



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**

**RECUPERO DI METALLI STRATEGICI DA RIFIUTI: NEODIMIO E
TANTALIO**

Relatore: Prof. MANUELE DABALA'
Correlatori: Ing. KATYA BRUNELLI
Ing. PIETROGIOVANNI CERCHIER

Laureando: NICOLO' DE MARCHI
Matricola 1105871

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

Riassunto

Questo lavoro di tesi si compone di un'indagine di diverse tecniche di recupero di metalli strategici da rifiuto. Il lavoro è suddiviso principalmente in due argomenti: nella prima parte sono affrontati il recupero del Neodimio da magneti permanenti a matrice Nd₂Fe₁₄B e la sintesi di nanoparticelle di ferro dalle soluzioni di recupero; nella seconda parte è trattato invece il recupero del Tantalio da condensatori a base di Ta₂O₅.

Gli obiettivi perseguiti sono stati, da un lato, l'ottimizzazione dei processi di recupero per migliorare la purezza dei materiali ricavati, fondamentale nell'ottica di un riutilizzo degli stessi, dall'altro il recupero del ferro in forma di nanoparticelle, le quali pure conferiscono certamente al materiale un valore aggiunto.

Si è dunque incrementata la purezza dei sali di neodimio aggiungendo al processo idrometallurgico impiegato in letteratura un trattamento con ammoniaca, il quale ha permesso di ridurre sensibilmente il ferro presente nel sale doppio di neodimio e sodio recuperato. Inoltre il trattamento aggiunto rende molto più semplice il controllo dei parametri di processo. Inoltre si sono sintetizzate nanoparticelle dal ferro precipitato dalla soluzione lisciviante sotto forma di goethite. Si è impiegato quale riducente sia il sodio-boroidruro sia, con risultati promettenti, l'eugenolo, un agente riducente naturale estratto direttamente in laboratorio dai chiodi di garofano.

Si è infine sviluppato un metodo per il recupero di tantalio per mezzo di un trattamento termico abbinato ad altri processi idrometallurgici. In particolare, l'utilizzo di acido fluoridrico ha consentito di ricavare fluoruro di tantalio privo di silice, composto fra i più difficili da separare dall'ossido di tantalio. Il trattamento è sostitutivo della setacciatura, nota in letteratura, la quale ha il difetto di provocare la perdita di grosse quantità di materia prima.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1: Tecniche e strumentazione	5
1.1 Stereomicroscopio	5
1.2 Microscopio elettronico a scansione SEM e sonda EDS	6
1.3 Microscopio elettronico a trasmissione TEM	7
1.4 Diffratometro a raggi X	8
1.5 Spettrografo UV	9
1.6 Glove Box	9
1.7 DTA e TGA	10
Capitolo 2: Il Recupero del Neodimio	12
2.1 I Magneti a matrice NdFeB	12
2.2 Conferimento e raccolta dei magneti	13
2.3 Preparazione dei campioni ed analisi dei magneti	16
2.4 Separazione del magnete dal rivestimento	18
2.5 Esperimenti con cella elettrolitica	18
2.5.1 I test elettrolitico	19
2.5.2 II test elettrolitico	20
2.5.3 III test elettrolitico	21
2.5.4 IV test elettrolitico	22
2.6 Test idrometallurgici	23
2.6.1 I test idrometallurgico	24
2.6.2 II test idrometallurgico	26
2.6.2.1 Dissoluzione del magnete	26
2.6.2.2 Lisciviazione selettiva	27
2.6.2.3 Separazione idrossido di ferro	29
2.6.3 Utilizzo dei sali recuperati	31
2.6.4 Tecnica per l'aumento della purezza	31
2.7 Risultati	35
Capitolo 3: Nanoparticelle di Ferro	37
3.1 La sintesi di nanoparticelle di ferro	37
3.2 La sintesi con Boridruro di Sodio	38

3.3 La sintesi con eugenolo	38
3.4 Caratterizzazione delle nano particelle	39
3.4.1 Da sintesi con NaBH ₄	39
3.4.2 Da sintesi con Eugenolo	41
3.4.3 Analisi al Malvern	45
3.4.4 Con essiccazione in Glove Box	46
Capitolo: 4 Il recupero del Tantalio	50
4.1 Generalità	50
4.2 I condensatori al tantalio	51
4.3 Caratterizzazione	52
4.4 Trattamento termico	60
4.5 Macinazione e separazione magnetica	61
4.6 I Attacco con acido cloridrico	64
4.7 Attacco con NaOH	65
4.8 II Attacco con acido cloridrico	68
4.9 I Attacco con acido fluoridrico	70
4.10 II Attaccon con acido fluoridrico	72
4.11 III Attacco con acido fluoridrico	73
4.12 Separazione della parte solubile	74
4.13 Risultati	77
Conclusioni	78
Riferimenti bibliografici	80

Introduzione

Negli ultimi anni è cresciuto notevolmente l'interesse per i metalli strategici ed in particolar modo per le terre rare (Rare Earth Elements, REE). I metalli strategici sono impiegati con innumerevoli applicazioni nell'industria, sono fondamentali per lo sviluppo e la produzione di tecnologie e sono distinti dai metalli preziosi in quanto in genere compongono frazioni minoritarie ma fondamentali per la funzionalità dei prodotti. Al momento sono considerati strategici i seguenti elementi: antimonio, bismuto, cerio, cromo, cobalto, disprosio, europio, gallio, germanio, indio, lantanio, molibdeno, neodimio, niobio, palladio, platino, praseodimio, rodio, samario, scandio, selenio, tantalio, tellurio, terbio, stagno, titanio, tungsteno, vanadio, zirconio e ittrio.

La situazione geopolitica risulta instabile con la Cina che occupa il ruolo di monopolista per molti elementi strategici. Nel caso del Neodimio, così come per altri metalli, sono da considerare oltre ai costi diretti relativi ai processi minerari di estrazione e produzione, anche quelli di impatto ambientale. Molte nazioni hanno attuato politiche stringenti volte alla salvaguardia dell'ambiente, questo si è tradotto in costi maggiori delle materie prime. La politica cinese ha invece puntato molto di più sull'abbassamento dei costi delle operazioni privilegiando l'aspetto economico e questo le ha permesso di guadagnare quote di produzione che sfiorano il 97%. Ciò è stato facilitato anche dalla migliore qualità dei giacimenti cinesi che mostrano livelli di inquinanti radioattivi inferiori rispetto ad altri [1]. La mancata competitività di altri paesi ha portato alla chiusura di diversi siti minerari che, pur essendo presenti anche al di fuori dei confini cinesi, non sono sfruttati. A causa quindi di speculazioni, controversie politiche, carenze nel breve termine di materiale causate da temporanei arresti dell'attività mineraria, negli ultimi anni il prezzo delle materie prime ha subito enormi oscillazioni. Dal 2004 il governo cinese ha regolato in modo molto stringente le esportazioni di terre rare con l'obiettivo di privilegiare le industrie cinesi e far così innalzare la domanda interna di terre rare[2]. Questo ha comportato un forte aumento del prezzo della materia prima, basti pensare ad esempio che il prezzo del praseodimio passato in circa 10 anni da 50 USD/kg a 3600 USD/kg[3].

Un altro grave problema che affligge il mercato delle terre rare è il cosiddetto balance problem [4]. La situazione ideale in un mercato globale prevede il perfetto equilibrio della

domanda di un determinato bene con la sua offerta. Per quanto riguarda il mercato delle terre rare questo equilibrio è molto distante, a causa delle domande differenziate presenti per i vari elementi dettate dall'evoluzione tecnologica, è impossibile l'ottenimento di una richiesta uniforme. In natura questi elementi si trovano combinati fra loro all'interno di minerali. Molti di essi fino alla metà dell'800 non erano nemmeno distinguibili gli uni dagli altri. A causa della loro natura chimica infatti spesso gli elementi appartenenti alle terre rare, principalmente i lantanidi, mostrano caratteristiche molto simili e ciò implica una elevatissima affinità chimica che comporta un notevole dispendio di energie per la separazione. Spesso inoltre accade che, come nel caso del disprosio e dell'ittrio, il componente maggioritario di un minerale risulti essere quello meno richiesto dal mercato mentre il componente meno concentrato presenta la domanda più forte.

Queste situazioni pongono l'industria di fronte ad una scelta. Se da una parte si vuole far fronte alla domanda globale sarà necessario estrarre enormi quantità di minerale e di conseguenza adeguare le dimensioni degli impianti per il trattamento della materia prima. Saranno inoltre estratte quantità elevatissime di un materiale che non è richiesto dal mercato. L'insieme dei costi degli impianti, delle lavorazioni, dello stoccaggio dei materiali non richiesti ricadrebbero sul prezzo di vendita di entrambi i metalli rischiando così di reprimere ulteriormente la domanda del meno richiesto con la conseguenza di peggiorare ulteriormente la questione del bilanciamento del mercato. D'altro canto una produzione quantificata per ottimizzare i margini di profitto dei produttori porterebbe alla scarsità della terra rara più richiesta con un conseguente enorme innalzamento del prezzo aggravato dall'instabilità delle forniture.

Il balance problem può essere risolto o limitato tecnologicamente sviluppando tecniche o materiali che impieghino i metalli meno richiesti facendone aumentare la domanda o trovando possibili sostituzioni degli elementi più rari riducendone la necessità. È facilmente intuibile che ciò non è di immediata attuazione e che l'adempimento di tali richieste potrebbe necessitare di molto tempo e non essere quindi in grado di dare equilibrio e stabilità al mercato. Una eventuale soluzione tardiva potrebbe rivelarsi inutile.

In questo contesto appare evidente l'importanza che assume l'incremento del recupero di terre rare utilizzate in componenti a fine vita. Il recupero ed il riciclo infatti potrebbero garantire un incremento di scorte di un singolo elemento andando a colmare la differenza tra domanda ed offerta e conferendo maggior equilibrio.

Il mercato attualmente è regolato dalla richiesta di neodimio per la produzione dei magneti a matrice NdFeB. Fin dalla seconda metà degli anni '80, periodo della loro messa in commercio,

i magneti al neodimio hanno trovato ampio uso in varie applicazioni quotidiane come hard disk, speaker, turbine eoliche, motori sincroni usati per i veicoli ibridi, grazie al loro prodotto massimo di energia che supera anche quello dei magneti samario-cobalto ed al momento è il più elevato disponibile sul mercato[5]. Il prodotto massimo di energia misura l'energia magnetica massima che può essere immagazzinata in un magnete. Si tratta del prodotto massimo che si può ottenere per un determinato materiale moltiplicando la densità di flusso magnetico B per l'intensità del campo magnetico H ed è espresso in kJ/m^3 .

Gli elementi appartenenti alla famiglia dei lantanidi mostrano una struttura elettronica caratteristica in cui l'orbitale $4f$ è riempito parzialmente o totalmente. Questo comporta dei momenti magnetici che possono interagire favorevolmente con i momenti magnetici di metalli di transizione della prima serie come ferro e cobalto. È quindi possibile creare delle leghe con proprietà magnetiche molto elevate. Il prodotto massimo di energia, ad esempio, di un magnete ferritico ha un valore di circa 36 kJ/m^3 mentre un magnete di lega SmCo_5 arriva a 200 kJ/m^3 ed uno in lega NdFeB può arrivare a 250 kJ/m^3 [6]. Quest'ultimo ha inoltre le migliori caratteristiche di resistenza alla smagnetizzazione grazie all'aggiunta di piccole quantità di altre terre rare con il praseodimio o il disprosio. Il costo di tale lega è inoltre inferiore a quelle a base di samario e per queste ragioni a partire da pochi anni dopo la loro invenzione la produzione dei magneti NdFeB ha sorpassato quella del SmCo_5 .

Nonostante siano utilizzati da tre decenni solo negli ultimi anni sono stati compiuti degli sforzi per trovare tecniche efficaci di riciclo e recupero grazie principalmente al ruolo dominante della Cina nel mercato europeo e giapponese[7],[8] ed il progresso tecnologico. Quest'ultimo, ad esempio, sta incrementando significativamente la richiesta di magneti al neodimio. Diventa di conseguenza fondamentale poter contare su un riciclo ed un recupero efficace delle terre rare. Si stima che per produrre un'automobile ibrida siano necessari $1,3 \text{ kg}$ di magneti al neodimio. Per produrre quella quantità di lega sono necessari circa $0,27 \text{ kg}$ di neodimio e $0,13 \text{ kg}$ di disprosio corrispondenti a circa 31 kg e $1-4 \text{ ton}$ di minerali rispettivamente. Poiché l'industria automobilistica è in profonda trasformazione e nel prossimo futuro è previsto un forte innalzamento del numero di veicoli ibridi o elettrici nel mondo, la sostenibilità di questo settore non può basarsi solo sull'estrazione mineraria ma deve passare per il recupero.

Capitolo 1

Tecniche e strumentazione

1.1 Stereomicroscopio

Lo stereomicroscopio si basa su due percorsi ottici differenziati da diversi allineamenti che utilizzano due distinti oculari e obiettivi. Ciascun occhio vedrà quindi un'immagine raccolta con angolatura diversa e ciò consente una visione stereoscopica e tridimensionale del campione osservato. Il cervello dell'osservatore infatti combinerà le due immagini sovrapponendole consentendo la percezione della profondità. A differenza di un normale microscopio ottico lo stereomicroscopio prevede in genere l'illuminazione dall'alto per osservare i raggi riflessi sulla superficie e solo in rari casi si utilizza uno specchio per convogliare la luce dalla parte inferiore del campione ed analizzare quindi i raggi in trasmissione. La visione dell'immagine così creata consente di effettuare analisi micrografiche, classificazione granulometrica e l'osservazione puntuale delle superfici con poteri risolutivi che arrivano fino a 180X. La messa a fuoco avviene attraverso lo spostamento meccanico del sistema di lenti utilizzato. In figura 1.1 è mostrato un microscopio stereoscopico.



Figura 1.1: Microscopio stereoscopico

1.2 Microscopio elettronico a scansione SEM e sonda EDS

Il microscopio elettronico a scansione sfrutta un fascio di elettroni opportunamente collimati che incidono sulla superficie del campione in esame. Questo strumento consente di ottenere immagini ad altissima risoluzione e ad altissimo ingrandimento e numerose informazioni quali la composizione chimica del materiale analizzato.

Il SEM è composto da un sistema di vuoto, un sistema di generazione ed accelerazione di elettroni, un insieme di lenti elettromagnetiche per la focalizzazione del fascio, un sistema di bobine per scansionare la superficie del campione con il fascio elettronico, dei rilevatori per valutare l'interazione degli elettroni con la materia ed un sistema di trattamento del segnale per la trasformazione in immagini.

Generalmente il fascio di elettroni ha energia che varia tra i 5 ed i 50 kV, il sistema necessita di vuoto spinto per evitare l'interazione degli elettroni con altre molecole presenti nell'atmosfera. Il campione deve inoltre essere conduttivo e collegato con una messa a terra per evitare l'accumulo di carica elettrica.

Il fascio elettronico è prodotto per effetto termoionico da un filamento in tungsteno ed è accelerato dal campo magnetico sviluppatosi tra il campione collegato come anodo e il filamento stesso collegato come catodo ad un generatore di tensione.

Gli elettroni inviati sulla superficie del campione, detti elettroni primari, impattano sugli strati più esterni ed interagiscono con i loro elettroni conferendogli sufficiente energia a liberarli. Questi sono detti elettroni secondari e derivano quindi dai primi 5-50nm del campione in base alla natura del materiale e forniscono solo informazioni sulla morfologia della superficie.

Gli elettroni primari possono anche subire urti elastici con la materia e quelli che subiscono variazioni di percorso inferiori ai 90° sono detti retrodiffusi e forniscono immagini a risoluzione inferiore. In figura 1.2 è mostrato lo schema di un microscopio elettronico a scansione.

È possibile sfruttare un rilevatore montato nel SEM per poter valutare la composizione dei campioni. Questo sistema è detto *Energy Dispersion Spectroscopy* o EDSe si basa sulla capacità del rilevatore di discriminare i vari fotoni X, generati dall'impatto del fascio elettronico, di diverse energie. Il rilevatore è formato da un semiconduttore intrinseco, in genere Si(Li) collegato ad una differenza di potenziale. Questo può condurre corrente solo nel momento in cui un fotone X lo colpisce.

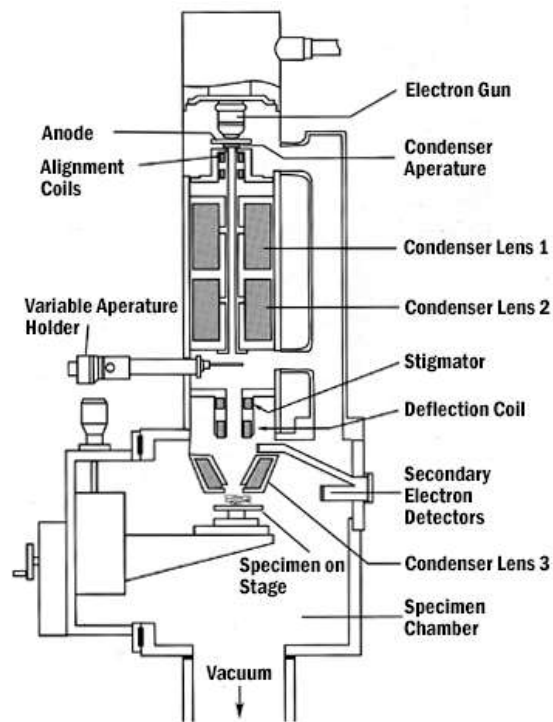


Figura 1.2: Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione

1.3 Microscopio elettronico a trasmissione TEM

Il microscopio elettronico a trasmissione sfrutta un fascio di elettroni che vengono accelerati con una tensione che generalmente varia tra i 200 e 300 kV. Gli elettroni sono convogliati tramite un sistema di lenti elettromagnetiche su un campione che deve poggiare su un portacampioni a rete in genere di rame o i nickel. Il fascio elettronico attraversa quindi il campione e, dopo essere stato modulato ed amplificato diverse volte da un complesso sistema di lenti elettromagnetiche viene proiettato su una superficie fluorescente che essendo sensibile agli elettroni fornisce un'immagine reale ingrandita del campione. Esistono inoltre strumenti software in grado di catturare le immagini, rielaborarle e migliorarle. Lo spessore del materiale per poter essere attraversato completamente dagli elettroni deve essere tra i 50 e 500nm in base al numero atomico. La risoluzione spaziale di una micrografia ottenuta con questo strumento può arrivare a 0,2 nm. In figura 1.3 è mostrato lo schema di funzionamento del microscopio elettronico a trasmissione.

