in funzione della T delle prove di lisciviazione con ultrasuoni effettuata sulle polveri "prime" e quelle grosse

A differenza delle prove precedenti, utilizzando gli ultrasuoni le rese delle prove a 60° C risultano pari o maggiori rispetto alle rese delle prove a temperatura ambiente.

È evidente che l'utilizzo di ultrasuoni migliora le rese di estrazione (per i motivi spiegati nel paragrafo precedente) però tale miglioria è funzione della temperatura, risultando molto maggiore nelle prove a 60°C come mostrato nella tabella 7.1:

	TEMPERATURA	RESA SENZA ULTRASUONI	RESA CON ULTRASUONI	GUADAGNO CON ULTRASUONI	DIFFERENZA DI GUADAGNO
A	Ambiente	17,93%	27,15%	51,41%	178.79%
	60°C	7,77%	25,64%	230,20%	
B	Ambiente	9,35%	23,70%	153,64%	189.56%
	60°C	4,83%	21,41%	343,20%	
C	Ambiente	20,50%	32,74%	59,72%	189.18%
	60°C	12,61%	43,98%	248,90%	
D	Ambiente	32,57%	11,99%	-63,19%	193.95%
	60°C	10,67%	24,63%	130,76%	

Tab. 7.1. *Dati riassuntivi delle rese di oro*

La maggior efficienza degli ultrasuoni nelle prove a 60°C rispetto alle prove a temperatura ambiente è spiegata dal fatto che gli ultrasuoni trasferiscono energia alla soluzione sia sotto forma di energia meccanica che di energia termica. Nelle prove a temperatura ambiente prese in considerazione nella tabella non è stato fatto uso di sistemi di controllo della temperatura, perciò, in seguito all'applicazione degli ultrasuoni, la soluzione si è riscaldata, incorrendo nelle problematiche di gestione del pH già spiegate nel paragrafo precedente.

La temperatura finale delle soluzioni era circa 45°C: quindi l'utilizzo degli ultrasuoni comportato da un lato l'effetto negativo di aumento di temperatura dall'altro l'effetto positivo dell'agitazione e della pulizia superficiale delle polveri. In sostanza quindi il primo effetto ha mitigato l'aumento della resa che gli ultrasuoni comportano.

Nelle prove a 60°C, al contrario, si è fatto uso del bagno termostato che ha mantenuto la temperatura della soluzione costante. In questo caso l'effetto degli ultrasuoni è stato esclusivamente positivo ed, infatti, l'aumento della resa è davvero significativo. In seguito ai problemi di gestione della temperatura e del pH incontrati nelle prove eseguite con le prime polveri e le polveri grosse, si sono controllati più attentamente questi parametri negli esperimenti con le polveri fini.

Nel dettaglio si è utilizzato il bagno termostato anche nelle prove a temperatura ambiente così da mantenere una temperatura costante di 20°C e si è controllato il pH delle soluzioni ad intervalli più brevi per evitare un'eccessiva diminuzione dello stesso, con i problemi a ciò correlati.

7.2.3 Polveri fini senza ultrasuoni

Le prove effettuate sulle polveri fini a 60°C hanno riportato un netto aumento della resa rispetto alle prove a temperatura ambiente. A differenza delle prove precedenti il pH è stato controllato ad intervalli più ravvicinati ed si è quindi evitato alla decomposizione del tiosolfato per un grado di acidità troppo alto. L'aumento di temperatura ha determinato un aumento della velocità della reazione tra oro e tiosolfato risultando nell'aumento di resa riscontrato (Fig. 7.6).

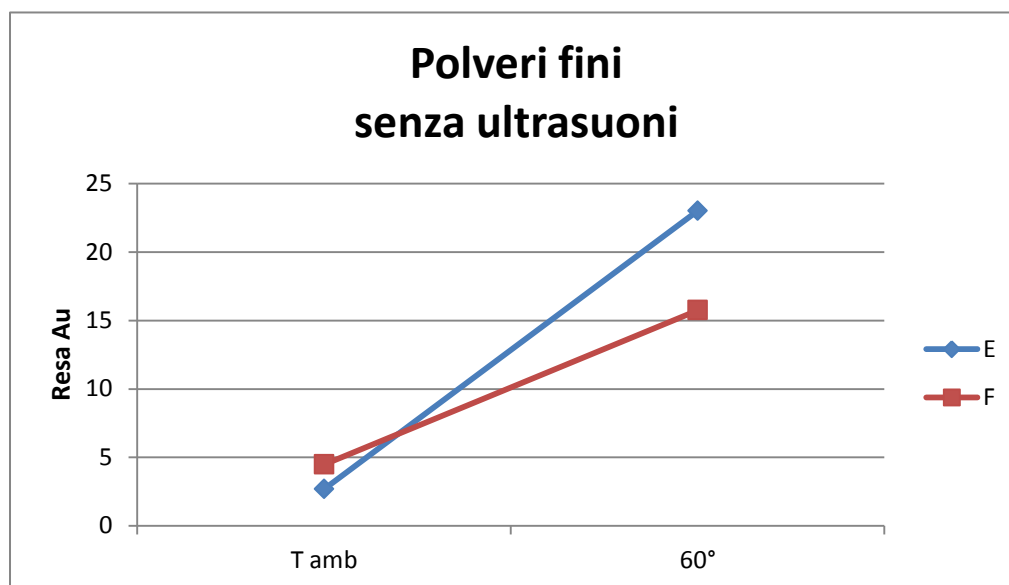


Fig. 7.6 Confronto delle rese in funzione della T delle prove di lisciviazione convenzionale effettuata sulle polveri fini

7.2.4 Polveri fini con ultrasuoni

Anche nelle prove effettuate con l'ausilio degli ultrasuoni si è riscontrato un aumento della resa a temperatura più alta, per i medesimi motivi esposti nel paragrafo precedente (Fig.7.7).

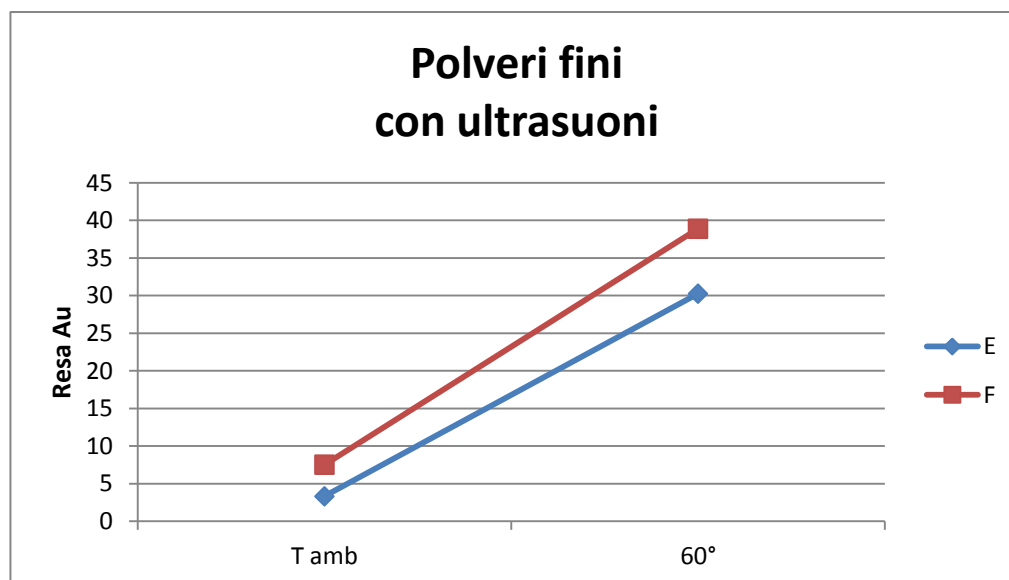


Fig. 7.7 Confronto delle rese in funzione della T delle prove di lisciviazione convenzionale effettuata sulle polveri fini

7.2.5 Conclusioni su effetto della temperatura

Dopo le prove svolte si è giunti alla conclusione che un aumento di temperatura favorisce una più veloce dissoluzione dell'oro da parte del tiosolfato risultando in un aumento della resa di estrazione. È altresì vero che è fondamentale mantenere un controllo accurato sulla soluzione d'attacco in quanto minime variazioni delle condizioni operative, ed in particolare del pH, possono portare ad un degrado dei reagenti ed ad un conseguente peggioramento della resa del processo.

7.3 Effetto della concentrazione di tiosolfato

Nel corso delle prove di attacco effettuate sulle polveri si sono impiegate tre diverse concentrazioni di tiosolfato (0,12M; 0,24M) con l'obiettivo di valutarne l'effetto sulla resa di estrazione dell'oro. A causa dei problemi riscontrati con le prove a temperatura ambiente (vedi paragrafo x) si riportano solamente i dati delle prove a 60°C, come media tra tutte le prove fatte a 0,12M e quelle fatte a 0,24M. I risultati sono visibili nella figura 7.8.