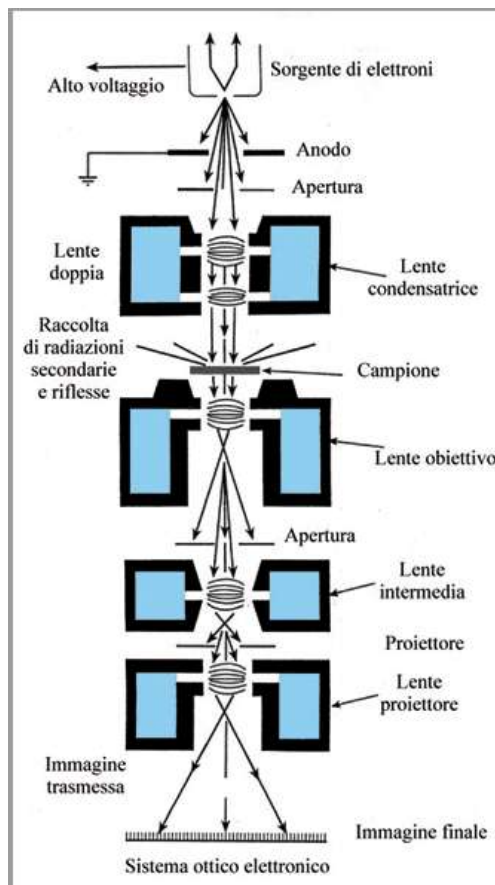


Figura 1.3: Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a trasmissione

1.4 Diffrattometro a raggi X

La diffrazione a raggi X consente la caratterizzazione della struttura cristallina di un materiale. Un fascio di raggi X può interagire con la materia ed essere riflesso dagli atomi che incontra. Un sistema ordinato come quello che compone i solidi cristallini, produce uno spettro caratteristico quando viene bombardato con raggi X. La radiazione incidente infatti si scontra con il reticolo cristallino del materiale in analisi e viene rifratta secondo la *legge di Bragg* $2d \sin\theta = n \lambda$ dove d è la distanza tra i piani cristallini, θ è l'angolo della radiazione incidente e λ è la lunghezza d'onda del raggio che tipicamente per questa analisi varia tra i 10-1000 nm. La radiazione diffratta viene raccolta da un rilevatore che la trasforma in un segnale che viene poi inviato ad un computer. A questo punto tale segnale viene rielaborato

per generare un grafico che permette di osservare l'intensità in funzione dell'angolo di incidenza. Poiché ogni struttura produce uno spettro caratteristico è possibile determinare la struttura cristallina, le sue simmetrie e la composizione del campione.

1.5 Spettrografo UV

La spettrografia UV è una tecnica spettroscopica di assorbimento molecolare che sfrutta le radiazioni elettromagnetiche nello spettro del visibile (350-700nm) e del vicino ultravioletto (200-350nm). Queste radiazioni possono interagire con gli elettroni delle molecole colpite producendo transizioni energetiche.

Per la caratterizzazione qualitativa delle sostanze analizzate si utilizzano radiazioni policromatiche, queste sono dapprima separate tramite monocromatori nelle varie componenti e poi indirizzate singolarmente attraverso il campione. Ogni componente cromatica è assorbita in modo differente dal materiale, ciò consente la produzione di un grafico che lega la lunghezza d'onda all'assorbimento detto spettro di assorbimento. Poiché ogni sostanza produce uno spettro caratteristico è possibile, confrontando direttamente campioni noti o database, caratterizzare il campione analizzato.

1.6 Glove box

La glove box è una teca a tenuta stagna in grado di mantenere al suo interno un'atmosfera modificata dotata di guanti applicati ad una parete come si può vedere il figura 1.4. È uno strumento che permette quindi di operare in un ambiente controllato e separato da quello esterno, consente quindi di trattare sostanze altamente reattive. L'accesso è regolato tramite una camera a vuoto in collegamento con l'interno. Per l'inserimento di oggetti è necessario isolare la camera, inserire gli oggetti, creare il vuoto, riempire la camera con l'atmosfera interna alla glove box e solo allora è possibile accedere alla camera a vuoto dall'interno e trasferire i campioni o la strumentazione. Questo evita la contaminazione dell'atmosfera interna con l'aria e le sostanze che possono essere presenti in essa.



Figura 1.4: *Glove box*

1.7 DTA e TGA

La DTA o *Differential Thermal Analysis* e TGA *Thermal Gravimetric Analysis* sono due tecniche di analisi termica. La prima è usata principalmente per lo studio delle variazioni di fase. Essa misura la differenza di variazione di temperatura tra il campione in analisi ed uno di riferimento inerte. Da ciò si ottiene una curava che mostra la temperatura od il tempo sull'asse delle ordinate e la differenza di temperatura sull'asse delle ascisse. È quindi possibile raccogliere informazioni sulle trasformazioni che avvengono nel campione. Si possono conoscere le temperature alle quali avvengono e la loro natura endotermica o esotermica.

La termogravimetria è invece impiegata in studi di decomposizione termica o di interazione con l'atmosfera. Si esegue una misura continua della massa del campione in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato è un grafico che presenta sull'asse delle ascisse la

temperatura o il tempo e sull'asse delle ordinate la variazione di massa in termini percentuali o assoluti.

Capitolo 2

Il recupero del Neodimio

2.1 I magneti a matrice NdFeB

Si è stimato che nel 2010 la produzione totale mondiale di Neodimio nel mondo sia di 45.000 ton[9]. Un problema del Neodimio è che perde in maniera significativa forza magnetica con le alte temperature. Questo è stato in parte risolto con l'aggiunta di altre terre rare come il disprosio ed il praseodimio. Molti magneti al neodimio sono utilizzati nei motori elettrici di veicoli ibridi. Questi possono operare fino anche a 200 °C. La giunta del 10% in massa di Disprosio consente ai magneti di operare a quelle temperature.

Il Neodimio è molto utilizzato in oggi con utilizzo quotidiano. La sua principale applicazione riguarda i magneti a matrice NdFeB, questi sono utilizzati in numerosi elettrodomestici come lavatrici, asciugatrici, hard disk dei computer, autoveicoli elettrici o ibridi ecc.

Attualmente la ricerca ha portato a diverse tecniche di recupero o riciclo dei magneti a matrice NdFeB. Queste possono essere suddivise in due famiglie: idrometallurgiche e pirometallurgiche.

Tra le pirometallurgiche troviamo: la fusione diretta, l'estrazione tramite metalli fusi, e formazione di scoria vetrosa. In quest'ultima i rottami magnetici sono ossidati selettivamente per produrre una lega a base ferro ed una scoria contenete le terre rare. Queste sono poi recuperate dalla scoria tramite lisciviazione e separazione.

Tra le idrometalluriche troviamo l'estrazione mediante liquidi ionici che prevede l'utilizzo di una membrana filtrante in grado di separare ed estrarre le terre rare da altri elementi metallici come ad esempio il ferro. I liquidi ionici, grazie alla loro bassa tensione di vapore, sono meno volatili dei complessi organici in genere utilizzati per l'estrazione liquido-liquido, questo vantaggio li porta ad essere sempre più usati in loro sostituzione.

Attualmente una delle tecniche per il recupero del Neodimio è la lisciviazione selettiva ideata da *Lyman e Palmer*[6]. Questo metodo prevede la dissoluzione in una soluzione di H_2SO_4 con pH inferiore a 1 del rottame macinato. La soluzione deve quindi essere portata ad un pH pari a 1,5 con un idrossido che può essere KOH o NaOH. A tale valore si ha la precipitazione di un sale solfato doppio di neodimio e potassio o sodio in base all'idrossido utilizzato. Tale risultato permette la separazione di neodimio e ferro che sono avviati a diversi trattamenti.

Il sale di neodimio può essere trattato con acido fluoridrico per formare NdF_3 , fluoruro di neodimio, alla base del processo di produzione dei magneti NdFeB tramite riduzione calciotermica.

Il boro ancora presente nella soluzione è generalmente convertito tramite ulteriore innalzamento del pH in borato di zinco o di calcio.

I magneti di neodimio si presentano in genere ricoperti da uno strato protettivo a base di Nickel e Rame. La prima parte del lavoro si è svolta alla ricerca di un metodo efficace e con tempistiche applicabili industrialmente per trattare i magneti e separarli dal loro rivestimento. I tentativi si sono incentrati su due idee di base: la prima prevede di sfruttare il meccanismo fisico della decrepitazione con l'idrogeno tramite cella elettrolitica con frantumazione del sinterizzato; la seconda l'individuazione di una soluzione in grado di corrodere solo la parte interna.

La seconda parte del lavoro è stata incentrata sulla ricerca di un metodo per l'aumento della purezza dei sali di neodimio riducendo la presenza di ferro facendolo precipitare selettivamente con un rapido aumento di pH prima del recupero del neodimio.

2.2 Conferimento e raccolta dei magneti

I magneti al neodimio utilizzati per questo lavoro di tesi sono di due tipi, come è possibile vedere in figura 2.1: il primo, con forma anulare, è in genere usato negli elettrodomestici nella fattispecie nelle lavatrici; il secondo, di con forma appiattita è usato negli attuatori delle testine degli hard disk utilizzati nei computer.



Figura 2.1: a-magnete anulare da elettrodomestici ; b-magnete da HDD

La procedura per la rimozione dei magneti dall'hard disk è manuale ed è descritta in figura 2.2. Per prima cosa è stato necessario rimuovere il case da computer ed individuare la posizione del disco rigido. Successivamente si è dovuto rimuovere il disco e svitare le viti che fissavano la scatola di protezione. Una volta rimossa la protezione è stato possibile rimuovere agevolmente il primo magnete sfilandolo dalla sua posizione. Per estrarre il secondo è stato necessario svitare il rotore centrale l'attuatore e rimuovere il supporto della testina.



Figura 2.2: Procedura per la rimozione dei magneti da un computer

2.3 Preparazione dei campioni ed analisi dei magneti

Tutti i magneti utilizzati per questo studio sono stati raccolti tal quali, con il rivestimento protettivo integro e con le loro proprietà magnetiche inalterate. Per quest'ultimo motivo prima di essere analizzati i campioni devono subire un processo di smagnetizzazione che prevede un trattamento termico a 350°C per circa 2 ore. Ciò garantisce una notevole semplificazione delle fasi successive ed una maggior sicurezza nell'operare con tali oggetti che, a causa della loro elevata forza magnetica, possono risultare pericolosi e creare danni a cose o persone.

Dopo la smagnetizzazione un campione è stato sezionato ed inglobato in resina e dopo essere stato lucidato è stato analizzato al SEM. In figura 2.3 si può notare la struttura della matrice sinterizzata di un magnete Nd₂Fe₁₄B. Sono state individuate 2 fasi le cui composizioni sono mostrate dagli spettri dell'analisi EDS in figura 2.4: la fase più chiara è composta principalmente da neodimio e praseodimio ; la fase più scura è composta per la maggior parte da ferro. È stato analizzato anche il rivestimento che è composto da nickel.

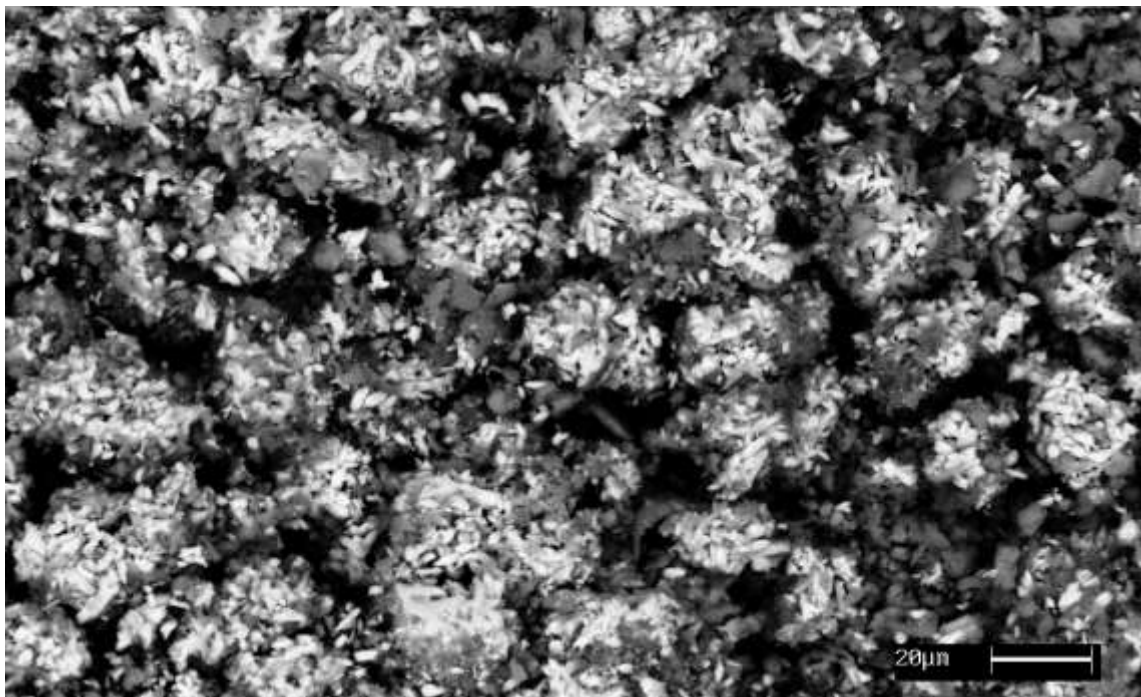


Figura 2.3: Immagine SEM della parte interna del magnete

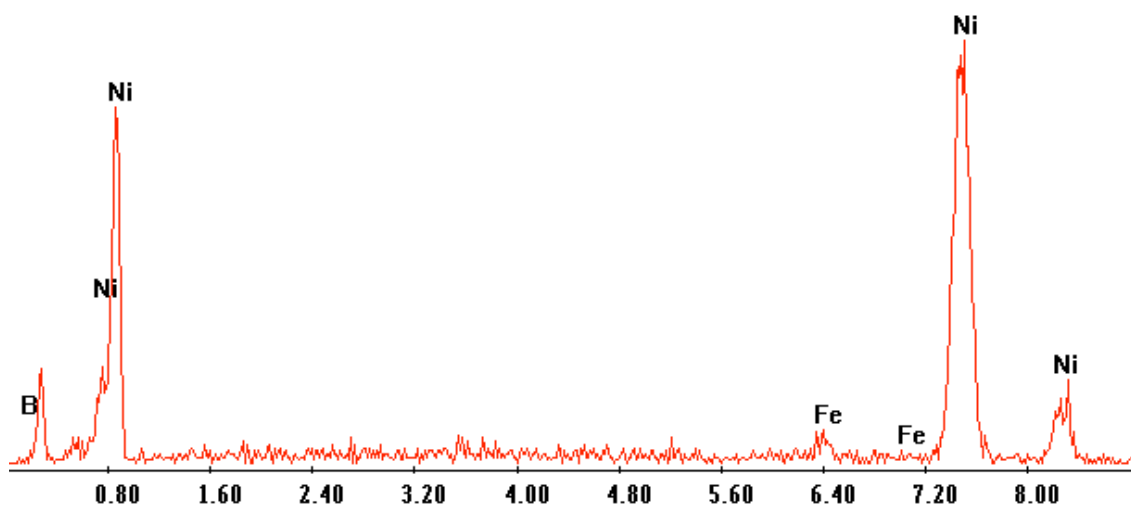
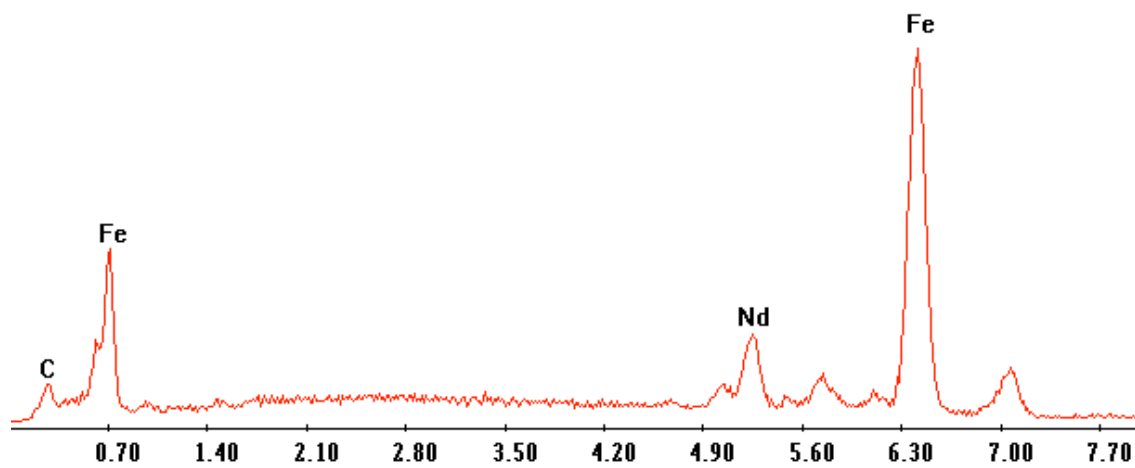
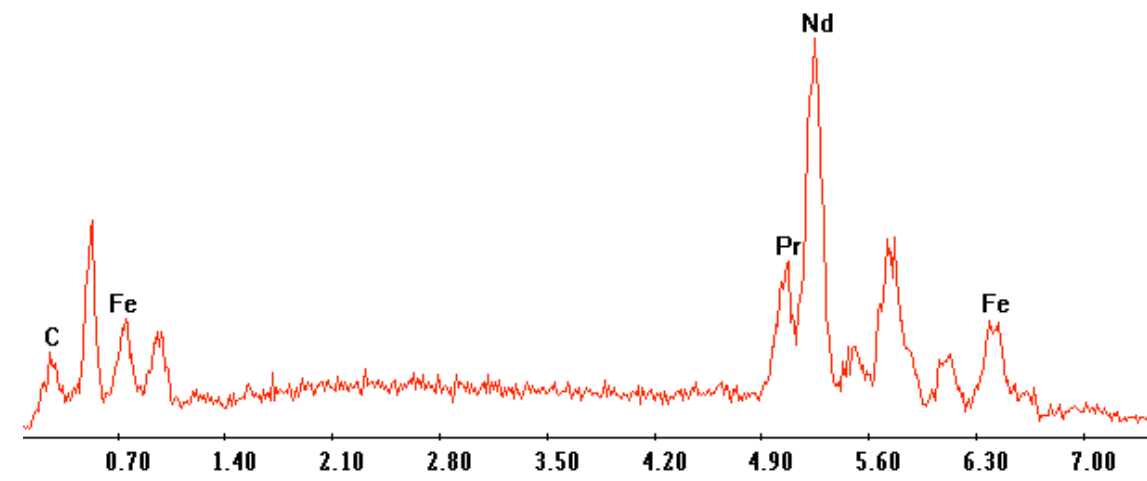


Figura 2.4: Spettri EDS della parte interna e del rivestimento del magnete

2.4 Separazione del magnete dal rivestimento

Ai fini di ottenere composti puri dalle procedure di recupero è opportuno evitare l'inquinamento con sostanze presenti nel rivestimento protettivo del magnete. Si è notato che è possibile la rimozione manuale specialmente dai magneti ad anello nei quali l'adesione al sinterizzato è prevalentemente meccanica. Questa tecnica è però permette il trattamento di quantità piuttosto esigue di materiale.