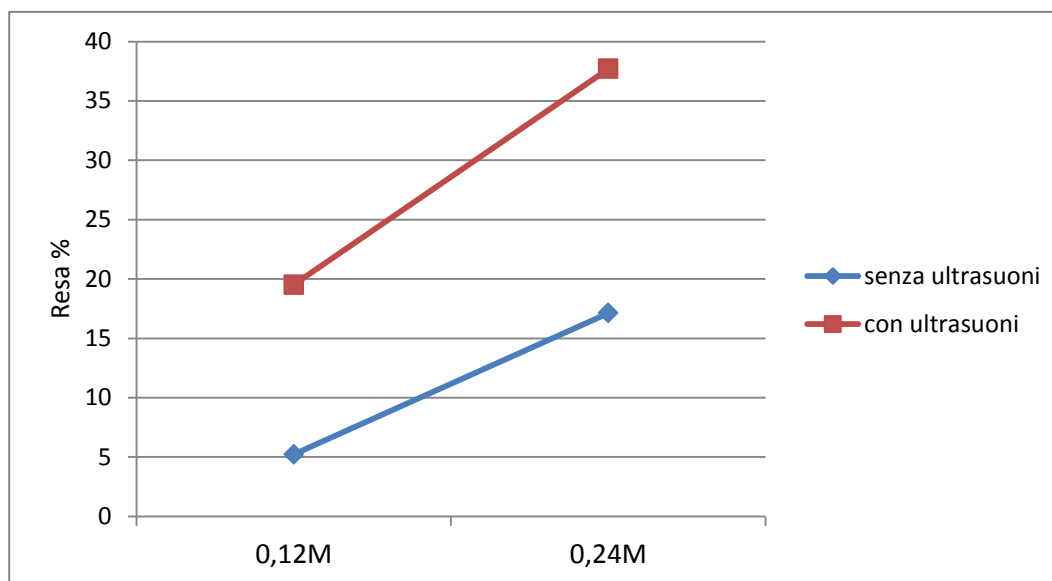


Fig. 7.8 Confronto delle rese in funzione della concentrazione di tiosolfato delle prove di lisciviazione convenzionale effettuata sulle polveri a 60°C

All'aumentare della concentrazione aumenta anche la resa di estrazione, in linea con quanto riportato in letteratura (^{11,19,20}).

Capitolo 8

Attacchi su pezzi massivi

In seguito a tutti gli attacchi fatti col tiosolfato e al confronto degli stessi con l'attacco con la tiourea si è riscontrata sia una resa di estrazione decisamente minore sia una quantità d'oro estratta inferiore. La prima ipotesi sul motivo di tali differenze è stata l'insufficiente quantità di reagenti utilizzata, sebbene in più lavori di ricerca venga affermato che con tali quantità si raggiungano rese molto alte (circa 95% dopo 1 ora di attacco) ⁽¹⁹⁾. Si è quindi proceduto seguendo le indicazioni di un articolo in cui si usano concentrazioni di reagenti molto maggiori, quali quelle riportate in tabella 8.1. ⁽⁵⁾

Reagente	Concentrazione
Tiosolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	2,0 M
Solfato di rame (CuSO_4)	0,1 M
Ammoniaca (NH_3)	4,0 M

Tab. 8.1 Parametri di processo

A differenza della procedura utilizzata negli attacchi alle polveri, in questo caso l'ammoniaca è stata aggiunta in toto prima dell'inizio dell'attacco e non al bisogno per mantenere il pH nei limiti indicati.

8.1 Frammento di lega d'oro

Per verificare la dissoluzione dell'oro è stato trattato una piccola massa di lega d'oro (Au 50%) dal peso di 0,01773 g.

Inizialmente, per verificarne l'efficacia, è stata impiegata la soluzione a bassa concentrazione di reagenti analogamente alle prove effettuate sulle polveri. L'attacco è avvenuto a temperatura ambiente per venti ore, al termine delle quali si è prelevato un campione dalla soluzione per analizzarlo all'ICP. Pesando il frammento non si sono registrate perdite di peso.

Successivamente si è attaccato lo stesso frammento utilizzando la soluzione d'attacco a concentrazione maggiore, sempre a temperatura ambiente. Dopo un ora di attacco è stata estratto il frammento di lega d'oro e pesato, risultando più leggero (0,01765 g), indice che parte di esso si era sciolto nella soluzione. Si è deciso di terminare l'attacco e di analizzare all'ICP la soluzione.

I risultati delle due analisi hanno riportato una quantità d'oro disciolta circa 10 volte maggiore nella soluzione a maggior concentrazione (Tab. 8.2):

	Soluzione 1	Soluzione 2
Tiosolfato	0,24M	2M
Solfato rameico	0,03M	0,1M
Ammoniaca	0,01M	4M
Au (ppb)	1154	13240
Au (μg)	23,08	264,8

Tab. 8.2 Risultati analisi ICP

Questo confronto permette di verificare che le concentrazioni di reagenti utilizzate negli attacchi alle polveri sono insufficienti per un ottimale lisciviazione dell'oro. Ulteriori investigazioni sono, quindi, necessarie per verificare approfonditamente le condizioni operative ideali per la maggior resa di estrazione possibile.

8.2 Scheda intera

La macinazione delle schede elettroniche viene effettuata per aumentare la superficie utile all'azione dei solventi ed aumentare, pertanto, le rese di estrazione dei vari metalli.

Essendo un processo costoso, riuscire ad estrarre tutto o gran parte dell'oro direttamente dalle schede intere renderebbe l'intero ciclo di recupero economicamente più competitivo.

Ciò è possibile teoricamente, considerando che l'oro è presente solamente nei contatti superficiali come evidenziato dalle analisi al SEM sulla sezione della scheda. Evitando la macinazione, inoltre, si rende meno indispensabile anche il pre-attacco con acido nitrico (essendo il rame presente quasi esclusivamente solo all'interno della scheda), risparmiando ulteriormente sui costi di processo.

È stata quindi effettuata una prova attaccando una scheda intera con una soluzione ad alta concentrazione di reagenti (vedi soluzione 2, Tab. 8.2) a temperatura ambiente per un'ora, coadiuvando l'attacco con gli ultrasuoni. Al termine della prova confrontando la scheda attaccata con una "vergine" (figura) si nota la mancanza dell'oro sui contatti, che è quindi stato disciolto nella soluzione come confermato dall'analisi ICP:

Au (ppb)	Volume soluzione (ml)	Au (μg)
32443	80	2595,44

Tab. 8.3: Risultati ICP dell'attacco alla scheda intera



Fig. 8.1: Confronto scheda attaccata (sinistra) con una scheda non attaccata (destra)