L'obiettivo dei primi test è stato quindi di separare il magnete dal suo rivestimento in modo congiunto, rapido ed applicabile a quantità consistenti di materiale.

Sono state perseguite due strade. La prima prevede di sfruttare per via elettrolitica il fenomeno della decrepitazione di idrogeno. L'idrogeno penetrando nel materiale sinterizzato che compone il magnete tende a legarsi con la matrice formando idruri. L'aumento locale di dimensioni che questo comporta provoca delle rotture nel materiale con la conseguente perdita di uniformità che tende a polverizzarsi. Questo fenomeno è già utilizzato per il recupero dei magneti ma attualmente la tecnica prevede di far fluire idrogeno gassoso ad alta pressione in una camera a tenuta con all'interno il materiale (Articolo Hydrogen decrepitation). Tale tecnica risulta efficace in quanto alla fine del trattamento è sufficiente un processo di setacciatura per separare la polvere di NdFeB dal rivestimento ma comporta dei rischi a causa dell'utilizzo di idrogeno gassoso. Eventuali fuoriuscite o perdite di gas possono risultare molto pericolose e dare facilmente luogo ad esplosioni.

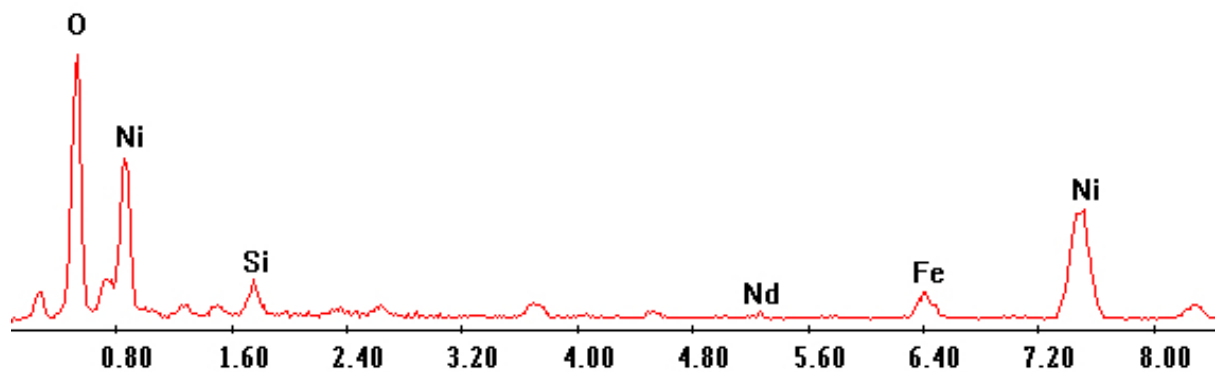
La seconda strada prevede una tecnica idrometallurgica di dissoluzione selettiva della matrice magnetica lasciando inalterato il rivestimento.

2.5 Esperimenti con cella elettrolitica

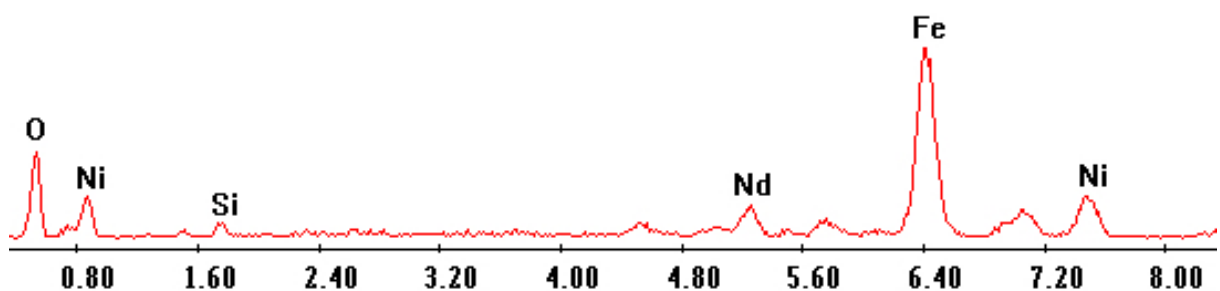
Si è iniziato con i test di decrepitazione per via elettrolitica. Al fine di far entrare in contatto il sinterizzato con la soluzione è stata rimossa, tramite smerigliatura, una porzione di rivestimento. Il magnete è quindi stato collegato con un morsetto al potenziostato e si è realizzata una cella elettrolitica in soluzione di salina. Il magnete deve essere collegato come catodo per sfruttare il fenomeno della scarica di idrogeno.

2.5.1 I test elettrolitico

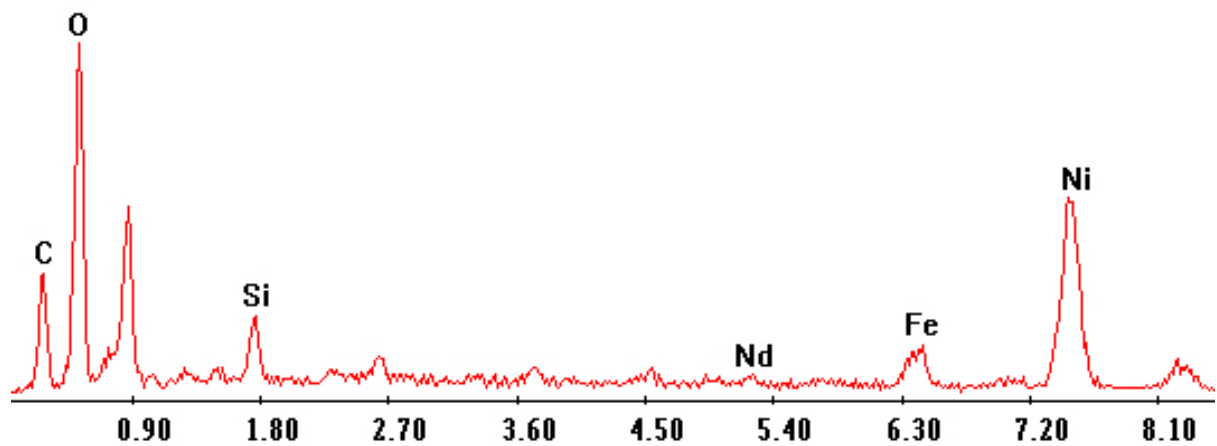
Il primo test è stato condotto in una soluzione di NaCl al 5% in peso. Il magnete è stato collegato come catodo ed immerso nella soluzione. Come anodo è stato utilizzato un elettrodo in platino. Il potenziostato è stato impostato in controllo di tensione, i valori impostati si circa 3V sono stati scelti in base all'osservazione diretta del magnete, a quella tensione infatti la formazione di idrogeno risultava più abbondante. Dopo 1 ora l'esperimento è stato interrotto. Nella soluzione è stato recuperato un precipitato che dalle analisi EDS è risultato avere una composizione non omogenea, mostrava parti più chiare ricche in ferro e parti più scure ricche in nickel come si può vedere dalla figura 2.5.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.5: a-Spettro EDS generale del precipitato raccolto con il I test elettrolitico; b- Spettro EDS di una porzione ricca in ferro; c-Spettro EDS di una porzione ricca in nickel.

L'ossidazione può essere stata favorita da un'elevata concentrazione di ossigeno in soluzione.

2.5.2 Il test elettrolitico

Il secondo test è stato svolto in una soluzione di Na_2SO_4 in concentrazione satura così da minimizzare la solubilità dell'ossigeno e ridurre il rischio di ossidazione dei precipitati. La soluzione è stata inoltre acidificata con H_2SO_4 a $\text{pH}=5$ per poter far avvenire la scarica dell'idrogeno al catodo. Come anodo è stato utilizzato un elettrodo di platino. Il potenziostato è stato impostato in controllo di corrente. Dopo aver determinato il valore della corrente di saturazione di circa -20mA si è impostato tale valore ridotto del 30% per l'intero esperimento. A -14mA si è subito notata la formazione di bolle di idrogeno sulla parte scoperta del magnete dovuta al processo catodico in condizioni di acidità. L'idrogeno entrando in contatto con la matrice sinterizzata ha innescato il fenomeno della decrepitazione provocandone il distacco di piccole porzioni. In maniera contestuale però c'è stata la precipitazione e cristallizzazione di una grande quantità di sali dalla soluzione, ciò ha reso difficile l'osservazione diretta della decrepitazione ed ha complicato la fase di separazione della polvere. Dopo 90 min si è interrotto l'esperimento e si è analizzato il precipitato.

Le analisi al SEM hanno mostrato che il precipitato consiste effettivamente in polvere di sinterizzato NdFeB e di conseguenza è avvenuta la decrepitazione. Si è continuato il test per altre 4 ore. La quantità di polvere ottenuta alla fine del test è stata poco significativa rispetto alle dimensioni del magnete.

2.5.3 III test elettrolitico

Per poter accelerare il processo, si è rimossa una maggior porzione di rivestimento dal magnete scoprendo così una superficie più ampia. La soluzione è stata modificata, la concentrazione di Na_2SO_4 è stata dimezzata portandola in condizioni di semi-saturazione con lo scopo di evitare la precipitazione di sali durante l'esperimento. Questo ha permesso di osservare che durante la decrepitazione nella fase iniziale ci fosse un distacco talvolta repentino di parti di sinterizzato accompagnato anche da una lieve emissione acustica, i piccoli pezzi staccandosi percorrevano un tragitto non solo verticale ma si spostavano molto dalla superficie del magnete grazie all'elevata energia cinetica acquistata. Con il protrarsi del test tuttavia i distacchi più energetici sono diventati più rari e si è potuta constatare la formazione di uno strato di polvere adeso alla superficie. Questo probabilmente ha portato ad un rallentamento del fenomeno limitando la diffusione dell'idrogeno verso gli strati sottostanti. Dopo circa 4 ore infatti la quantità di magnete precipitato era esigua.

Per ovviare a questo problema si è aggiunto alla cella un generatore di ultrasuoni con funzionamento intermittente di 1 secondo ogni 30. L'introduzione della punta del generatore però ha interferito con il funzionamento della cella annullando la formazione dell'idrogeno al catodo.

Come ulteriore tentativo è stato collegato come catodo un magnete recuperato da un hard disk al quale era stata rimossa gran parte del rivestimento protettivo. Questo tipo di magnete presenta un rapporto molto più elevato superficie/volume rispetto ai magneti ad anello utilizzati in precedenza. In questo caso la decrepitazione è stata più efficace e nel tempo dell'esperimento la quantità di polvere creata è stata sufficiente ad effettuare un'analisi XRD. Il materiale raccolto ha prodotto lo spettro visibile in figura 2.6 dal quale si è rivelato essere un idruro di Neodimio Ferro Boro secondo le aspettative confermando l'effettiva avvenuta della reazione. Nonostante ciò la velocità del processo è da reputarsi ancora troppo bassa per l'applicazione industriale.

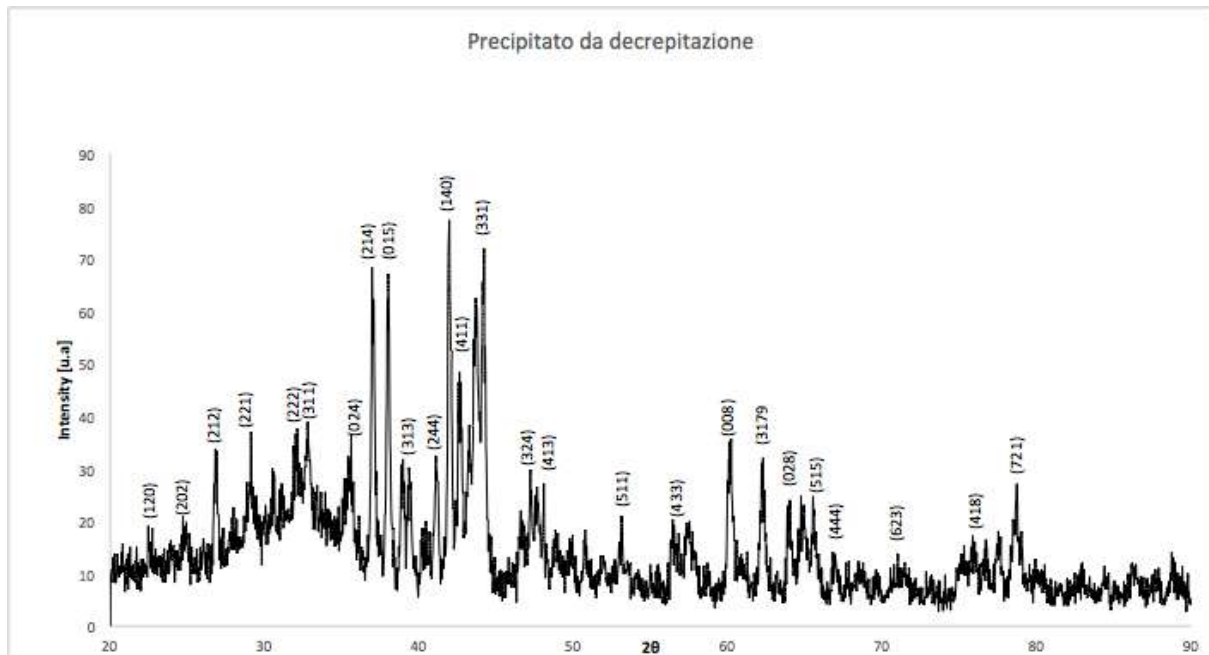


Figura 2.6: Spettro XRD del precipitato raccolto con il III test elettrolitico risultato $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{1,86}$. Idruro della lega costituente del magnete

2.5.4 IV test elettrolitico

Allo scopo di accelerare il processo di separazione del sinterizzato magnetico dal suo rivestimento si è proceduto abbassando il pH della soluzione. Si è creata una cella con soluzione 0,1N di H_2SO_4 .

A questo pH, pari ad 1, il nickel del rivestimento presenta un comportamento passivo a $E > 0,4-0,5\text{V}$ rispetto al riferimento all'idrogeno; il ferro invece, allo stesso potenziale, si corrode. Si sono svolte delle curve di polarizzazione anodica visibili in figura 2.7, al fine di ricavare la tensione da applicare.

Stabilito un valore di $-3,8\text{V}$ si è proceduto a condurre il test per 3 ore con un magnete diviso a metà. In questo lasso di tempo si è notata la formazione di bolle di idrogeno sulla superficie di sinterizzato accompagnata dalla decrepitazione e dal successivo scioglimento dei frammenti distaccati.

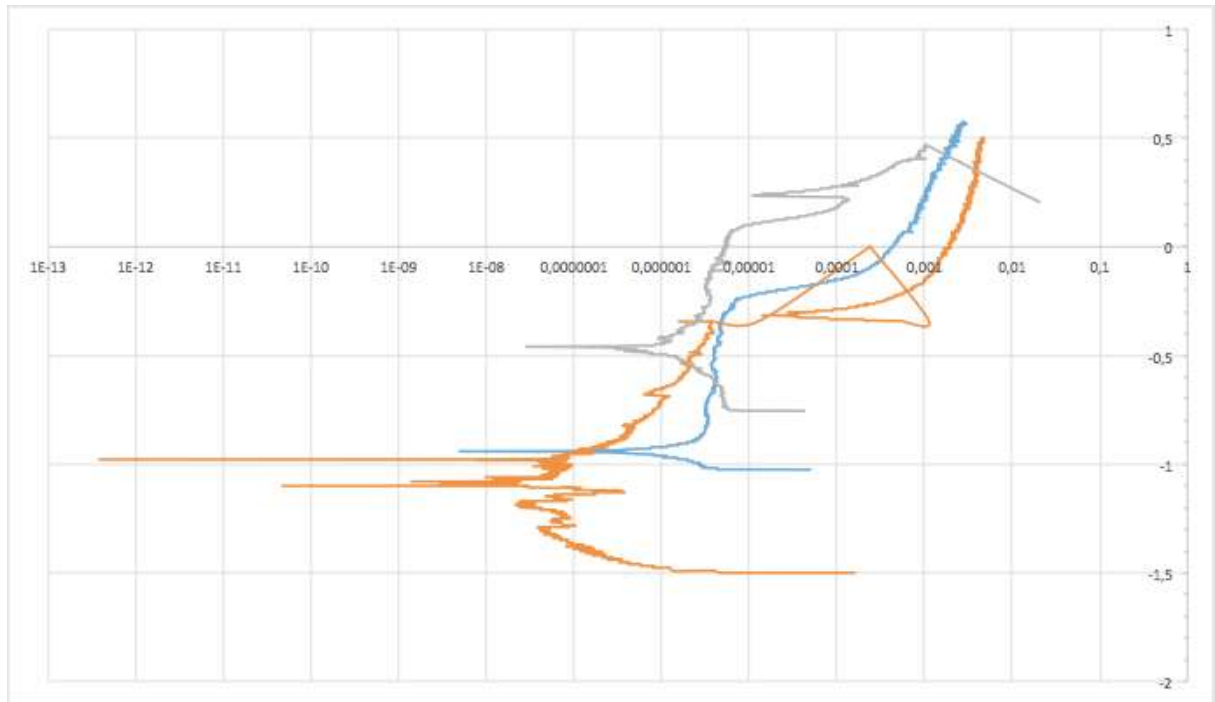


Figura 2.7: Curve di polarizzazione

In queste condizioni il potenziale di corrosione del Ferro è più attivo di quello del Nickel (-0,26 V) che si trova quindi in condizione di protezione catodica.

Il processo pur riuscendo ad incrementare la velocità rispetto ai precedenti resta bel lungi dal poter essere attuato con tempistiche sufficientemente rapide. Si ha inoltre lo svantaggio che parte della polvere viene sciolta dalla soluzione imponendo un ulteriore passaggio per il recupero.

2.6 Test idrometallurgici

La seconda tipologia di esperimenti adottati prevede l'uso di tecniche idrometallurgiche. L'obiettivo è lo scioglimento del magnete preservando il rivestimento intatto ed il recupero per lisciviazione selettiva dei sali di neodimio.

2.6.1 I Test idrometallurgico

Al fine di esporre il sinterizzato all'attacco si è diviso meccanicamente il magnete in due parti come in figura 2.8.



Figura 2.8: Immagine del magnete diviso a metà

Metà campione è stato immerso in 50 ml di una soluzione di H_2SO_4 a $pH=4$ alla quale è stato aggiunto 1 ml di H_2O_2 . Fin da subito è stata visibile la formazione di bolle di gas su tutta la superficie del magnete come si può notare in figura 2.9.

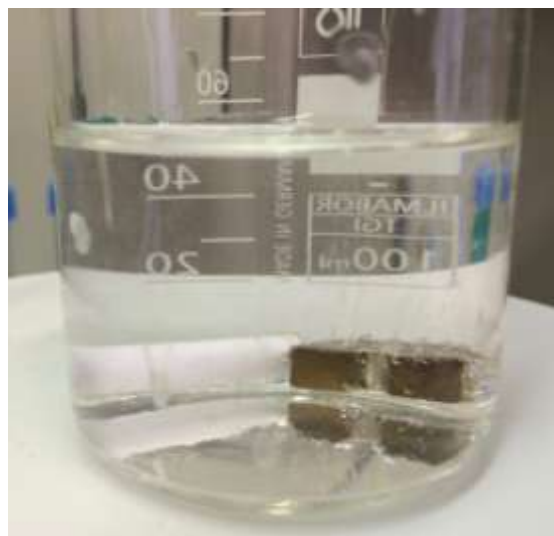
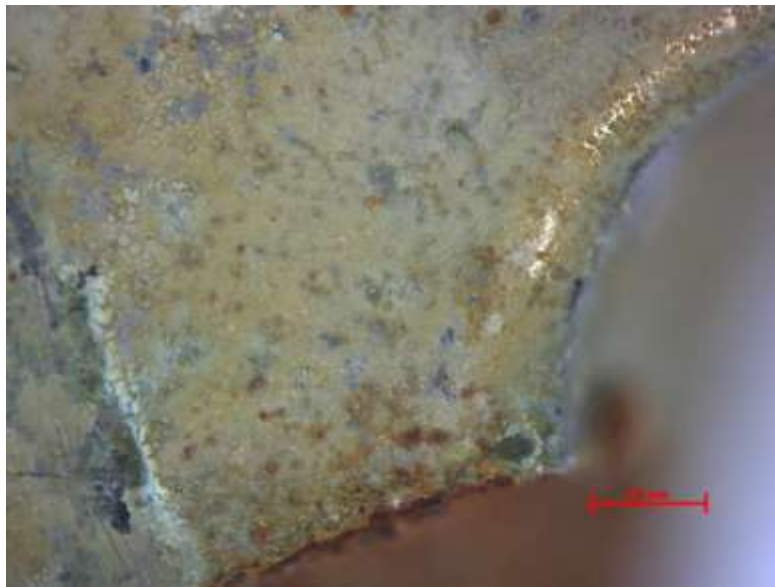


Figura 2.9: Immagine del magnete con formazione di bolle su tutta la superficie

L'attacco è stato protratto per 60 min. Il campione è stato quindi estratto dalla soluzione, lavato ed osservato allo stereomicroscopio. Come si può osservare in figura 2.10 la superficie interna del magnete a base ferrosa risulta fortemente ossidata ma non c'è stata quasi dissoluzione non si notano infatti sensibili riduzioni di volume. Anche la superficie del rivestimento risulta ossidata. La soluzione non è quindi in grado di sciogliere efficacemente il sinterizzato.



(a)



(b)

Figura 2.10: Immagini allo stereo microscopio del magnete dopo l'attacco: a-particolare della matrice; b-particolare del rivestimento

2.6.2 II Test idrometallurgico

I test successivi sono stati condotti con una soluzione di H_2SO_4 ad acidità molto più elevata. Sono stati impiegati parallelamente 30ml di una soluzione con concentrazione 1M denominata Sol I e 30 ml di una con concentrazione 2M denominata Sol II.

2.6.2.1 Dissoluzione del magnete

In ciascuna soluzione è stata immersa la metà di un magnete ad anello di circa 6g precedentemente smagnetizzato. Il magnete introdotto nella soluzione 1M è stato denominato Mag I e quello introdotto nella soluzione 2 M Mag II. In entrambi i casi le soluzioni erano mantenute in agitazione tramite ancoretta magnetica. Fin dalle prime fasi si è notata una copiosa formazione di gas ed in pochi minuti la soluzione ha acquisito un colore viola come si può notare in figura 2.11.

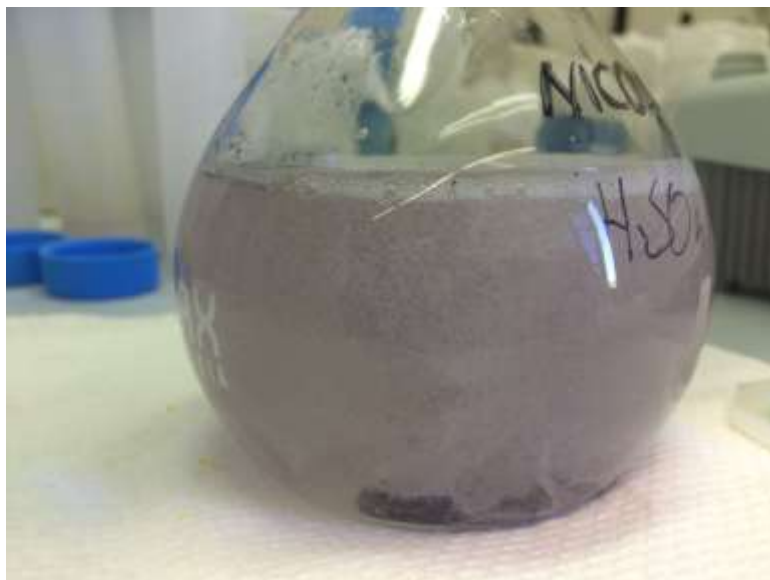


Figura 2.11: Dissoluzione del magnete in sol II

Dopo circa 2 ore gran parte del magnete in entrambe le soluzioni è risultato dissolto mentre il rivestimento non è stato ossidato. Dopo altre 2 ore è stato interrotto l'esperimento; il Mag II era completamente dissolto mentre restava qualche traccia di sinterizzato del Mag I. In entrambe le soluzioni era ancora presente il rivestimento quasi inalterato. Il pH delle due soluzioni è stato poi portato nuovamente a 0 con H_2SO_4 .

2.6.2.2 Lisciviazione selettiva

La fase seguente dell'esperimento prevede la lisciviazione selettiva dei sali di neodimio. Si è quindi utilizzata una soluzione di NaOH con concentrazione 1/10 satura che è stata aggiunta goccia a goccia nelle soluzioni Sol I e Sol II. Sotto il controllo del pH-metro si è innalzato il pH fino al valore di 1,5 posto come limite per evitare la precipitazione contestuale di sali di ferro.

Al contatto dell'idrossido con la soluzione, la forte variazione di pH locale portava alla formazione di un composto scuro che si dissolveva in pochi istanti nella soluzione. Al raggiungimento del livello limite di acidità la soluzione è di colore viola ma la presenza di molto sale precipitato la fa apparire lattiginosa come si vede in figura 2.12.



(a)



(b)

Figura 2.12: Sali di neodimio precipitati nella soluzione: a-Si nota il pH-metro cje indica il valore 1,5; b-Sali che tendono a depositarsi sul fondo

Il recupero del sale è fatto tramite centrifugazione, separazione della soluzione e successivo lavaggio in alcol del sale idrosolubile mostrati in Figura 2.13.



Figura 2.13: Sali di neodimio dopo separazione e centrifugazione

Dopo questi passaggi i sali sono stati essiccati ed analizzati al SEM con sonda EDS e con l'XRD, i grafici risultanti sono raffigurati in figura 2.14.

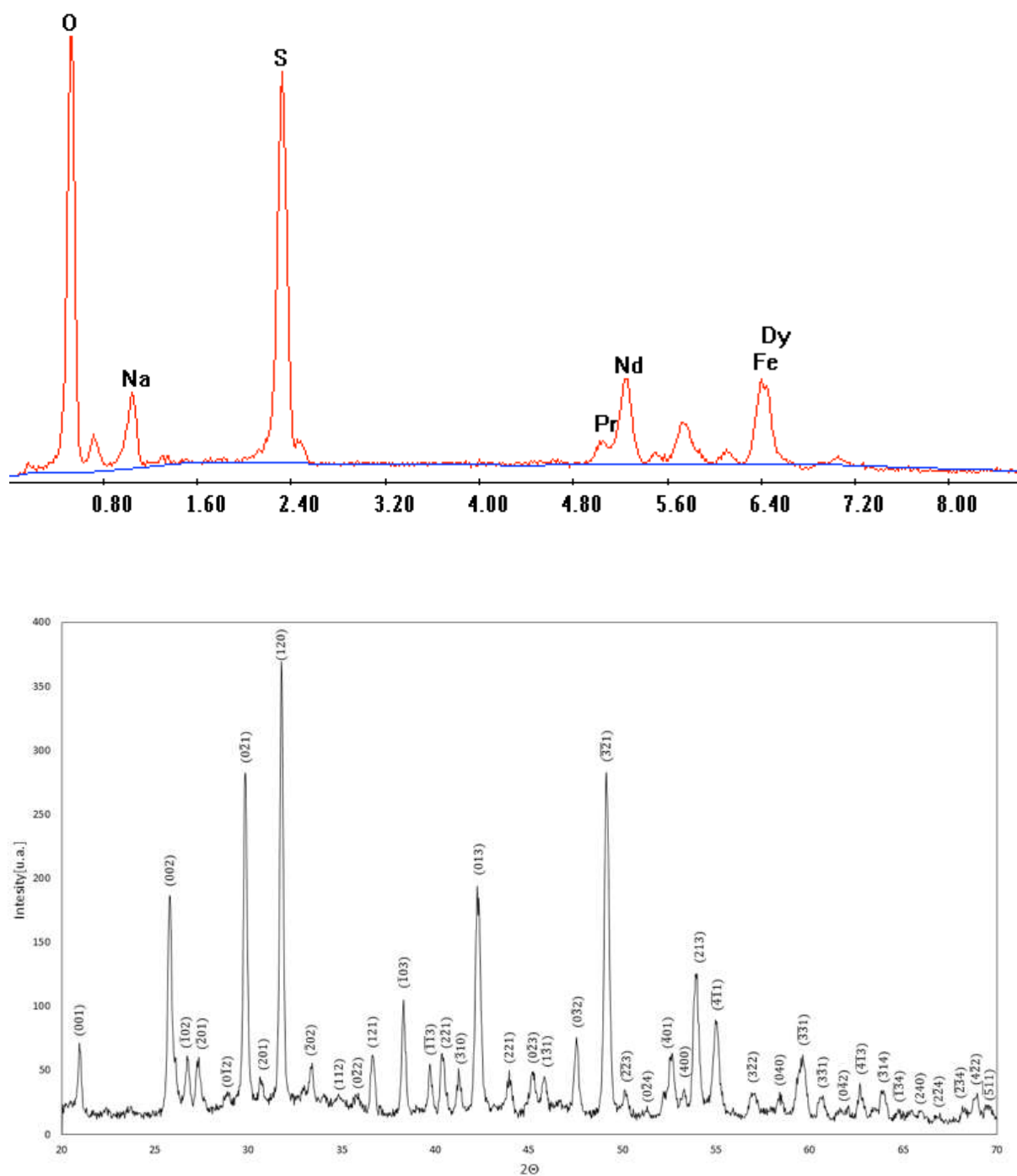
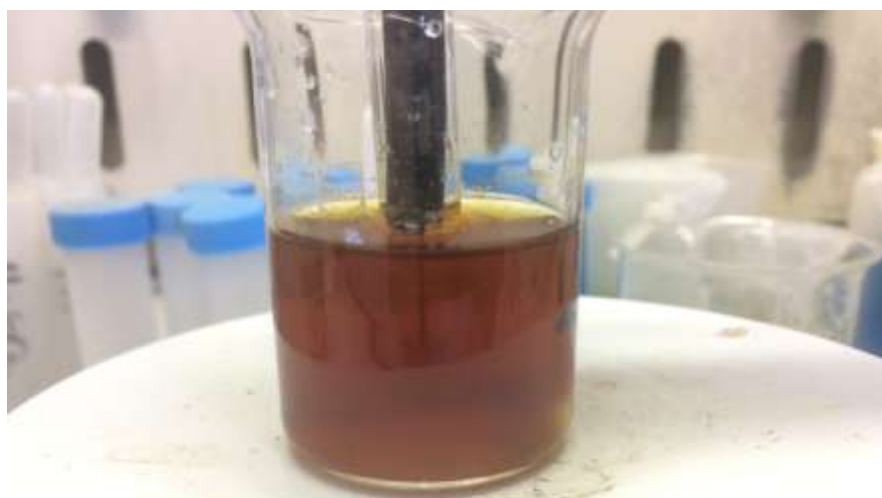


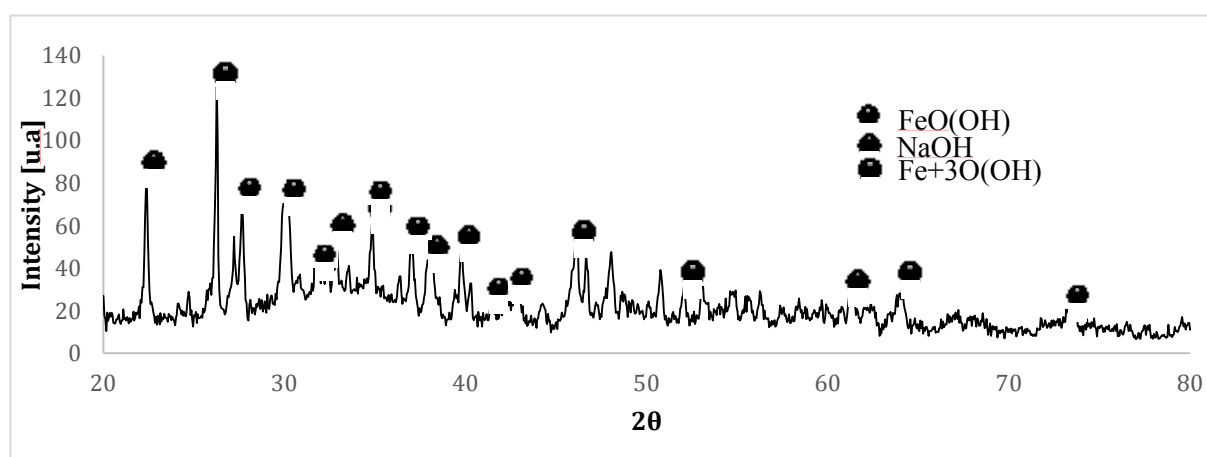
Figura 2.14: Spettro EDS ed XRD dei sali di neodimio $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.6.2.3 Separazione idrossido di Ferro

Dopo aver separato il precipitato dalla soluzione questa appare di colore rossiccio, proseguendo l'innalzamento del pH si ha avuto la precipitazione di una sostanza gelatinosa di color marrone composta da un minerale ferroso chiamato Goethite. In figura 2.15 si vede una immagine della soluzione e lo spettro XRD del precipitato raccolto.



(a)



(b)

Figura 2.15: Precipitazione della Goethite in soluzione

Si è quindi separato il precipitato mediante centrifugazione, lo si è lavato due volte con acqua deionizzata e conservato per il recupero del ferro al suo interno.

2.6.3 Utilizzo dei sali recuperati

I sali di Neodimio hanno proprietà di inibitori di corrosione. Così come sono stati recuperati trovano utilizzo in campo di protezione. L'impiego in tecniche come il PEO permette di ottenere l'incremento dei valori di resistenza a corrosione che arrivano ad un ordine di grandezza.

2.6.4 Tecnica per l'aumento della purezza del sale

Così come è stato visto dalle analisi EDS i sali di Neodimio recuperati con il procedimento illustrato mostrano delle impurezze di ferro.

Per ridurre tali impurezze si è studiato un modo alternativo di separazione delle sostanze in soluzione. La nuova tecnica prevede un elevato innalzamento iniziale del pH volto alla precipitazione della maggior parte del ferro disciolto in soluzione per passare poi, previa ri-acidificazione, alla lisciviazione dei sali di neodimio.

Dopo aver ripetuto la procedura di scioglimento di un magnete di circa 6g in 60 ml di soluzione di H_2SO_4 2M con un rapporto di 10ml/g, si è separata in due parti uguali da 30 ml ciascuna. La prima, denominata Sol 0 è stata usata come confronto ed è stata trattata con NaOH secondo la procedura descritta precedentemente. Sono stati separati i sali di neodimio e la loro analisi sono state messe a paragone con i risultati ottenuti con il nuovo metodo in esame.

L'altra frazione di soluzione è stata trattata con NH_3 , il pH è stato innalzato sotto il controllo del pH-metro a 4,5. A tale valore è avvenuta la precipitazione di idrossidi di ferro in forma gelatinosa i quali sono stati separati mediante centrifugazione, lavati due volte con acqua deionizzata, essiccati ed analizzati, in figura 2.16 è possibile notare un dettaglio di un immagine raccolta con il SEM.