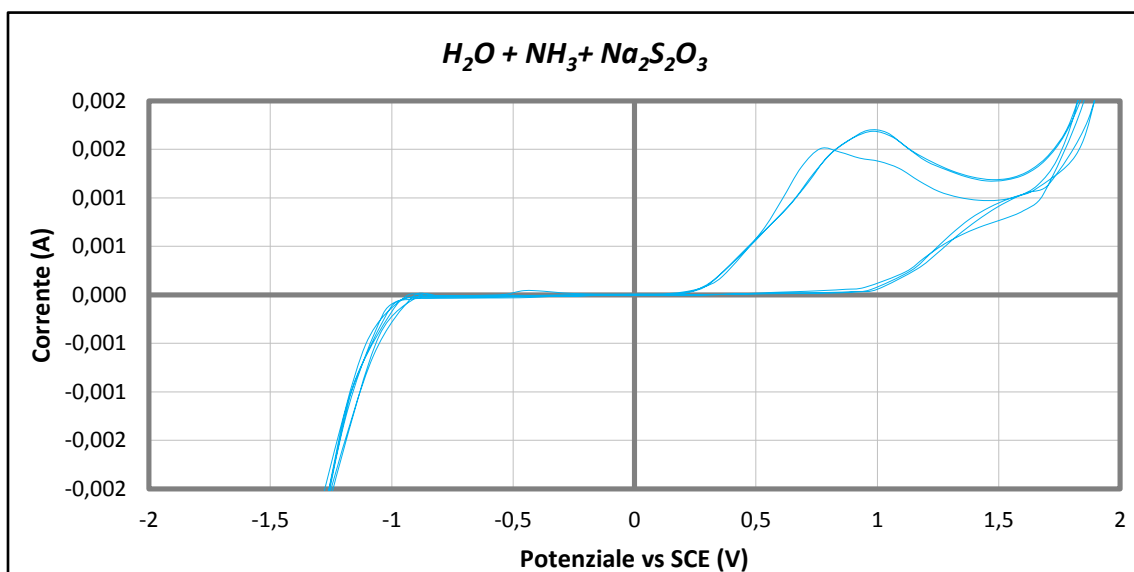
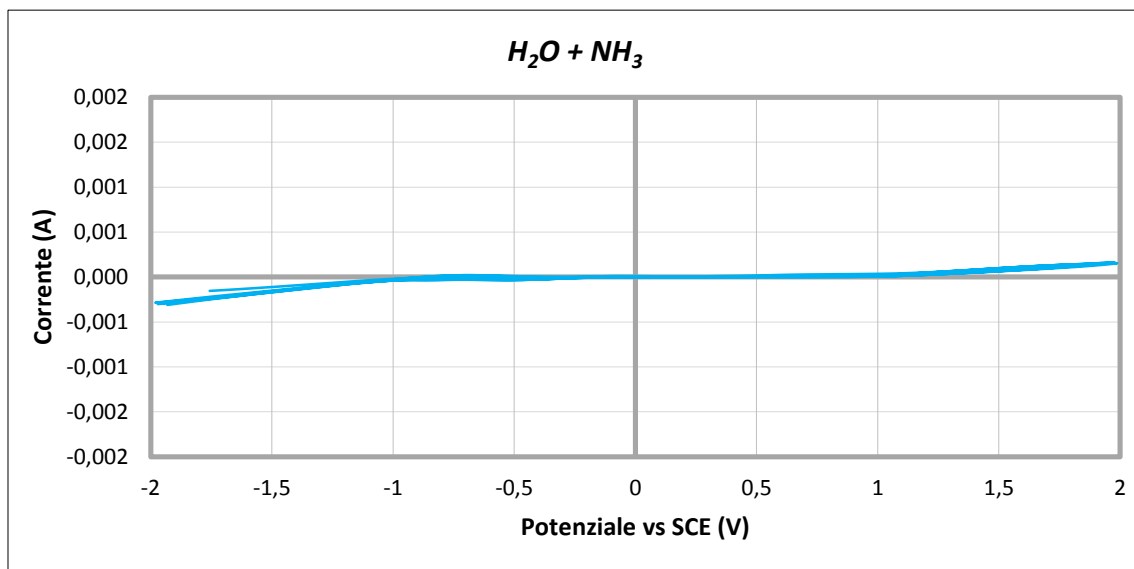
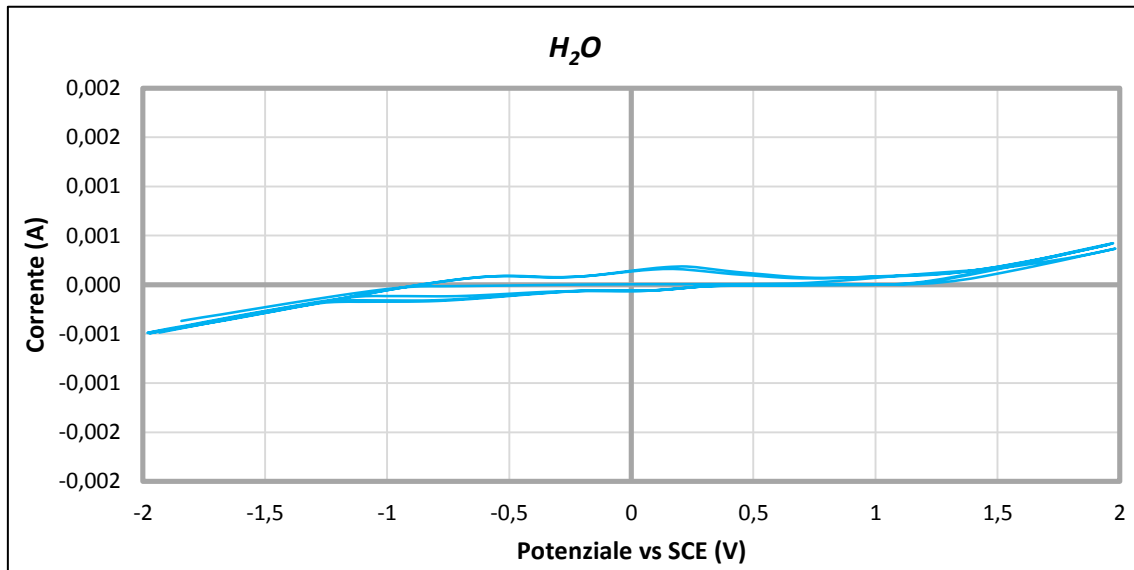
Capitolo 9

Elettrodeposizione

L'elettrodeposizione è una tecnica di ricoprimento di una superficie metallica con un deposito di un altro metallo o di una lega mediante passaggio di una corrente elettrica continua in una cella galvanica contenente una soluzione elettrolitica con disciolti i sali del materiale metallico da depositare e nella quale il pezzo da rivestire funziona da catodo.

9.1 Prove di voltammetria ciclica

Per mettere a punto i parametri della deposizione galvanometrica sono state effettuate diverse voltammetrie cicliche, confrontando fra loro differenti soluzioni in modo tale da individuare i picchi d'ossidazione e riduzione delle varie specie in soluzione. In particolare, a partire da una soluzione di sola acqua distillata, sono aggiunti uno alla volta i reagenti utilizzati (ammoniaca, solfato di rame, tiosolfato). In tutte le voltammetrie cicliche eseguite si sono utilizzati elettrodi di platino come elettrodo di lavoro e contro elettrodo e come riferimento un elettrodo a calomelano. Per tutte le voltammetrie sono stati eseguiti tre cicli fra -2V e 2V con inizio a -2V e velocità 50 mV/s (Fig. 9.1-Fig. 9.2).



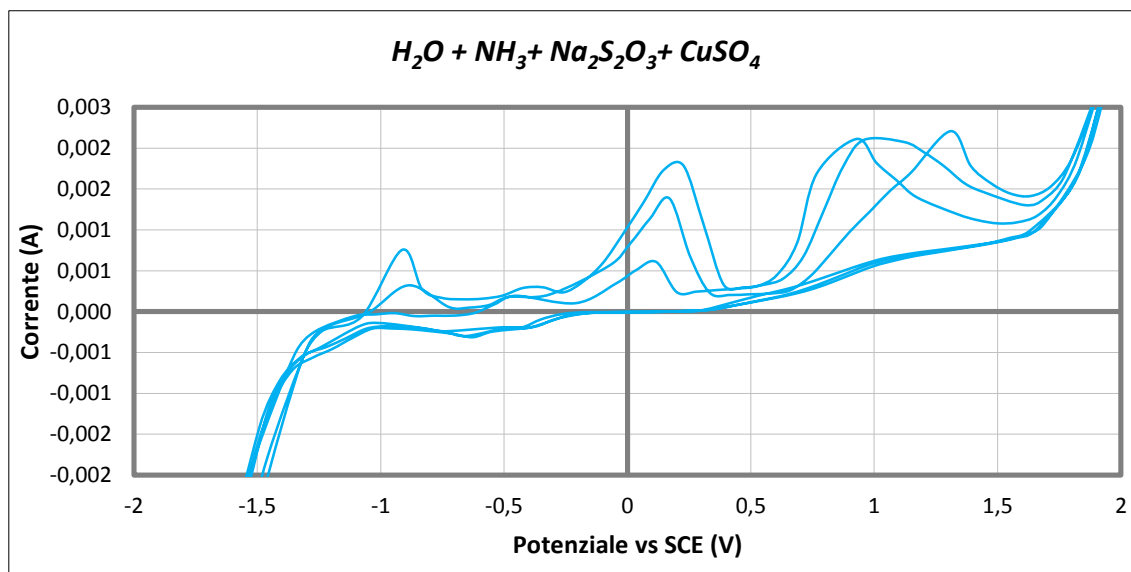


Fig. 9.1 Prove di voltammetria ciclica sui reagenti

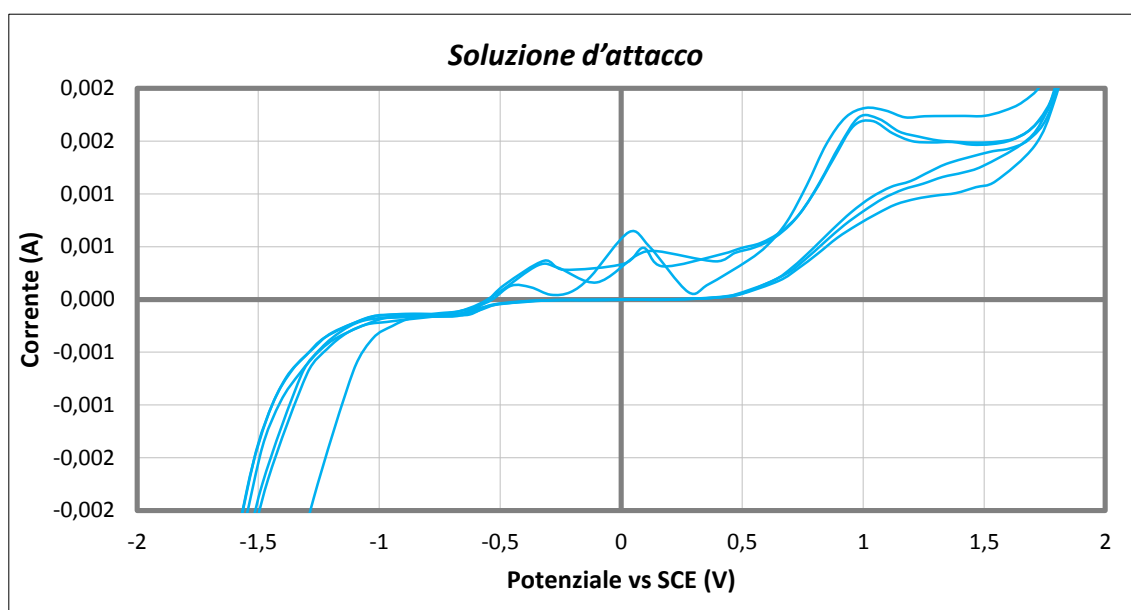


Fig. 9.2 Prove di voltammetria ciclica usando la soluzione proveniente dalla lisciviazione