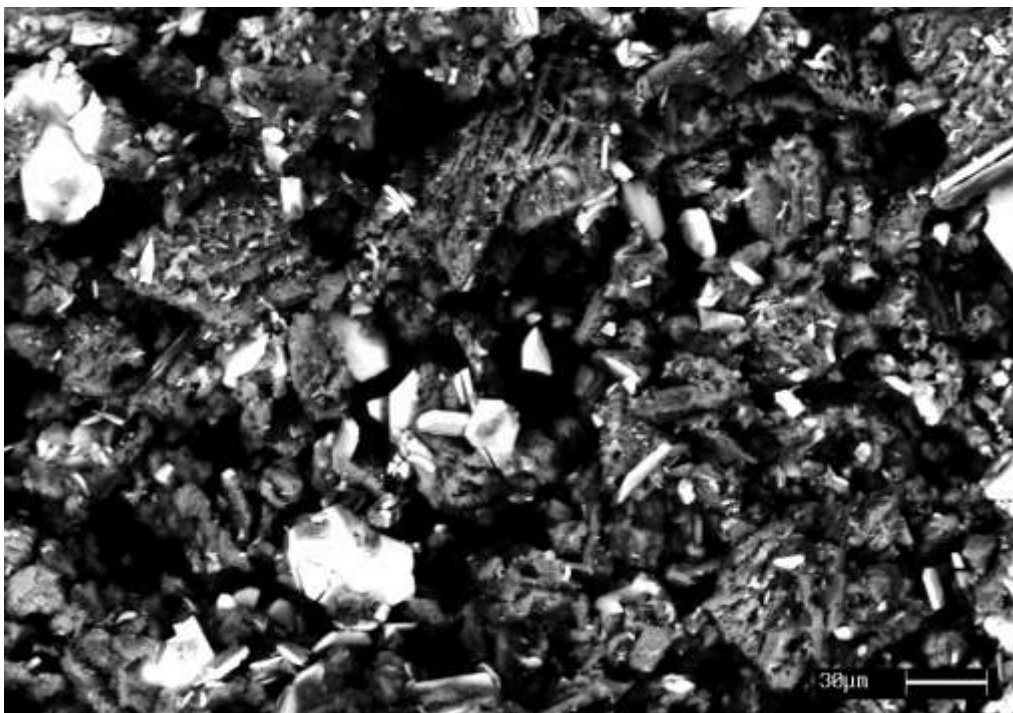


Figura 2.16: Immagine al SEM dell'idrossido di ferro raccolto dopo l'aggiunta di NH_3

La soluzione recuperata è stata nuovamente separata in due porzioni uguali denominate Sol I e Sol II.

A Sol I dopo essere stata riacidificata fino a pH 0 con H_2SO_4 , è stata aggiunta una soluzione 1/10 satura di NaOH fino a raggiungere pH 1,5. A tale valore si ha avuto la precipitazione dei sali di neodimio che sono stati separati lavati ed analizzati.

A Sol II è stata invece aggiunta NH_3 , fino al raggiungimento di pH 7. Si ha avuto la precipitazione ulteriore di goethite che è stata separata, lavata ed analizzata. Si è quindi proceduto a riacidificare la soluzione con H_2SO_4 fino a pH 0 ed è stata quindi ripetuta la procedura con NaOH fino a pH 1,5 per la precipitazione dei sali di neodimio. In figura 2.17 si possono notare i confronti fra i sali ottenuti con le tre soluzioni.

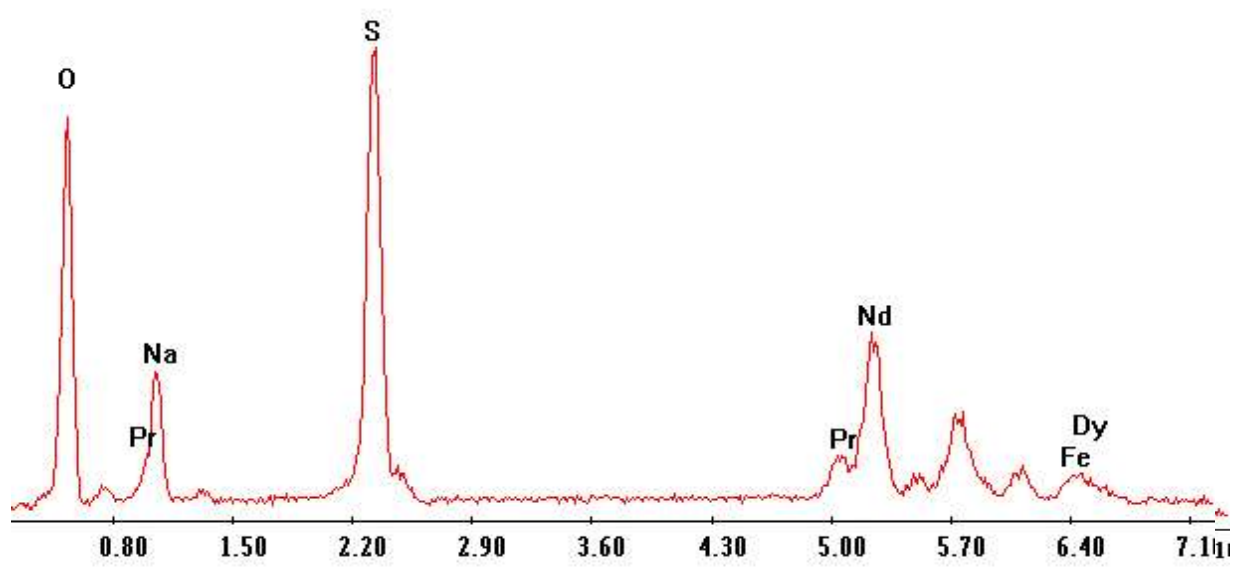
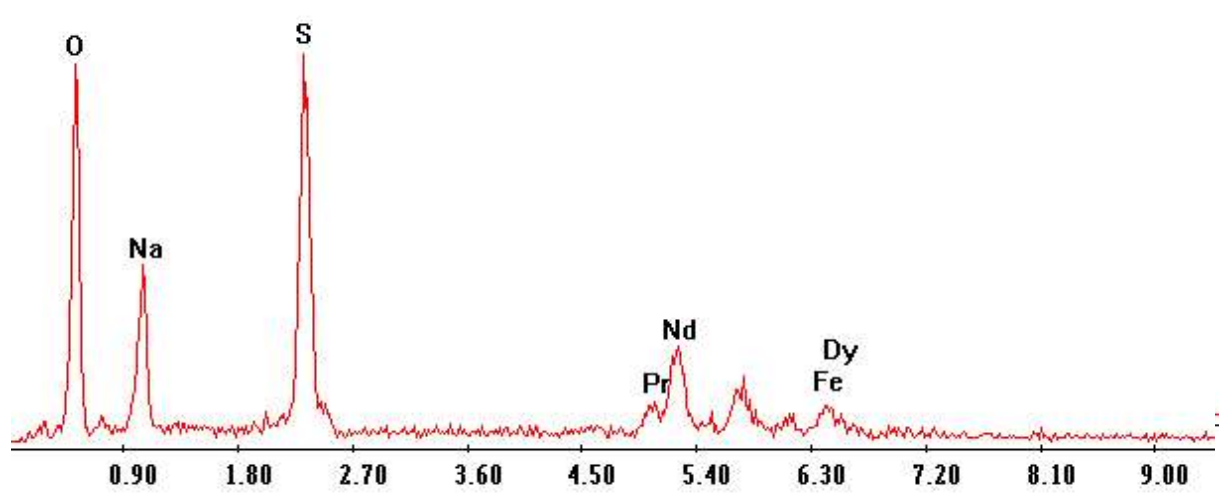
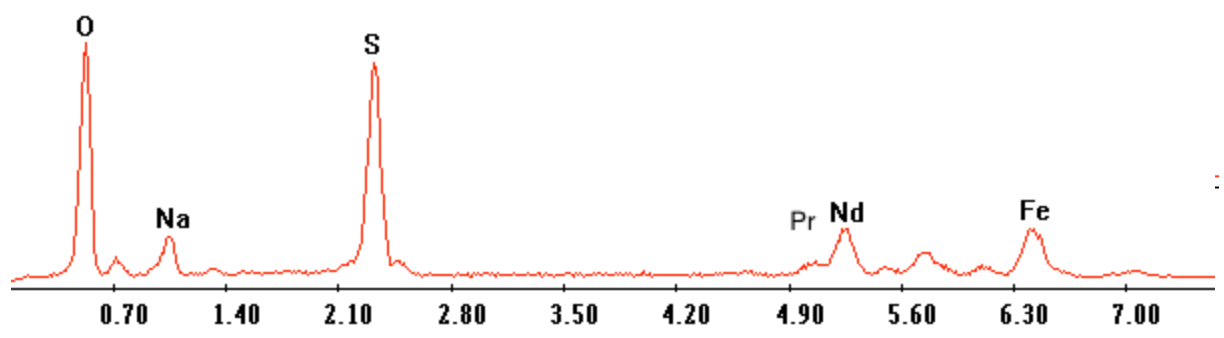


Figura 2.17: Spettri EDS dall'alto: Sale da Sol 0 ; Sale da Sol I ; Sale da Sol II

In figura 2.18 è riportata una foto ottenuta con il SEM del precipitato ferroso ricavato dalla Sol II. Si può notare un cristallo di neodimio visibile in colore più chiaro nella parte in basso a destra dell'immagine.

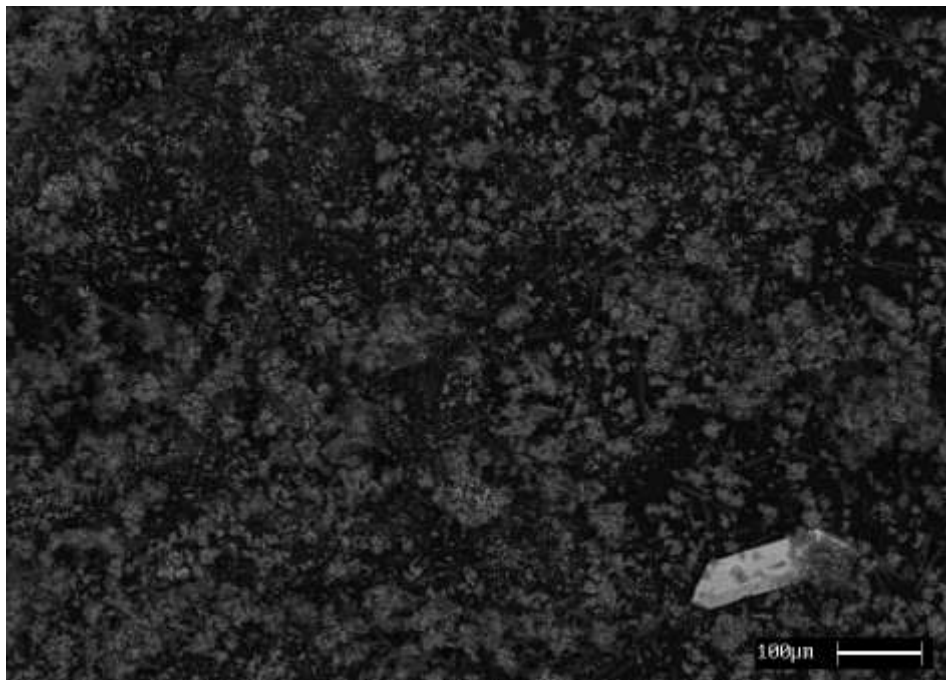


Figura 2.18: Immagine al SEM del precipitato di ferro ricavato da Sol II

In tabella 2.1 sono riportate le composizioni dei 3 sali ricavati.

Sol 0	O	Na	S	Pr	Nd	Fe	Dy
%Wt	48,46	7,64	14,72	4,09	14,59	8,12	2,38

Sol I	O	Na	S	Pr	Nd	Fe	Dy
%Wt	43,77	14,46	15,68	4,58	15,57	2,20	3,73

Sol II	O	Na	S	Pr	Nd	Fe	Dy
%Wt	39,44	10,72	15,78	6,22	22,49	1,74	3,61

Tabella 2.1: Confronto delle composizioni dei sali

Le 3 soluzioni sono state quindi diluite ed analizzate all'ICP riportati in tabella 2.2.

ICP _[ppm]	Fe	Na	Ni
Sol (diluita 2500 volte)	1,978	<4,379	<0,0701
Sol I	17,90	12,37	<0,0701
Sol II	15,84	4,780	<0,0701

Tabella 2.2: Confronto analisi ICP sulle 3 soluzioni

2.7 Risultati

I risultati mostrano una notevole riduzione del tenore di ferro nei sali recuperati con la tecnica sperimentata. Le analisi mostrano che il contenuto di ferro in peso passa da valori attorno all'8% a meno del 2%. L'innalzamento del pH ed il recupero del ferro prima della lisciviazione del neodimio consente di ottenere quindi sali più puri e semplifica il processo poiché lo rende meno sensibile a variazioni di pH. Lo sfioramento del valore di pH=1,5 non comporta più il forte inquinamento che avveniva con la tecnica precedente.

Capitolo 3

Nanoparticelle di Ferro

3.1 La sintesi di nanoparticelle di Ferro

Come hanno mostrato le analisi ICP, le soluzioni utilizzate per il recupero del neodimio, specialmente quelle ottenute con il metodo tradizionale, sono ancora ricche di altri elementi come ad esempio il ferro. Con l'obiettivo di recuperare tale elemento si è quindi sperimentata la sintesi di nanoparticelle di ferro. Attualmente si è visto che la sintesi di tali particelle è possibile a partire da soluzioni con ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} in acido cloridrico con l'utilizzo di NaBH_4 come agente riducente. Nell'ottica di sfruttare un processo con impatto ambientale meno elevato si è sperimentato l'utilizzo di un agente riducente, l'eugenolo, di origine naturale che è possibile ricavare da varie specie vegetali tra le quali i chiodi di garofano (*Syzygium aromaticum* o *Eugenia caryophyllata*) [10]. In figura 3.1 si possono notare le fasi principali della sintesi delle nanoparticelle.

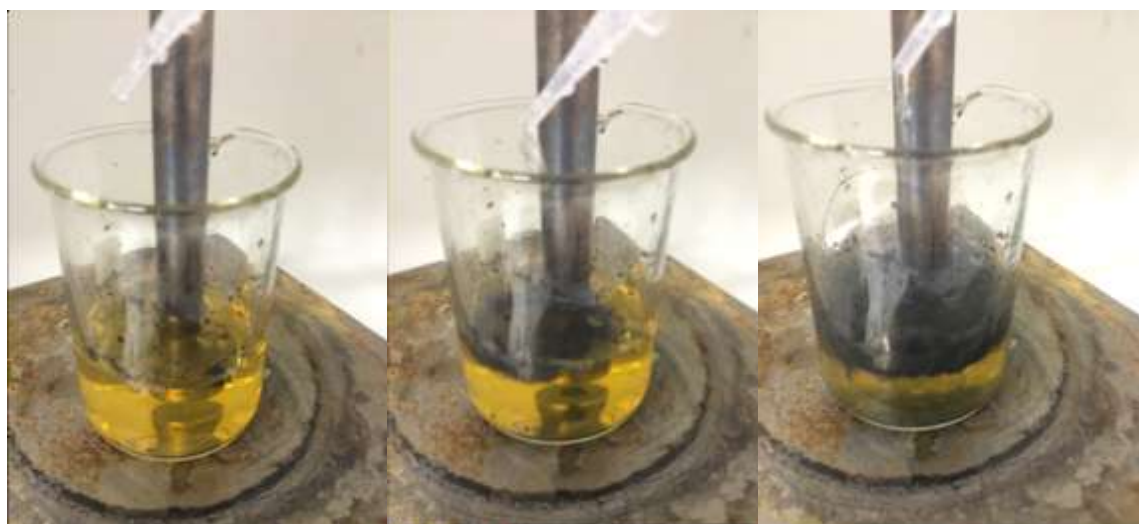


Figura 3.1: Il riducente reagisce con la soluzione dando la sintesi delle nanoparticelle

3.2 La sintesi con Boroidruro di Sodio

Come prima cosa si è replicato l'uso dell' NaBH_4 per la sintesi di nanoparticelle a partire dalla goethite recuperata dal recupero dei magneti. Dopo aver sciolto in HCl 0,5M una piccola quantità di goethite si è proceduto all'aggiunta goccia a goccia di una soluzione creata con 0,5g di NaBH_4 ogni 10ml di acqua deionizzata. L'intero processo è stato eseguito con l'ausilio di un generatore di ultrasuoni per ostacolare la tendenza ad aggregarsi delle particelle.

Già dal primo contatto del riducente con la soluzione si è notata la variazione di colore da giallo paglierino a nero. Proseguendo con l'operazione si è creato un gran numero di aggregati di colore scuro che tendevano a precipitare. Il campione è stato quindi centrifugato, il materiale separato e lavato in alcol isopropilico per ridurre il rischio di ossidazione delle nanoparticelle.

3.3 La sintesi con Eugenolo

Per l'estrazione dell'eugenolo sono stati pesati 2g di chiodi di garofano secchi che sono stati successivamente sbriciolati con il pestello. Il trattamento riportato in letteratura [9] prevede l'infusione in acqua deionizzata a $70^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$ per 3 min ed il filtraggio del composto. È importante non superare tale valore di temperatura per non arrivare a degradare il riducente organico. La soluzione così ottenuta è da utilizzare in breve tempo.

Dopo aver replicato la soluzione in HCl 0,5M con goethite, si è proceduto alla sintesi delle nanoparticelle. Con l'ausilio del generatore di ultrasuoni si è aggiunto l'eugenolo goccia a goccia nel becker. Si è subito notato il cambiamento di colore della soluzione che da giallo paglierino è passato ad un verde molto scuro tendente al nero. I precipitati in questo caso hanno mostrato una minore tendenza ad aggregarsi. Dopo la fase di centrifuga la soluzione restava di colore scuro.

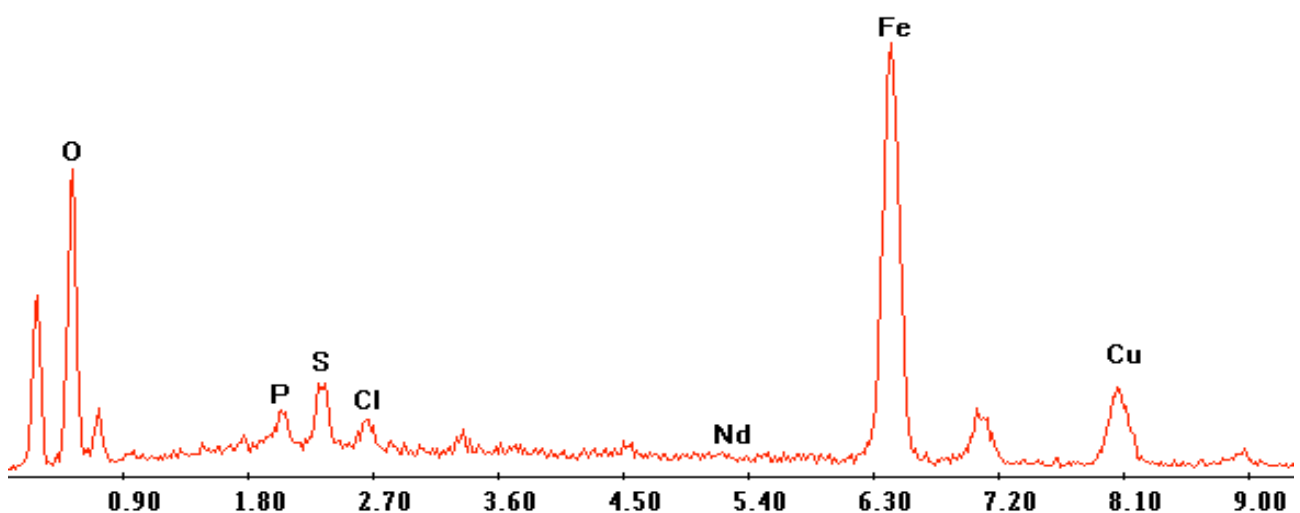
3.4 Caratterizzazione delle nanoparticelle

Le dimensioni ridottissime delle nanoparticelle comportano rapporti superficie/volume molto elevati. L'elevata quantità superficie, che è una zona fisicamente e chimicamente diversa rispetto al bulk, fa sì che il materiale mostri proprietà significativamente differenti rispetto a quello massivo. La caratterizzazione dunque, a causa della elevata reattività dei campioni, risulta notevolmente complicata dal punto di vista pratico. Nel caso in esame è stato necessario ridurre al minimo il contatto delle particelle con l'ossigeno.