Confrontando le voltammetrie ottenute risultano evidenti i picchi ossidativi del tiosolfato (a circa 1 V) e del rame (tra 0 V e 0,25 V), mentre i picchi di riduzione, sebbene siano meno chiari, sono a -0.6 V per il rame e circa -0.3 V per l'oro.

9.2 Prova di elettrodeposizione

Una volta individuati i picchi di riduzione è stato possibile depositare i metalli in soluzione. La prova di elettrodeposizione è stata effettuata sulla soluzione d'attacco della scheda intera, che risultava la più ricca in oro. È stato impostato un potenziale fisso di -0.5 V per 5 ore mantenendo la soluzione costantemente in agitazione:

Al termine della prova si è potuto osservare un deposito scuro sull'elettrodo di platino che, osservato allo stereomicroscopio, ha mostrato una parte dorata ricoperta di uno strato più scuro (Fig. 9.3).



Fig. 9.3 Immagine ottenuta con lo stereo microscopio dell'elettrodo di platino

Il materiale elettrodepositato è stato in parte rimosso dall'elettrodo ed analizzato al SEM, mostrando la presenza di particelle d'oro come confermato dall'analisi EDS (Fig. 9.4-9.5).

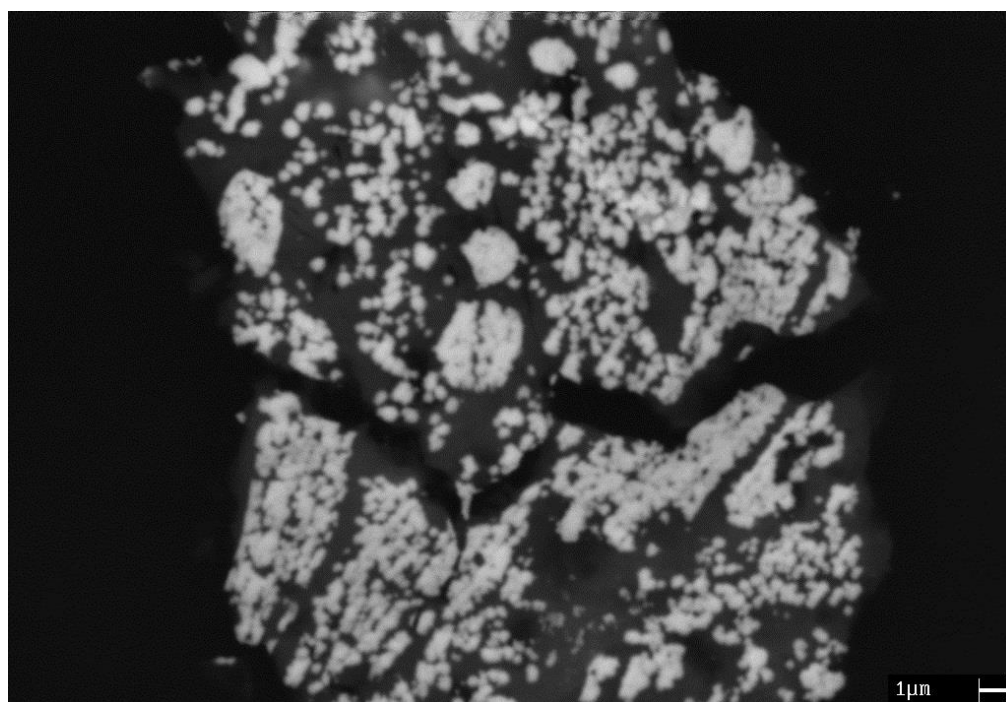


Fig. 9.4 Immagine SEM dell'elettrodo di platino

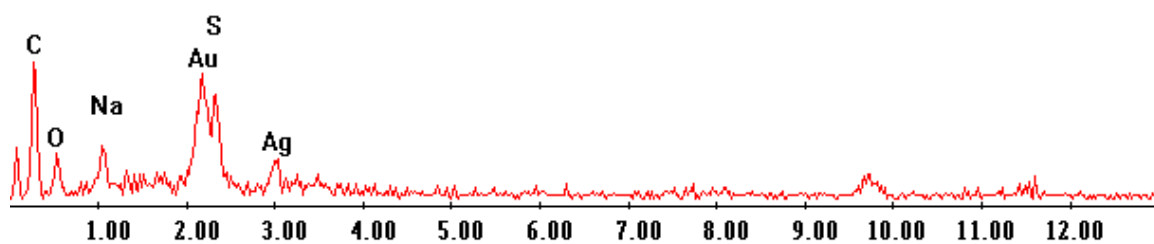
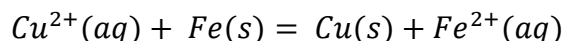


Fig. 9.5 Spettro EDS delle particelle chiare

Capitolo 10

Cementazione con polveri metalliche

La cementazione è una particolare reazione chimica d'ossidazione-riduzione che consiste nell'introdurre un elemento metallico in una soluzione contenente ioni di un secondo metallo più nobile: in tal modo sulla superficie del pezzo introdotto avviene la riduzione del metallo più nobile e la contemporanea ossidazione del metallo meno nobile. La reazione che avviene, ad esempio, introducendo ferro metallico in una soluzione di ioni di rame è la seguente:



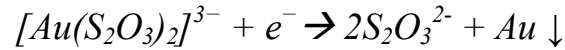
In tabella 10.1 sono indicati i potenziali di riduzione dei vari metalli riferiti all'elettrodo ad idrogeno, che possono essere impiegati come indice di nobiltà. In particolare, un determinato metallo verrà cementato dai metalli con potenziale di riduzione più basso, mentre a sua volta cementerà tutti i metalli con potenziale di riduzione più alto.

Coppie redox	Ef (V)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,40
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,60
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	- 0,83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74
$\text{S} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	- 0,71
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,14

Coppie redox	Ef (V)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,13
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}$	+ 0,40
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,92
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Cl}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$	+ 1,36
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,38

Tab. 10.1 Potenziali di riduzione

Dalla tabella è evidente come l'oro sia il metallo più nobile, avendo il più alto potenziale di riduzione e per tanto, in una soluzione di tiosolfato contenente ioni d'oro esso dovrebbe essere ridotto introducendo qualsiasi altro metallo. La reazione catodica di riduzione in presenza del complesso fra oro e tiosolfato è:



La reazione anodica di ossidazione dipenderà invece dal tipo di metallo cementante introdotto.

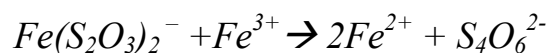
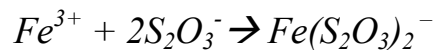
Al fine di confrontare l'efficacia di differenti agenti cementanti sono state effettuate tre prove ciascuna con 20 ml di soluzione di tiosolfato, aggiungendo in ciascuna prova rispettivamente rame, ferro e zinco in polvere (0,05 g). Il precipitato ottenuto è stato separato dalla soluzione, essiccato ed osservato al SEM mentre la soluzione è stata analizzata all'ICP per verificare se fosse diminuito l'oro in soluzione.

10.1 Cementazione con polveri di ferro

Le reazioni anodiche di riduzione che avvengono nel caso di inserimento nella soluzione di polvere di ferro sono (²⁶):



Gli ioni ferro si combinano successivamente con il tiosolfato seguendo le reazioni:



	pre-cementazione	post-cementazione
Au [ppb]	2870	1124
Fe [ppm]	0.19	18.66
Cu [ppm]	220.9	42.11

Tab. 10.2 Risultati analisi ICP

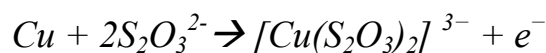
L'analisi ICP (Tabella 10.2) mostra un dimezzamento della quantità d'oro in soluzione. Dalla Tabella si può notare anche un aumento del ferro in soluzione, dato dalla reazione soprascritta e una diminuzione del rame, causata dalla cementazione dello stesso da parte del ferro, essendo il ferro meno nobile del rame. Il rame inoltre è diminuito più dell'oro causa le due differenti concentrazioni coinvolte.

All'analisi SEM non è stato possibile vedere l'oro precipitato a causa della piccola quantità presente.

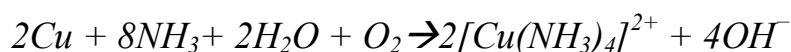
Si è successivamente concentrata la soluzione di attacco con tiosolfato riducendone il volume del 50% per aumentare la concentrazione d'oro e si è riprovato a cementare con la polvere di ferro utilizzandone 70 mg in 40 ml di soluzione concentrata. Si è aggiunto, inoltre, acido cloridrico perché come visto per la cementazione del rame, le polveri di ferro sono ricoperte di un sottile strato di ossido che viene rimosso aggiungendo appunto HCl. La soluzione è stata mantenuta in agitazione per circa 15 minuti e si è potuto osservare la formazione di un precipitato nero che analizzato al SEM è risultato essere rame.

10.2 Cementazione con polveri di rame

La reazione anodica di riduzione nel caso della polvere di rame è ^(22,23):



Tuttavia il rame può reagire anche con l'ammoniaca presente in soluzione secondo la reazione:



	pre-cementazione	post-cementazione
Au [ppb]	2870	2318
Fe [ppm]	0.19	0.00
Cu [ppm]	220.9	345.11

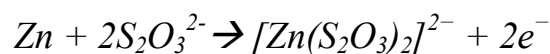
Tab. 10.3 Risultati analisi ICP

L'analisi ICP della soluzione (Tabella 10.3) mostra solo una lieve diminuzione della concentrazione di oro, ed anche al SEM con l'analisi EDS non è stata rilevata presenza di oro. La scarsa efficacia della cementazione con polveri di rame può essere dovuto al consumo del rame da parte della reazione 2, che avviene preferenzialmente rispetto alla reazione 1 in caso di quantità di NH_3 molto maggiori rispetto al tiosolfato. Questo è infatti il caso della soluzione in esame, essendo l'oro disciolto (e quindi legato al tiosolfato) presente in quantità molto piccole e il tiosolfato eventualmente non reagito al momento dell'attacco ridotto ad altri composti dello zolfo.

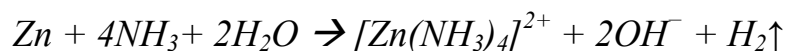
Analogamente a quanto effettuato con le polveri di zinco si è provata una seconda cementazione utilizzando la soluzione di tiosolfato concentrata e si è analizzato il precipitato al SEM che è risultato essere rame non reagito.

10.3 Cementazione con polveri di zinco

La reazione anodica di riduzione nel caso della polvere di zinco è ^(22,24):



Inoltre, analogamente al rame, anche lo zinco può reagire con l'ammoniaca presente secondo la reazione:



	pre-cementazione	post-cementazione
Au [ppb]	2870	2521
Fe [ppm]	0.19	0.00
Cu [ppm]	220.9	38.85

Tab. 10.4 Risultati analisi ICP

L'analisi ICP della soluzione (Tabella 10.4) ha evidenziato una lieve diminuzione dell'oro e una drastica riduzione del rame, cementato anch'esso dallo zinco.

L'osservazione al SEM ha permesso inoltre d'individuare particelle d'oro nel precipitato ottenuto, visibile in figura 10.1, sotto forma di punti bianchi.

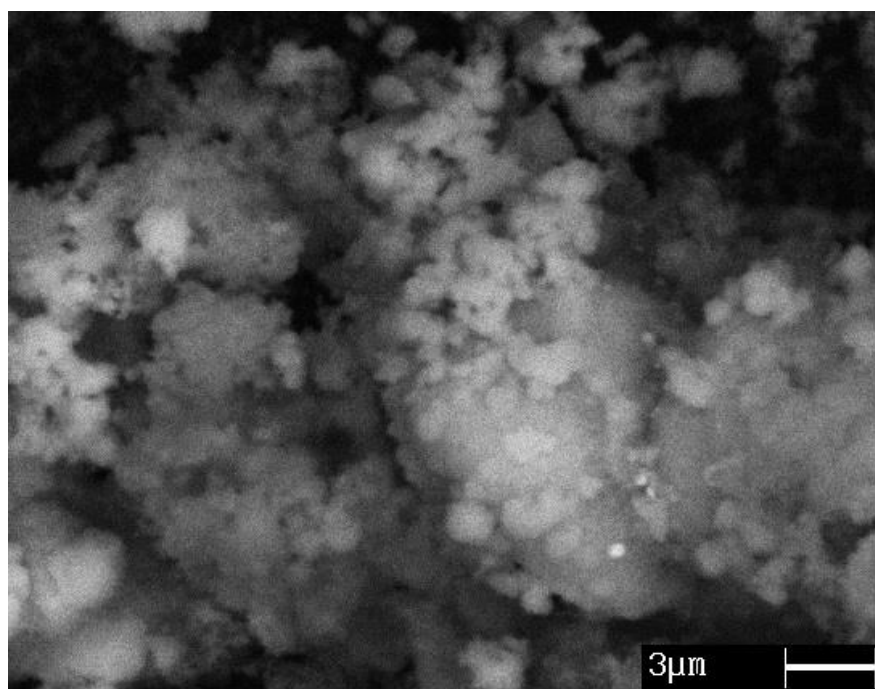


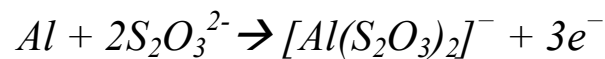
Fig. 10.1 Immagine SEM delle polveri precipitate

Come nel caso delle polveri di ferro e rame si è riprovata la cementazione con polvere di zinco sulla soluzione concentrata di tiosolfato.

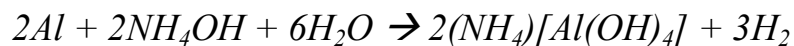
Si sono aggiunti 70 mg di Zn in 40 ml di soluzione, si è mantenuta in agitazione per circa 15 minuti, si è separato il precipitato e si è successivamente analizzato al SEM ed è risultato essere composto da rame zinco e tracce di oro.

10.4 Cementazione con polveri di alluminio

Aggiungendo polvere di alluminio ad una soluzione di sali d'oro si dà luogo alla reazione anodica di riduzione (^{22,25}):



e alla reazione tra alluminio e ammoniaca:



La prova di cementazione con polveri di alluminio è stata effettuata solamente sulla soluzione di tiosolfato concentrata, prelevandone 40 ml ed aggiungendo 70 mg di polveri mantenendo in agitazione per circa 15 minuti. L'esperimento non ha portato a nessun risultato in quanto al termine era ancora presente la polvere di alluminio perfettamente visibile a occhio nudo, ciò è avvenuto probabilmente sia perché la granulometria della polvere era troppo elevata sia per la presenza di uno strato passivato sulla superficie delle particelle che ha impedito il contatto tra la soluzione e l'alluminio metallico.

Capitolo 11

Sintesi di particelle

11.1 Ossido di stagno

Innanzitutto si è cercato di recuperare lo stagno sotto forma di ossido di stagno dalle soluzioni del pre-attacco acido. È stato verificato infatti che riscaldando la soluzione e facendola evaporare sul fondo precipita ossido di stagno che non si scioglie una volta ri-diluita la soluzione al volume iniziale con acqua. Come riportato in ⁽²⁷⁾ la variazione di concentrazione tramite evaporazione di una soluzione di acido nitrico in cui lo stagno è stato ossidato causa la precipitazione di acido metastannico. La precipitazione avviene probabilmente a causa della conversione del nitrato di stagno in ossido di stagno in acido meta stannico.

Un primo esperimento è stato effettuato usando due campioni di 40 ml ciascuno della soluzione ricavata attaccando le polveri fini con 380 ml di acido nitrico diluiti con 380 ml di acqua. Entrambi i campioni sono stati scaldati e portati ad evaporazione, il primo fino al raggiungimento del 50% di volume, mentre il secondo è stato portato ad evaporazione completa. I due campioni sono stati poi riportati al volume iniziale aggiungendo acqua distillata e sono stati analizzati all'ICP. L'analisi ha rivelato una drastica diminuzione del contenuto in stagno (che, quindi, è precipitato durante l'evaporazione ma non si è ridisciolto) mentre gli altri metalli in soluzione (specialmente argento e rame) non hanno subito variazioni significative (Fig. 11.1).