3.4.1 Da sintesi con NaBH_4

Per prima cosa si è analizzato all'EDS un campione preparato con le nanoparticelle sintetizzate con boroidruro di sodio. Lo spettro, visibile in figura 3.2, mostra la presenza di ferro e ossigeno, è quindi probabile che il campione si sia ossidato durante la fase di preparazione.

Figura 3.2: Spettro EDS delle nanoparticelle prodotte con NaBH_4



L'analisi condotta per diffrazione dei raggi X ha mostrato, come si nota in figura 3.3, la presenza di ossidi di ferro.

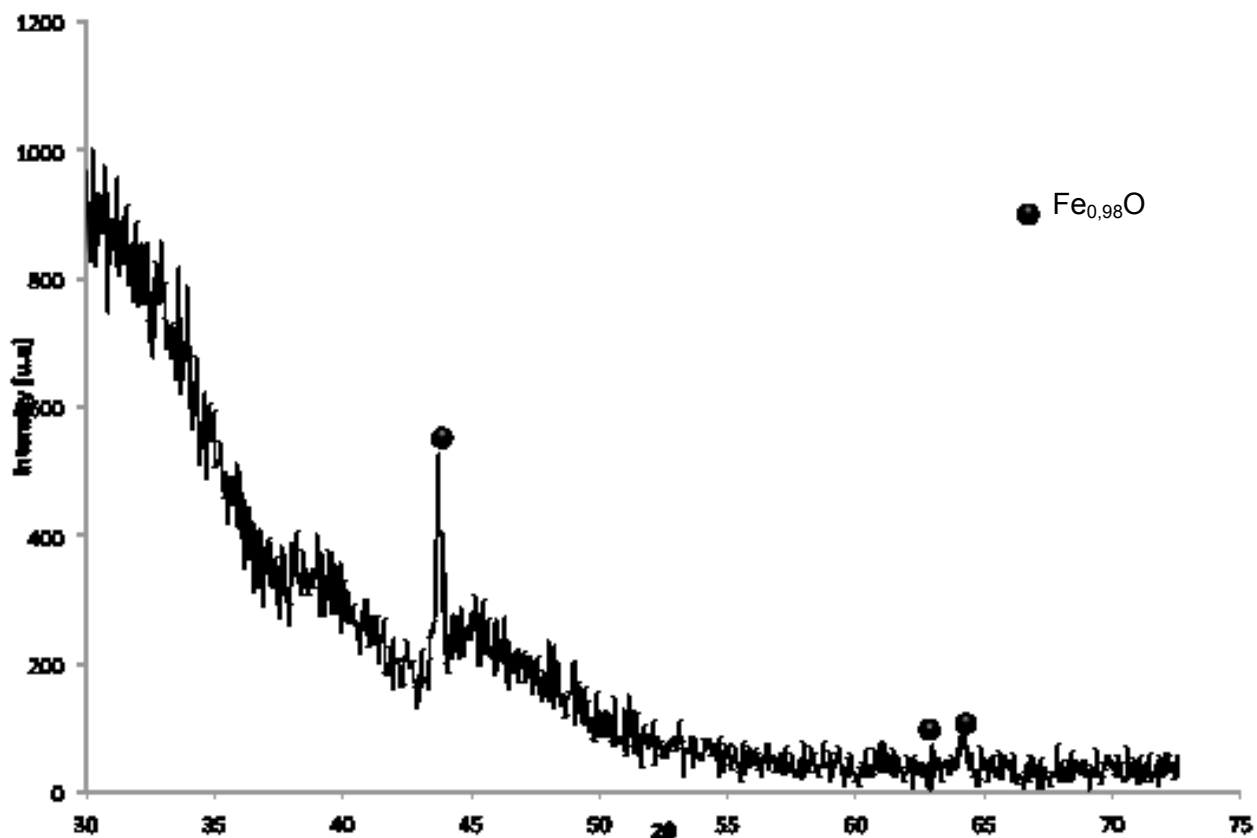


Figura 3.3: Spettro XRD delle nanoparticelle prodotte dalla sintesi con NaBH_4

È stato inoltre osservato il campione al TEM, si è quindi notata la presenza di particelle di circa 50nm come si può osservare dalla figura 3.4.

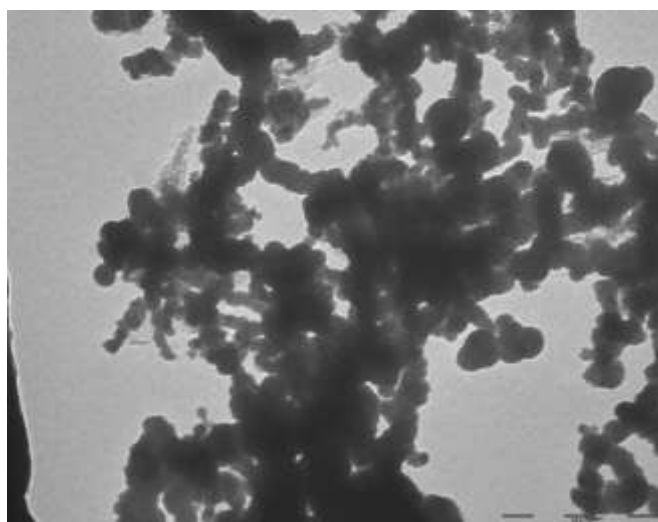
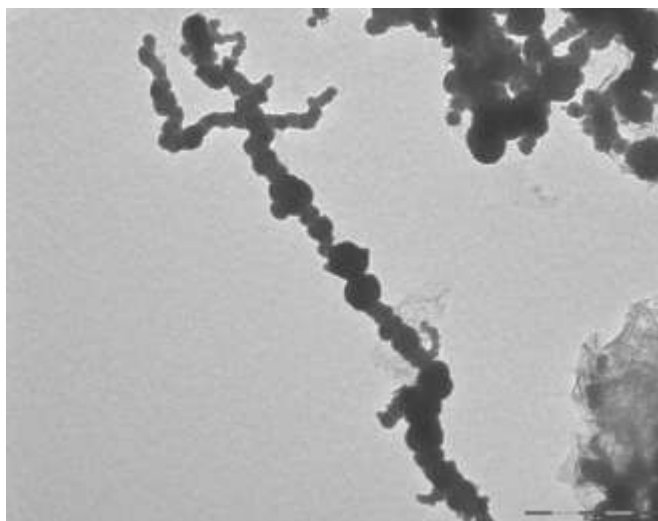


Figura 3.4: Immagini al TEM delle nanoparticelle prodotte con NaBH

3.4.2 Da sintesi con Eugenolo

La caratterizzazione delle particelle sintetizzate con l'eugenolo è stata condotta per prima cosa con analisi UV. Da questa si è riscontrato, grazie ai picchi visibili a 216nm e 268 nm in figura 3.5, l'effettiva presenza di nanoparticelle di ferro.

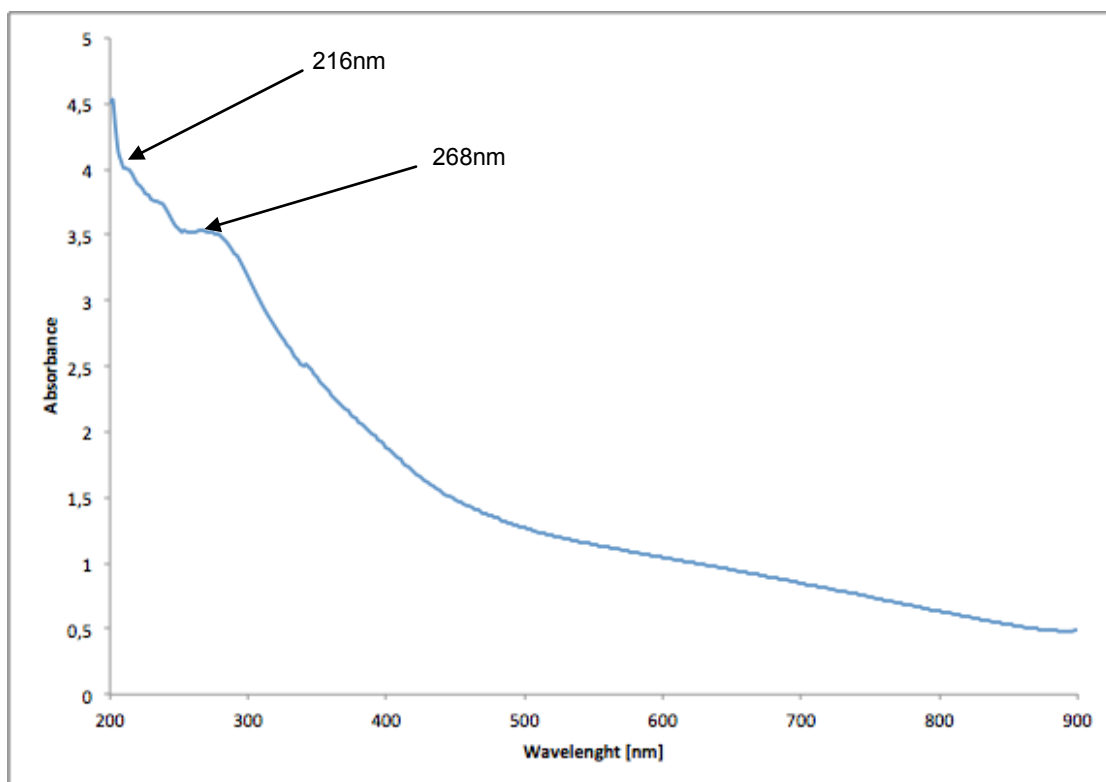
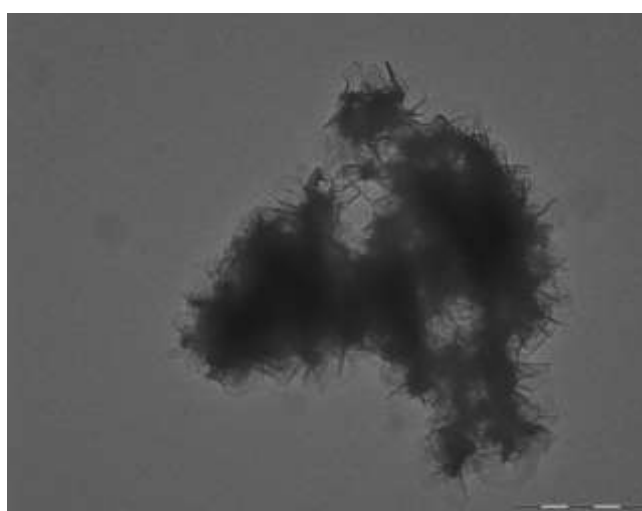
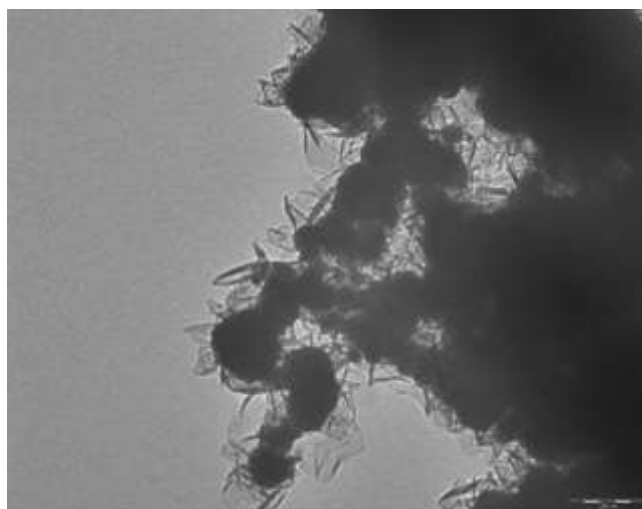


Figura 3.5: Spettro UV delle nanoparticelle prodotte con eugenolo

L'analisi al TEM mostra la presenza di particelle immerse in una ragnatela di sostanza probabilmente organica come si può vedere in figura 3.6.



(a)



(b)

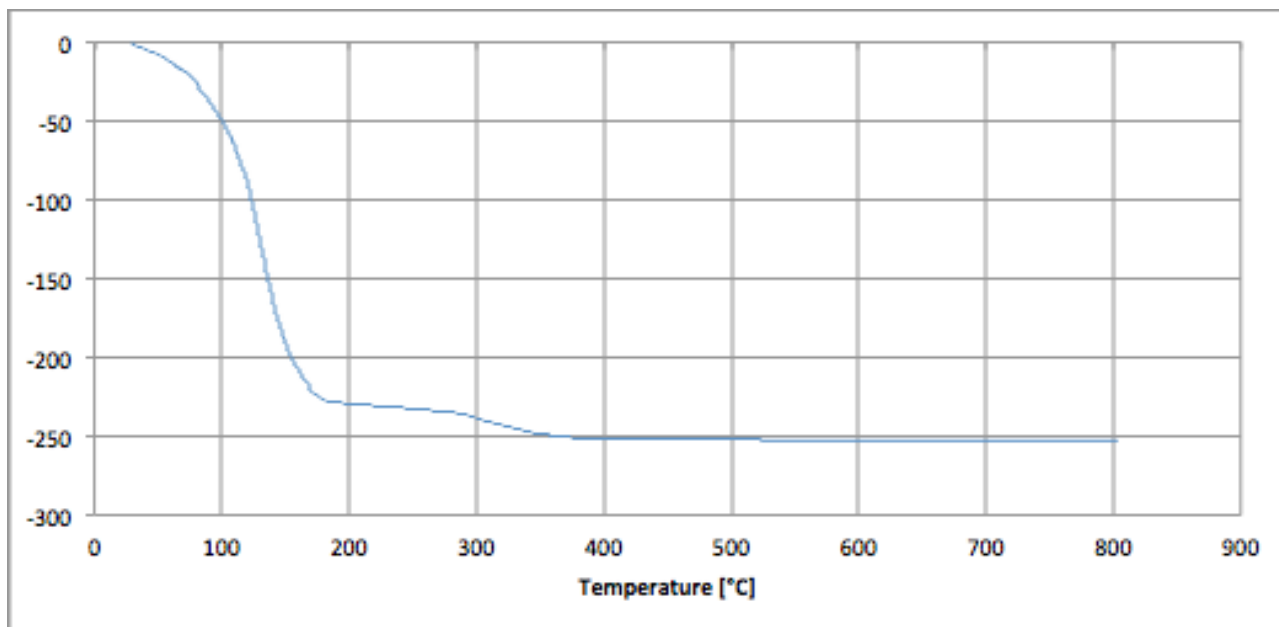
Figura 3.6: Immagini al TEM delle nanoparticelle prodotte con eugenolo

Si è allora eseguita una prova DSC con l'obiettivo di vedere un eventuale picco endotermico di ossidazione, questo potrebbe portare la conferma della presenza di particelle di ferro metallico.

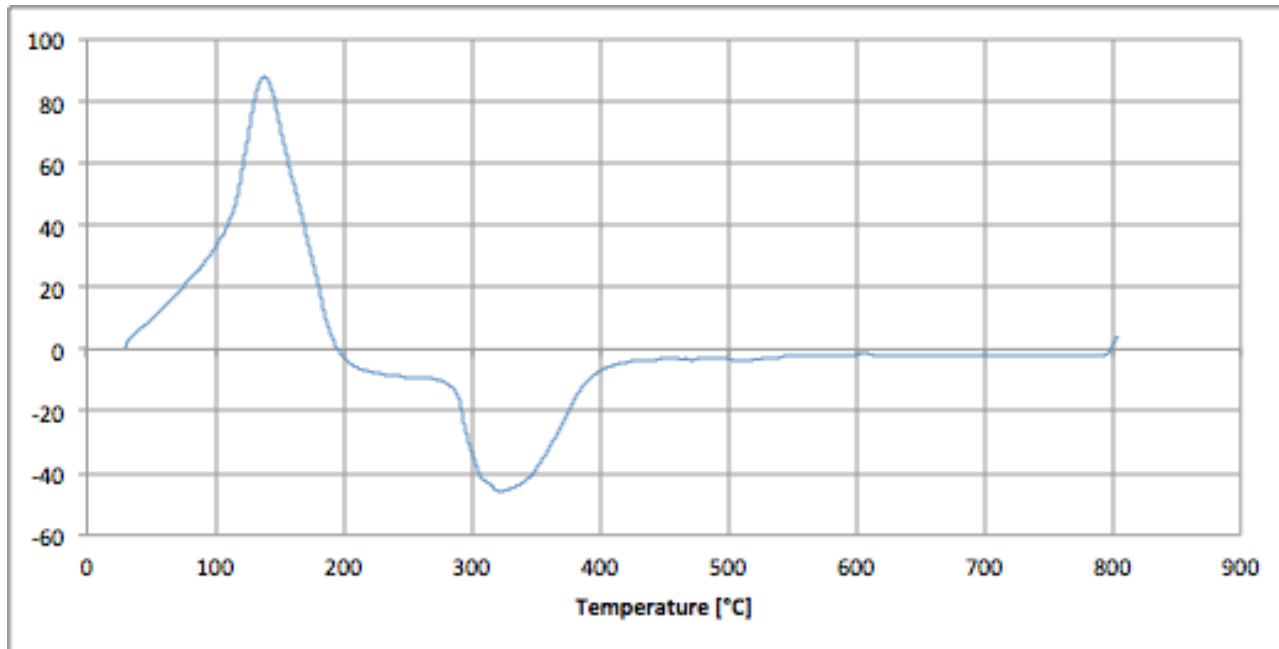
Il primo test è stato effettuato con nanoparticelle sintetizzate con eugenolo centrifugate per 8 min a 4000 rpm. Queste sono state separate dalla soluzione, lavate due volte in alcol isopropilico e riposte in un essiccatore sotto vuoto. Il campione è stato poi inserito con una piccola parte di solvente in un crogiolo di allumina. L'alcol isopropilico ancora presente nel campione è stato utilizzato con la funzione di preservare le particelle dall'ossidazione accidentale prima della prova.