Successivamente si è pensato quindi di rendere l'ossido di stagno nanometrico assistendo con ultrasuoni la fase d'evaporazione. Pertanto si sono presi 50 ml della stessa soluzione di acido nitrico e sono stati posti sotto l'azione combinata di ultrasuoni e riscaldamento, fino a raggiungere una riduzione volumetrica del 50%. La soluzione è stata ri-diluita fino al volume iniziale ed è stato isolato il precipitato.

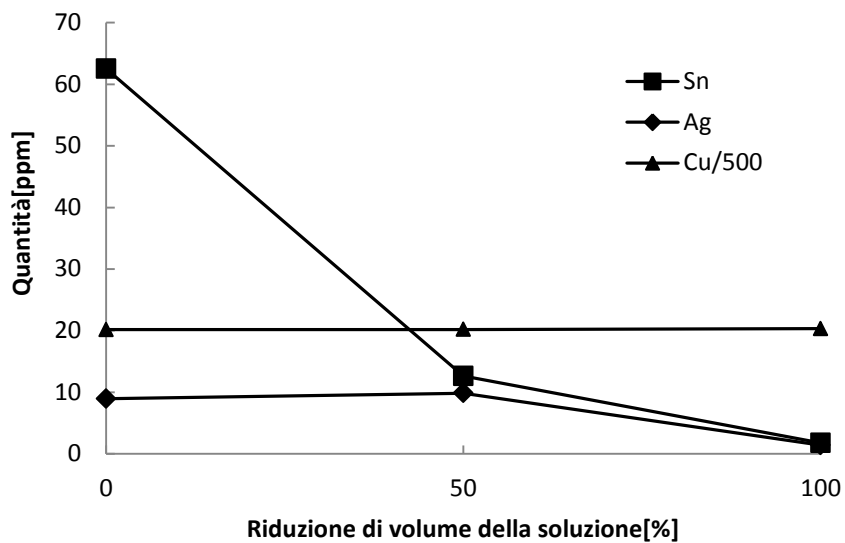


Fig. 11.1 *Andamento delle concentrazioni di Sn, Ag e Cu in funzione della diluizione della soluzione*

Esso è stato analizzato con SEM, TEM ed XRD.

L'analisi al SEM ha evidenziato delle particelle di diametro approssimativo 200 nm (figura) senza però chiarire se si trattasse di particelle singole o agglomerati.

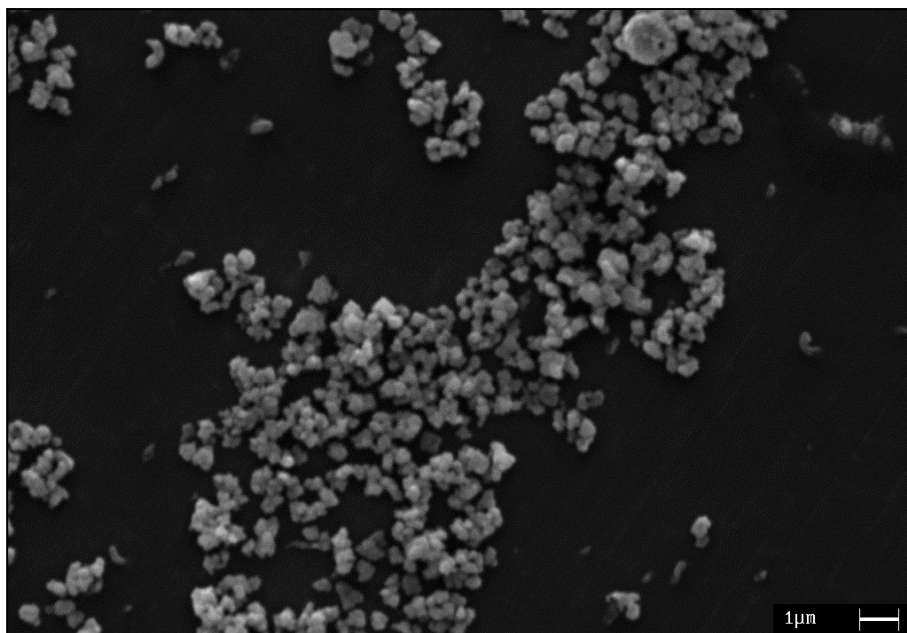


Fig. 11.2 *Immagine SEM delle particelle precipitate*

Si è proceduto, quindi, con un'analisi al TEM che ha confermato la dimensione riscontrata al SEM, ed inoltre grazie al maggior ingrandimento ha mostrato che in realtà si tratta di agglomerati di numerose particelle più piccole, di dimensioni approssimate intorno ai 5 nm (Fig.11.3).

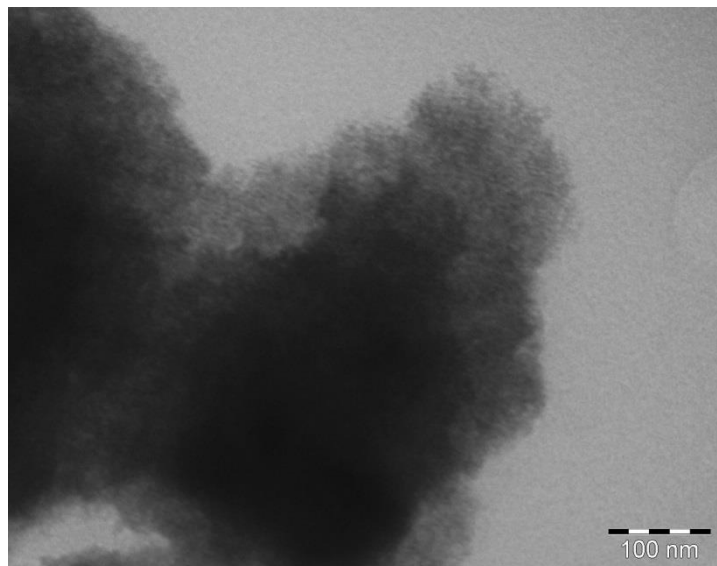


Fig. 11.3 Immagine TEM delle particelle

Per comprendere meglio la natura delle nanoparticelle è stata effettuata un'analisi XRD che ha prodotto lo spettro di diffrazione mostrato in Fig. 11.4. Si possono notare tre picchi di forma tondeggiante, indice di una natura amorfa del materiale analizzato. Ciò spiegherebbe la difficoltà di distinguere i bordi delle particelle nell'analisi al TEM e confermerebbe la teoria che la precipitazione avvenga per trasformazione del nitrato stannico in acido metastannico che ha, appunto, natura amorfa. È stata confrontata la posizione dei tre picchi con i dati presenti nelle banche dati e in letteratura che hanno confermato si tratti di ossido di stagno.

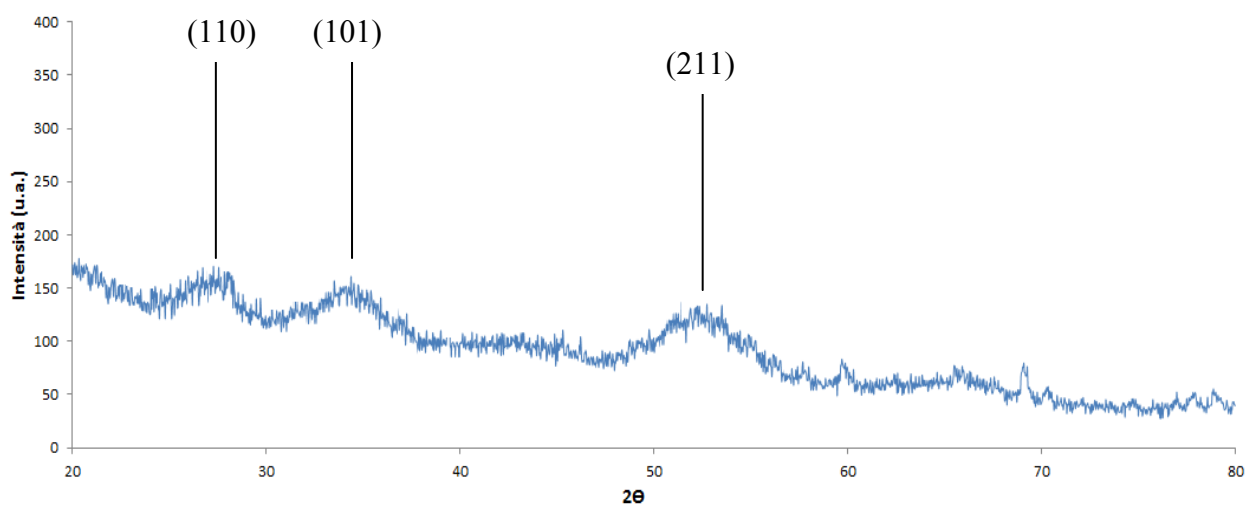


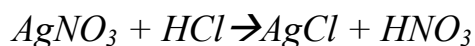
Fig. 11.4 Spettro di diffrazione della polvere precipitata

11.2 Particelle di cloruro d'argento

L'argento disciolto dall'attacco con acido nitrico è presente sotto forma di nitrato d'argento:



E' possibile recuperare l'argento così disciolto con l'aggiunta d'acido cloridrico alla soluzione che lo fa precipitare sottoforma di cloruro d'argento secondo la reazione:



Si è deciso quindi di provare a far precipitare il cloruro d'argento in forma nanometrica ponendo la soluzione sotto ultrasuoni ed aggiungendo l'acido cloridrico goccia a goccia. Dopo l'aggiunta di 5 ml di HCl la soluzione è stata centrifugata e il precipitato separato. L'analisi ICP della soluzione ha evidenziato una diminuzione netta della concentrazione di argento, come indicato in tabella 11.1.

	prima	dopo
Ag [ppm]	3305	29.42

Tab. 11.1 Risultati analisi ICP

Tramite l'analisi del precipitato al SEM si sono potute osservare forma e dimensione delle particelle, che sono risultate essere di dimensione compresa tra 1 micron e 500 nm e di forma esagonale (Figura 11.5).

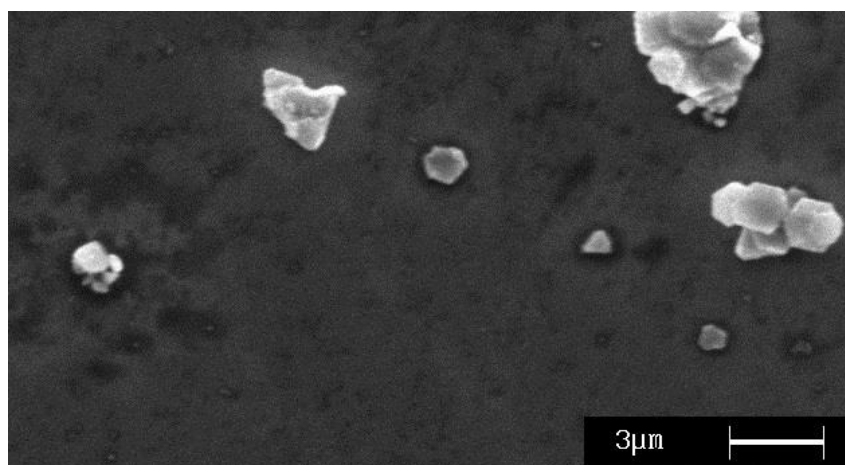


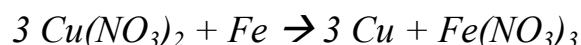
Fig. 11.5 Immagine SEM delle particelle di cloruro di argento

11.3. Nanoparticelle di rame

Si è infine recuperato dalle soluzioni di attacco con acido nitrico il rame. Il rame è presente in soluzione sotto forma di nitrato di rame:



Per ridurlo in forma metallica s'è fatto uso di cementazione con polvere di ferro, aggiungendone circa 0,05 g:



Il primo tentativo ha mostrato una velocità di reazione molto bassa, dovuta probabilmente alla presenza di un sottile strato di ossido a ricoprire le polveri. Si è, quindi, effettuato un secondo esperimento aggiungendo 3 ml di HCl che hanno disciolto lo strato di ossido superficiale permettendo una cementazione quasi istantanea con la formazione di rame metallico in forma spugnosa (Figura 11.6).

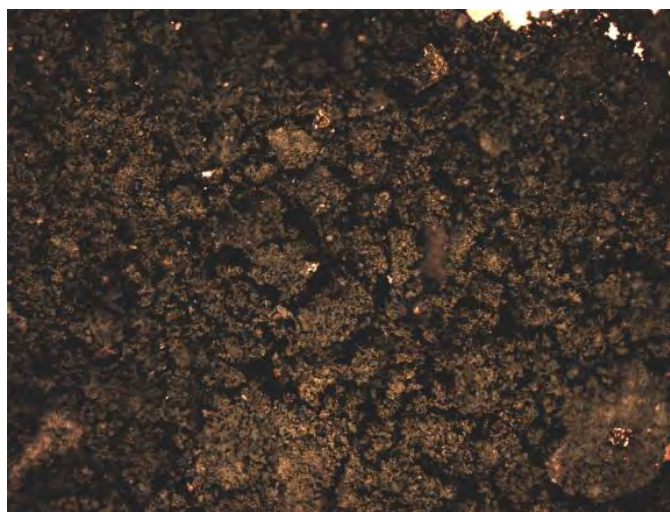


Fig. 11.6 Immagine allo stereomicroscopio della polvere di Cu

Si è proceduto con un esperimento di recupero del rame con l'ausilio di ultrasuoni, per ottenere la cementazione del rame in forma nanometrica. Sotto l'azione degli ultrasuoni sono stati quindi posti 20 ml di soluzione di attacco con acido nitrico a cui sono stati aggiunti 3 ml di HCl e successivamente la polvere di ferro. Il precipitato rossastro venutosi a formare è stato centrifugato, separato dalla soluzione, essiccato ed analizzato al SEM.

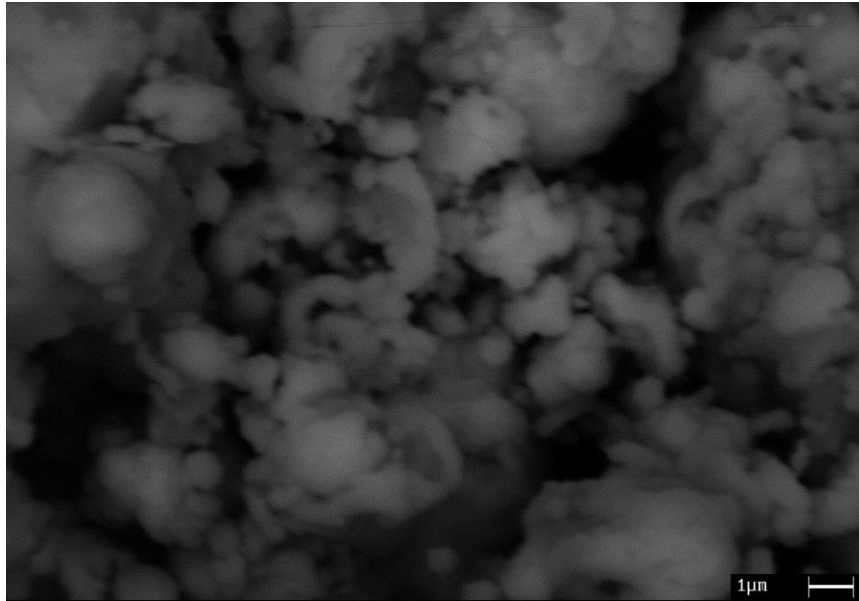


Fig 11.7: Immagine al SEM della polvere di Cu ottenuta con gli ultrasuoni

Esso è risultato essere un agglomerato di particelle di rame con diametri molto variabili che, nel caso delle particelle più piccole, raggiungono effettivamente dimensioni nanometriche:

Le dimensioni delle particelle sono molto disomogenee e ciò è dovuto al fatto che dove il fascio di ultrasuoni era più intenso (quindi al centro del becker) le particelle formatesi sono più piccole mentre a maggior distanza del fascio (sul bordo del becker) le particelle sono più grandi. L'azione degli ultrasuoni, difatti, impedisce l'agglomerazione delle particelle mantenendole in rapida agitazione.

Conclusioni

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi era la verifica dell'efficacia degli ultrasuoni nell'assistere il recupero di metalli (in particolare dell'oro) per via idrometallurgica. Note struttura e composizione delle schede, si sono attaccate varie frazioni di polveri provenienti dalla macinazione di schede di cellulari non più funzionanti. Si è effettuato un pre-attacco prima con acido cloridrico (solo nel caso delle polveri grosse), poi con acido nitrico (sperimentando due diversi tempi di attacco) al fine di rimuovere gran parte dei metalli dalle polveri, senza aggredire l'oro. Si è verificato che l'acido cloridrico è piuttosto inefficace nella rimozione anche di metalli che dovrebbero esserne aggrediti quali stagno e piombo. Dalle soluzioni di acido nitrico, al contrario, è stato possibile recuperare lo stagno (sotto forma di ossido), il rame e l'argento (in forma di cloruro). Lo stagno è stato estratto dalla soluzione riducendone il volume del 50% tramite evaporazione. Il processo, assistito con ultrasuoni, ha permesso di ottenere nanoparticelle di ossido di stagno di natura amorfa, che sono state poi rese cristalline tramite trattamenti in forno a 400 gradi. L'argento si è recuperato sotto forma di cloruro aggiungendo HCl alla soluzione mantenendola sotto ultrasuoni, ottenendo delle particelle esagonali di dimensioni comprese tra 1 μm e 500 nm. Il rame, infine, è stato fatto precipitare mediante cementazione con polveri di ferro e aggiunta di HCl per rimuovere l'ossido superficiale del ferro. Anche in questo caso, utilizzando gli ultrasuoni nel processo, si sono ottenute nanoparticelle. Le polveri sono state successivamente attaccate con una soluzione contenente tiosolfato di sodio (alternativa ecologica ai cianuri), solfato di rame ed ammoniacca. Le concentrazioni dei reagenti, ricavate da lavori di ricerca precedenti, sono state variate per verificarne l'effetto. In particolare, si è potuto verificare che l'aumento della concentrazione di tiosolfato aumenta la resa del processo di estrazione. Gli altri parametri indagati nello studio dei risultati sono l'utilizzo o meno degli ultrasuoni e la temperatura di attacco (le temperature impiegate sono state due: T ambiente e 60°C). L'analisi dei risultati ha portato ad osservare un netto aumento della resa di estrazione sia nel caso di utilizzo di ultrasuoni sia nel caso di prove a temperatura più alta.