La DSC è stata condotta da temperatura ambiente ad 800°C mantenuti per 1 ora in aria con un riscaldamento di $5^{\circ}/\text{min}$. Come si può notare dal grafico in figura 3.7, durante la prima parte della prova c'è stata l'evaporazione del propanolo rimasto nel campione che ha comportato il vistoso picco endotermico iniziale. A circa 300°C si nota un picco esotermico più lieve probabilmente dovuto alla combustione residui organici rimasti dalla soluzione di eugenolo. Non si notano altri picchi significativi o aumenti di massa che dovrebbero avvenire in

corrispondenza di una ossidazione. Il peso finale del campione risulta di circa 10 mg, questo a causa della eccessiva quantità di solvente rimasto al momento della preparazione del crogiolo.



(a)



(b)

Figura 3.7: a-Grafico DTA delle particelle prodotte con l'eugenolo; b- Grafico TGA delle particelle prodotte con l'eugenolo

Le ragioni di un mancato riscontro di ossidazione possono essere imputate ad alcuni fattori. Il più probabile è che, data l'elevata reattività delle nanoparticelle, durante l'essiccazione in vuoto non spinto sia avvenuto il contatto con ossigeno che ha ossidato il campione. Un'altra possibilità è che il residuo di massa troppo ridotta non fosse sufficiente a creare un pico apprezzabile, infine l'altra possibilità è che l'eventuale ossidazione potrebbe essere avvenuta a temperature relativamente basse e di conseguenza non è stato possibile osservarla a causa del picco di evaporazione del solvente.

3.4.3 Analisi al Malvern

Per la determinazione della dimensione delle particelle è stata eseguita un'analisi con la tecnica di diffrazione laser. In figura 3.8 è visibile il grafico con i risultati. Si può notare come le particelle sintetizzate con l'eugenole mostrino dimensioni dell'ordine delle centinaia di nanometri. Le particelle sintetizzate con il sodio boroidruro invece risultano molto più grandi. Questo è probabilmente dovuto al fatto che la dispersione in soluzione non era ottimale e la lettura del macchinario è stata falsata. Le immagini al TEM infatti avevano fornito dimensioni di circa 100-200 nm.

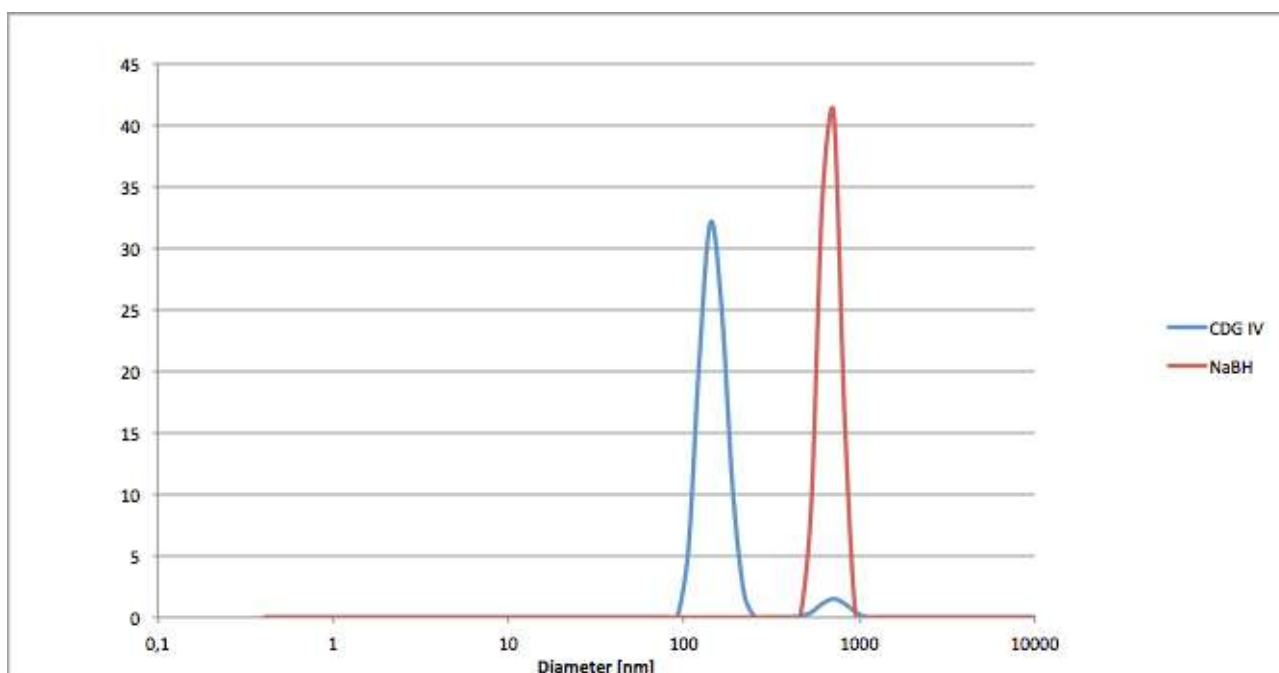
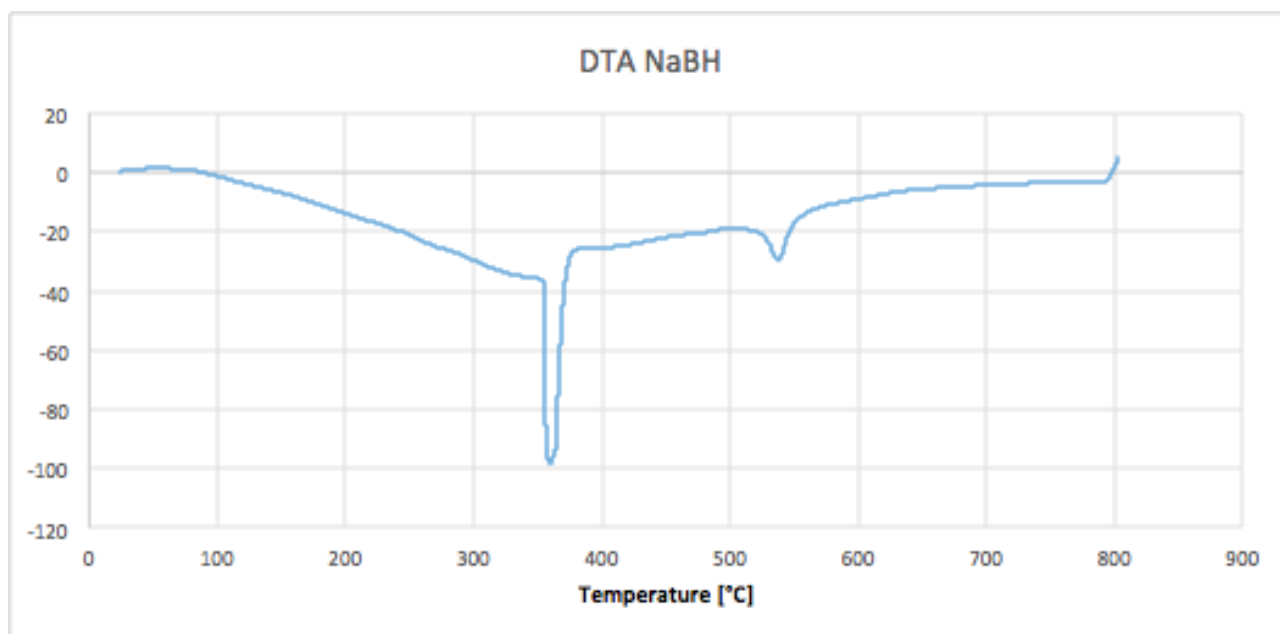


Figura 3.8: Grafico dell'analisi per diffrazione laser condotta sulle particelle da sintesi con entrambi i riducenti

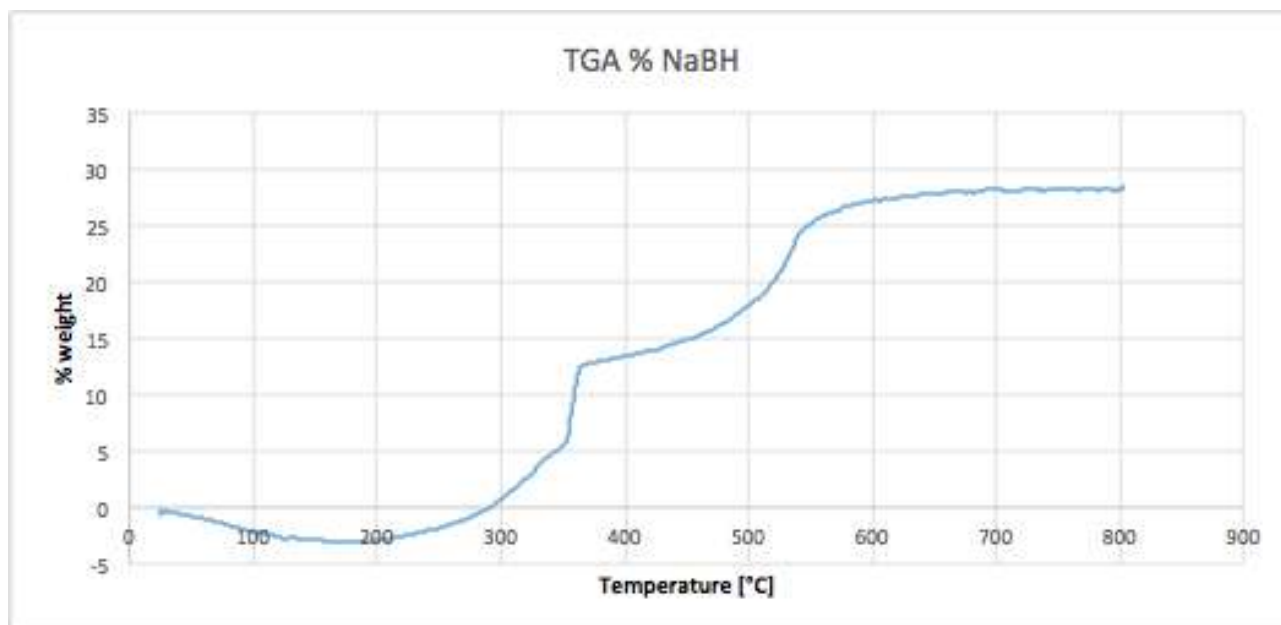
3.4.4 Con essiccazione in *Glove Box*

Per ridurre al minimo il rischio di ossidazione si è allora modificata la modalità di preparazione del campione nel crogiolo. Sono state sintetizzate nuovamente delle nanoparticelle replicando le procedure con l'eugenolo e il boroidruro di sodio. Dopo essere state separate e lavate due volte con alcol isopropilico sono state introdotte in una *love box* con atmosfera di argon per poter essere essiccate in assenza di ossigeno. Durante l'evaporazione del propanolo è stato necessario un frequente ricambio dell'ambiente interno per evitare la saturazione del solvente ed il relativo rallentamento e blocco del processo di essiccazione. Una volta terminato il processo, le nanoparticelle completamente essiccate sono state introdotte nei crogioli direttamente nella *glove box* e questi sigillati in contenitori ermetici che hanno permesso il trasporto del campione in atmosfera di argon al macchinario per l'analisi DSC.

Le particelle create con il boroidruro di sodio mostrano nel grafico, visibile in figura 3.9, due picchi esotermici con un relativo aumento di peso, ciò indica che è avvenuto un fenomeno di ossidazione.



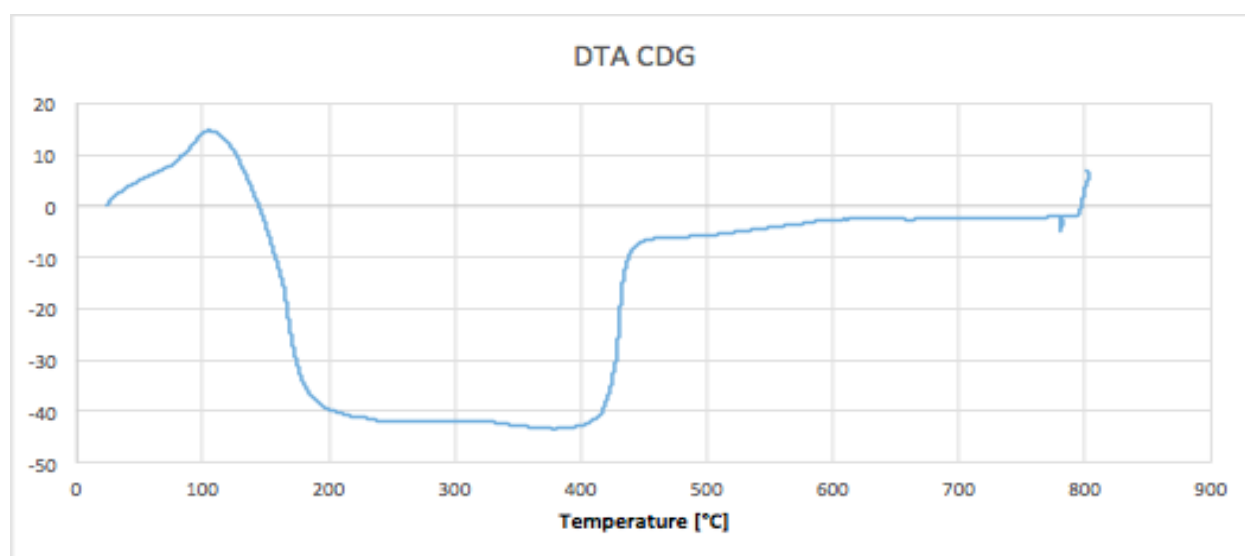
(a)



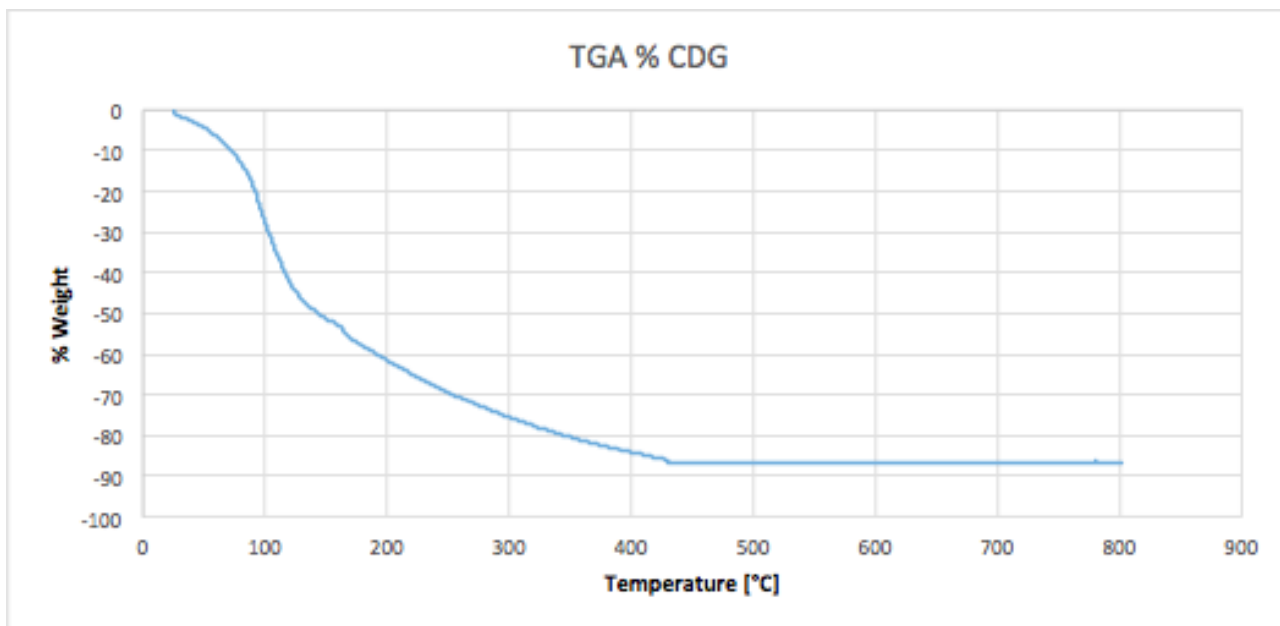
(b)

Figura 3.9: a- Grafico DTA delle nano particelle prodotte con NaBH_4 essiccate in *glove box*; b- Grafico TGA delle nano particelle prodotte con NaBH_4 essiccate in *glove box*

L'ossidazione delle nanoparticelle indica la sintesi effettiva di particelle di ferro metallico. Le particelle create con l'eugenolo invece mostrano andamento diverso. Come si può notare dal grafico in figura 3.10, la presenza di un grosso picco esotermico attorno ai 300°C indica come nel caso precedente la possibile combustione di residui organici. Questo, unito al fatto che il peso finale del campione si è ridotto del 90% rende impossibile determinare se sia avvenuta o meno l'ossidazione.



(a)



(b)

Figura 3.9: a- Grafico DTA delle nano particelle prodotte con eugenolo essiccate in *glove box*; b- Grafico TGA delle nano particelle prodotte con eugenolo essiccate in *glove box*

Capitolo 4

Il recupero del Tantalio

4.1 Generalità

Il tantalio è stato scoperto assieme al niobio nel 1802 in Svezia da A.G Ekeberg in un minerale chiamato columbite (inizialmente columbio) ma si è potuto edistinguerlo dal niobio solo nel 1845 grazie a H. Rose. Il tantalio è un elemento relativamente raro in quanto costituisce lo 0,0002%-0,0005% della crosta terrestre nella quale si trova sempre sotto forma di composti minerali. Esso presenta diverse caratteristiche che lo portano ad avere un ampio range di applicazioni come la sua elevata temperatura di fusione, 3017°C, l'elevata resistenza a corrosione alla maggior parte degli acidi sotto ai 150°C. L'utilizzo principale però è in elettronica, nei condensatori, sotto forma di sinterizzato a base di ossido Ta_2O_5 . [11]

Il tantalio viene estratto da un minerale detto Coltan. Questo è a sua volta formato da due minerali: la columbite, un minerale a base di ossido di niobio con ferro e manganese; e la tantalite, minerale formato da ferro, ossido di tantalio e manganese. Il coltan è classificato in base alla percentuale di tantalite circa 20-40% ed al tenore di ossido di tantalio in essa contenuto che va in genere dal 10-60%.

Questo minerale è raro nella crosta terrestre ed i giacimenti si concentrano in Africa centrale, specialmente nella Repubblica democratica del Congo. Si stima che l'80% delle riserve minerarie globale di coltan si trovi in quel paese, il restante 20% in Australia, Brasile, Canada, Cina, Ruanda, Burundi, Etiopia e Russia.