Si sono presentate delle difficoltà nella gestione del pH: infatti a 60°C l'ammoniaca tende ad essere molto volatile ed è necessario un controllo costante del pH per evitarne la diminuzione che causa la degradazione del tiosolfato. Nelle prove con le prime polveri e con le polveri grosse si è potuto osservare questo fenomeno che ha portato ad avere rese più basse a 60°C rispetto a temperatura ambiente. Nelle prove con le polveri fini, invece, si è mantenuto

costantemente un livello di pH adeguato e la resa delle prove a 60°C è risultata maggiore di quella delle prove a temperatura ambiente.

Un'altra difficoltà incontrata è stata il riscaldamento indotto dagli ultrasuoni. Nelle prove a temperatura ambiente sulle prime polveri e sulle polveri grosse, infatti, non si sono usati dispositivi di controllo della temperatura e l'impiego di ultrasuoni ha causato il riscaldamento della soluzione con problemi di abbassamento del pH a ciò correlati. Nelle prove con le polveri fini si è ovviato a questo problema mantenendo una temperatura costante di 20°C in tutte le prove a temperatura ambiente usando un bagno termostato. Confrontando le quantità di oro estratto dalle prove effettuate con una prova utilizzando la tiourea al posto del tiosolfato si è notato come il tiosolfato estraesse molto meno oro rispetto alla tiourea. Si è, perciò, fatto un esperimento prima su un frammento di lega d'oro e successivamente su una scheda intera utilizzando delle concentrazioni di reagenti molto maggiori come riportato in un lavoro di ricerca più datato. L'oro estratto utilizzando queste concentrazioni è risultato molto maggiore ed è quindi evidente come le condizioni utilizzate nei primi articoli utilizzati come riferimento non siano per nulla ottimali.

L'oro disciolto nella soluzione di tiosolfato è stato oggetto di diversi tentativi di recupero tra cui la cementazione con polveri metalliche e l'elettrodeposizione.

Si sono effettuati tentativi di cementazione con polveri di ferro, rame, zinco ed alluminio. Solo nel caso dello zinco si è osservata la precipitazione di oro, confermando lo zinco come miglior agente cementante in linea con quanto reperibile in letteratura.

Per quanto riguarda l'elettrodeposizione si sono prima effettuate delle voltammetrie cicliche per mettere a punto i parametri della deposizione galvanometrica. Si sono confrontati fra loro differenti soluzioni in modo tale da individuare i picchi d'ossidazione e riduzione delle varie specie in soluzione. In particolare, a partire da una soluzione di sola acqua distillata, vi si sono aggiunti uno alla volta i reagenti utilizzati (ammoniaca, solfato di rame, tiosolfato). Una volta individuato il probabile picco di riduzione dell'oro a circa -0.3V si è fissato il potenziale a un valore di poco inferiore (-0.5V) e mantenuto tale per 5 ore ottenendo un deposito di materiale sull'elettrodo di platino. Analizzato al SEM è risultato essere oro insieme ad altri metalli.

In conclusione si può affermare con certezza che l'obiettivo principale del lavoro di tesi è stato raggiunto verificando l'effettiva efficacia degli ultrasuoni nel processo idrometallurgico.

Ulteriori sviluppi sono possibili, volti specialmente a ricercare le condizioni operative ottimali per raggiungere i più alti valori di resa possibili e rendere così il processo economicamente sempre più conveniente.

Riferimenti bibliografici

1. Viraja Bhat, Prakash Rao e Yogesh Patil (2012). *Procedia – Social and Behavioral Sciences* 37, p.398
2. Yanhua Zhang et al. (2012). *Procedia – Environmental Sciences* 16 , p.560-568
3. S.Syed (2012). *Hydrometallurgy* 115-116, p.30-51
4. A.C. Grosse et al. (2003). *Hydrometallurgy* 69, p. 1-21
5. Abbruzzese C., Fornyari P., Massidda R., Veglio F., Ubaldini, S. (1995), ***Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy***, *Hydrometallurgy* 39, p. 265
6. *Advances in sonochemistry, Volume 6* (2001), pag 144-149
7. Jinshan Li, Jan D. Miller (2006) *Mineral processin and extractive metallurgy review* 27, p.177-214.
8. Umetsu, Y. and Tosawa, K. (1972) ***Dissolution of gold in ammoniacal sodium thiosulfate solution***, *Bulletin Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy* 28
9. Kerley, B.J. (1981) ***Recovery of precious metals from difficult ores***, *U.S. Patent* 4,269,622.
10. Johnson, B.F.G. and Davis, R. (1973) *Gold in Comprehensive Inorganic Chemistry Vol 5* , p. 153
11. Aylmore, M.G., Muir, D.M., (2001). ***Thiosulfate leaching of gold—a review***. *Miner. Eng.* 14 (2), p. 135-174
12. Pedraza, A.M., Villegas, I., Freund, P.L., and Chornik, B. (1988) ***Electro-oxidation of thiosulphate ion on gold: study by means of cyclic voltammetry and Auger electron spectroscopy***. *J. Electroanalytical. Chemical. Interfacial Electrochemistry*, 250 (2) p. 443-449
13. Jiang, T., Chen, J., and Xu, S. (1993) ***Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulfate***. *XVII International Mineral Processing Congress, Sydney, 23-28 May. The Australasian Institute of Mining and metallurgy*, p. 1141-1146.

14. Chen, J., Deng, T., Zhu, G. and Zhao, J. (1996) ***Leaching and recovery of gold in thiosulfate based system – a research summary at ICM***, *Transactions of Indian Institute of Metallurgy*, 49(6) p. 841- 849
15. Ter-Arakelyan, K. A et al. (1984) ***On technological expediency of sodium thiosulphate usage for gold extraction from raw material.***, *Izv. V.U.Z. Tsvetn. Metallurgy.*, p. 72-76
16. Wan, R.Y. (1997) ***Importance of solution chemistry for thiosulfate leaching of gold***, *Proceedings of the World Gold '97, Singapore, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton*, p. 159-162.
17. Amelinckx S., Van Dyck D. et al. (2008) *Handbook of Microscopy Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry*, Wiley
18. Pietrogiovanni Cerchier (2014) **RECUPERO DI METALLI PREZIOSI DA RIFIUTI TRAMITE PROCESSI IDROMETALLURIGICI**, *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali*
19. V.H. Ha et al. (2010) *Journal of Hazardous Materials* 178 p. 1115–1119
20. V.H. Ha et al. (2014) *Hydrometallurgy* 149 p. 118–126
21. P.L. Breuer, M.I. Jeffrey (2002) *Hydrometallurgy* 65 p. 145–157
22. H. Arima, T. Fujita and W.-T. Ye (2002) ***Gold Cementation from Ammonium Thiosulfate Solution by Zinc, Copper and Aluminium Powders***, *Materials Transactions, Vol. 43, No. 3* p. 485-493
23. Perez A.K and Garaviz H.D. (1987) ***Method for recovery of precious metals from difficult ores with copper-ammonium thiosulfate***, *U.S. Patent 4,654,078*
24. Panayotov, V et al. (1994) ***Electrochemical stimulation and improvement of the non-cyanidation leaching of precious metals from lowgrade raw materials, flotation concentrates and wastes***. *A. Sutulov Memorial Volume iii Chemical Metallurgy, IV*, p. 305-315.
25. Kerley, B.J.(1983) ***Recovery of precious metals from difficult ores***, *U.S. Patent 4,369,061*
26. Qian, G. and Jiexue, H. (1993) ***Treatment of sulfide gold concentrate containing copper with thiosulfate solution***, *Gold and silver recovery innovations Phase IV workshop, Randol, Sacramento*, p. 145-151.
27. Edinburgh Enciclopedia, 1830 William Blackwood p. 91

Siti web

A: (Global E-Waste Management Market 2011 – 2016; marketsandmarkets.com; data di pubblicazione: agosto 2011).

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>