Nel 2013 sono state estratte circa 590 tonnellate di coltan nel mondo. La quantità di materiale riciclato si aggira attorno al 20%.

L'estrazione del minerale nella Repubblica Democratica del Congo ha portato ad un conflitto mosso da ragioni economiche e sociali tra lo stato, i guerriglieri che controllano la

zona orientale ed i contrabbandieri. Questo conflitto ha finora causato milioni di morti, le stime indicano fino a 11 milioni rendendolo così il peggiore conflitto dopo la seconda guerra mondiale[12]. La mancanza di una regolamentazione e di un potere esecutivo in molte zone ha permesso l'apertura di numerose miniere abusive dove è sfruttato ampiamente il lavoro minorile. I bambini già dall'età di 7-8 anni lavorano in condizioni precarie all'interno dei giacimenti di coltan che in molti casi racchiudono anche minerali radioattivi come uranio, torio e radio. L'ambiente malsano e radioattivo porta l'insorgere di numerose malattie del sistema linfatico che in molti casi portano alla morte dei minatori in una decina d'anni.

Il mercato del tantalio muove cifre estremamente elevate che sono gran parte dovute ad un mercato nero e di conseguenza non regolamentato. In un rapporto l'ONU [13] ha accusato le compagnie impegnate nello sfruttamento delle miniere congolese di favorire indirettamente la guerra civile. È inoltre nota la presenza di associazioni criminali internazionali che speculano incontrollate sul commercio di questa terra rara traendo enormi profitti. Anche il Consiglio di Sicurezza delle Nazioni Unite ha emesso una condanna di ordine generale in merito allo sfruttamento di miniere di coltan, diamanti, smeraldi, uranio ed oro nella Repubblica Democratica del Congo.

Il recupero del tantalio acquisisce quindi un carattere etico di dovere morale per ridurre il numero di vite spezzate dai conflitti causati dalla sua estrazione e commercio.

4.2 I condensatori al tantalio

I condensatori al tantalio hanno un'elevata capacità ed una grande stabilità termica. Per la maggior parte sono utilizzati in apparecchi elettronici come computer, dispositivi di comunicazione, smartphone e tablet e vengono saldati nei circuiti stampati. Il loro impiego è cresciuto molto negli ultimi anni grazie alla continua miniaturizzazione delle componenti elettroniche ed alla difficoltà di ottenere i medesimi livelli di capacità con altri tipi di condensatori di pari dimensioni. I condensatori al tantalio infatti hanno il maggior rapporto capacità per unità di volume e la loro stabilità termica ne riduce i problemi di impiego in dispositivi compatti privi di ventole che potrebbero raggiungere temperature relativamente alte in esercizio[14]. Solo in Giappone ogni anno si producono circa 3,8 miliardi di condensatori al tantalio [15] e si stima che la produzione globale annuale di tantalio sia di 2000 tonnellate[16] il 40% delle quali è usata per la produzione di condensatori. Spesso, per

ragioni economiche o tecnologiche, questi non sono recuperati ma stoccati come semplici rifiuti industriali o al limite reintrodotti nel processo di produzione assieme ai minerali [17]. Nella maggior parte dei casi il tantalio è estratto da minerali contenenti anche niobio e, date le simili caratteristiche chimiche e l'affinità tra i due elementi, la loro separazione richiede molta energia. Il materiale usato nei condensatori non contiene niobio e di conseguenza quelli recuperati dai rifiuti elettronici sono da considerarsi una importante fonte di materia prima.

4.3 Caratterizzazione

La prima fase prevede l'analisi e la caratterizzazione di tre tipologie di condensatori recuperati da schede elettroniche denominati come in figura 4.1, la figura 4.2 invece illustra schematicamente l'interno di un condensatore rettangolare.



Figura 4.1: a-condensatore tipo 1; b-condensatore tipo 2; c-condensatore tipo 3

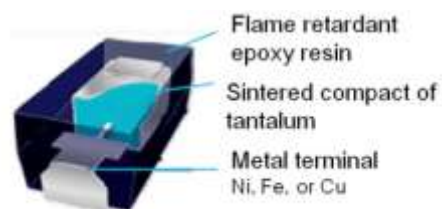


Figura 4.2: Schema composizione condensatore tipo 3

Si è proceduto ad inglobare i campioni in resina epossidica che sono poi stati trattati con carte abrasive fino a scoprire la zona interna dei contatti e del dielettrico ed infine lucidati con panni a sospensione diamantata di 1 μ m. I condensatori inglobati sono poi stati analizzati ed osservati allo stereomicroscopio, in figura 4.3 si possono notare i dettagli delle sezioni.

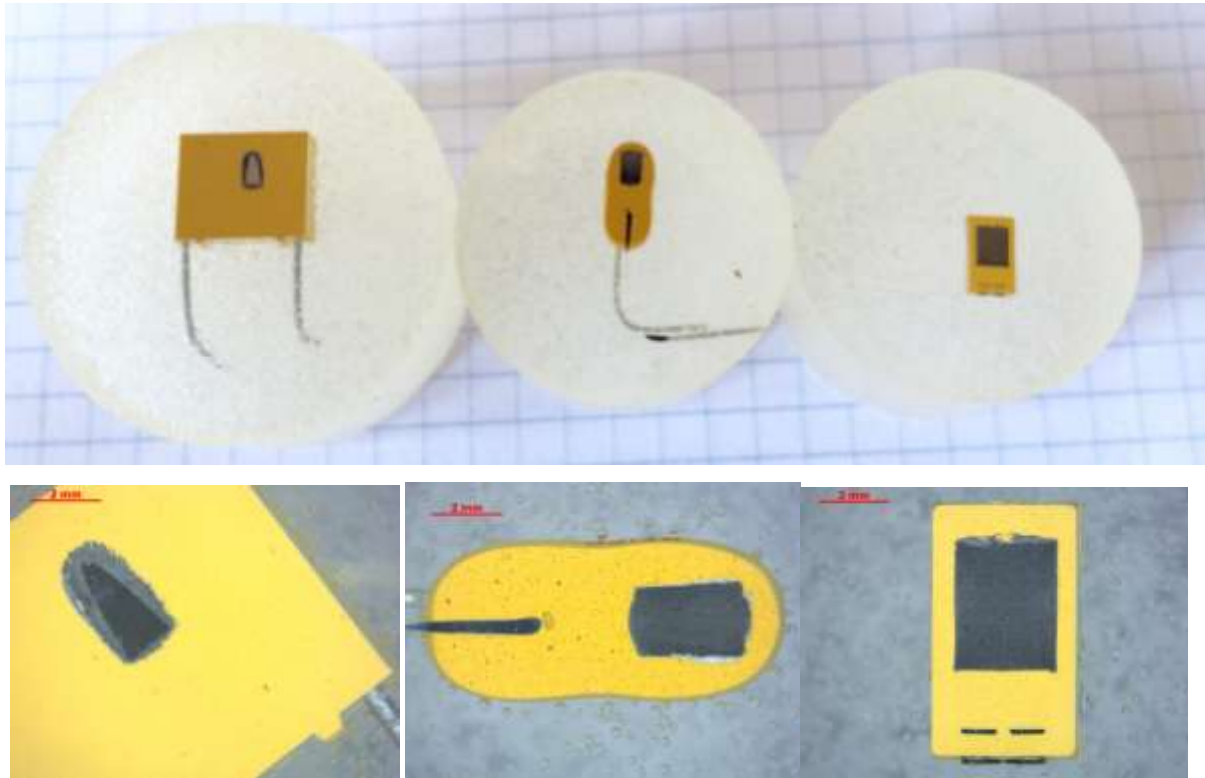
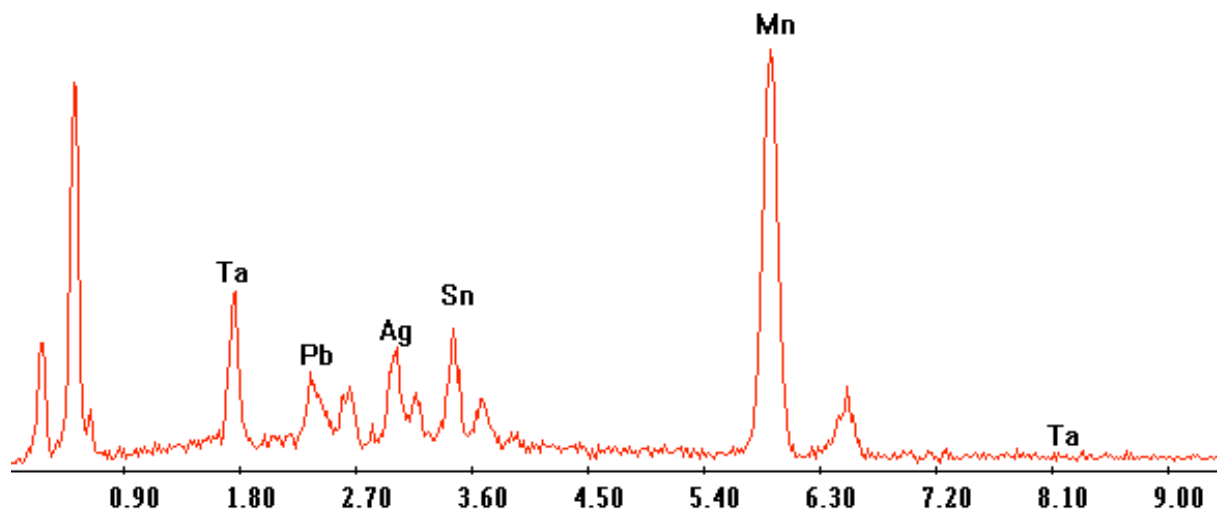
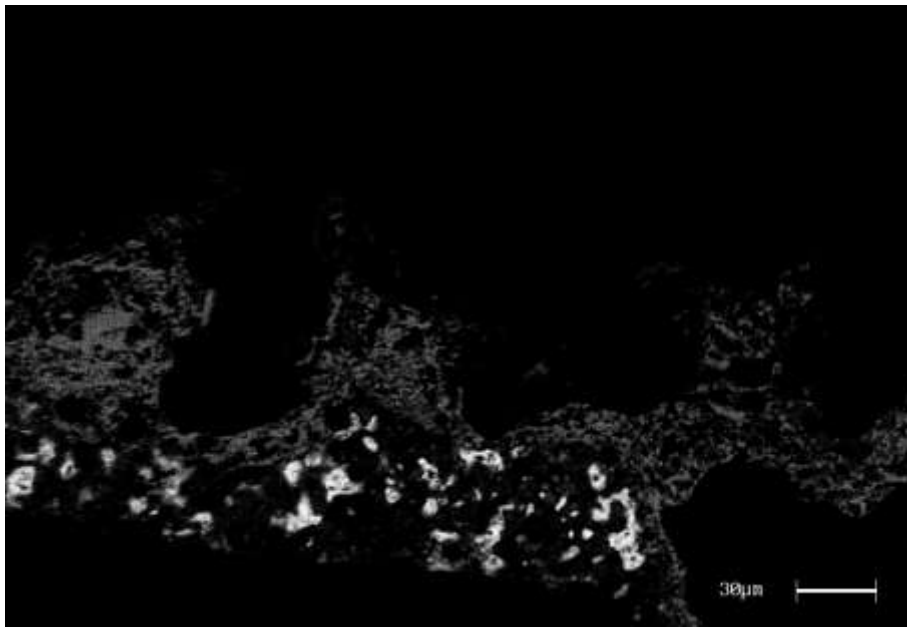


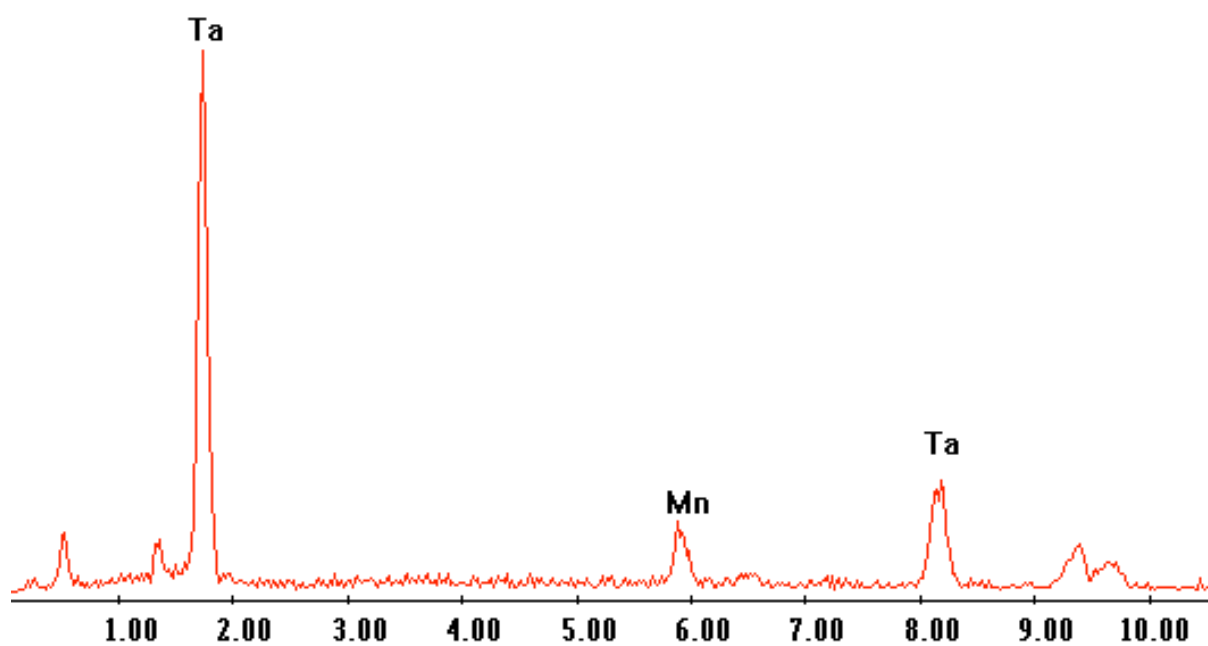
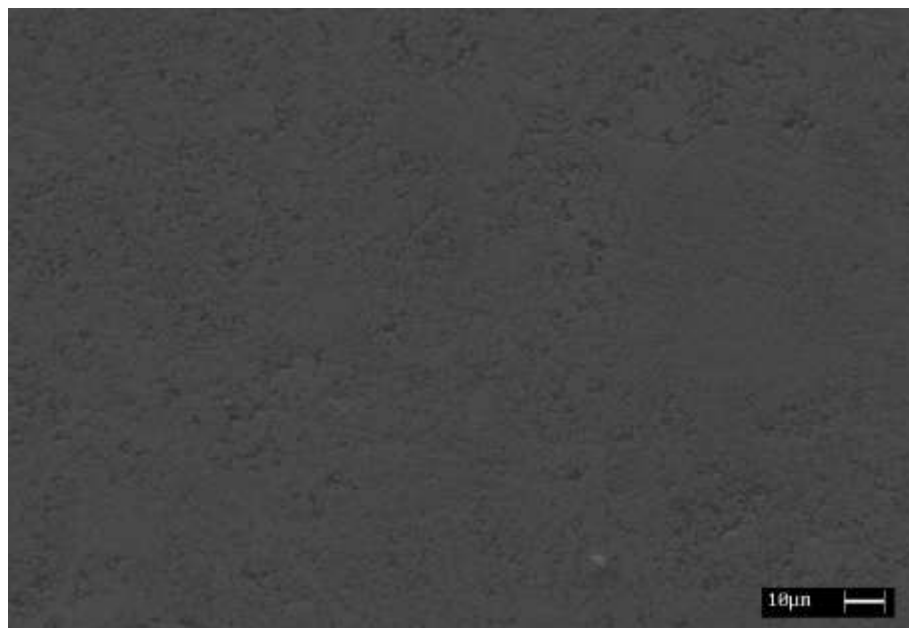
Figura 4.3: Sezioni condensatori

Si può notare come siano presenti varie fasi, si distinguono i terminali di contatto, il dielettrico rivestito e la matrice polimerica.

I campioni sono quindi stati osservati al SEM ed analizzati con sonda EDS per poterne valutare la composizione. In figura 4.4, 4.5, 4.6 sono mostrati gli spettri EDS e le immagini raccolte con il microscopio elettronico delle varie zone dei condensatori di tipo 1, 2 e 3.

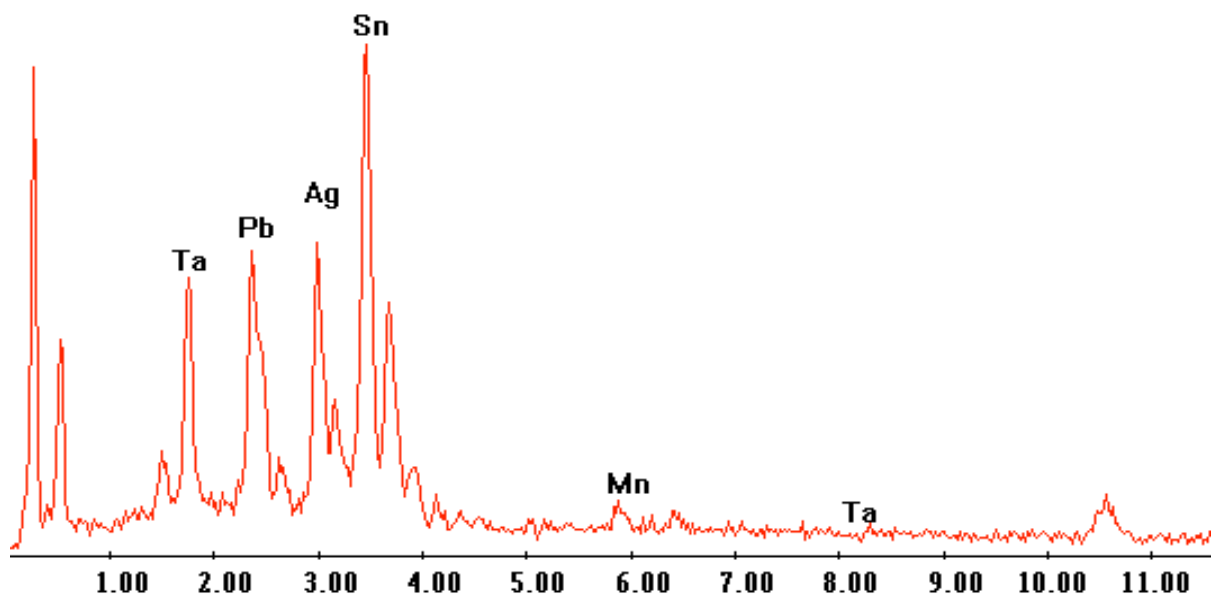
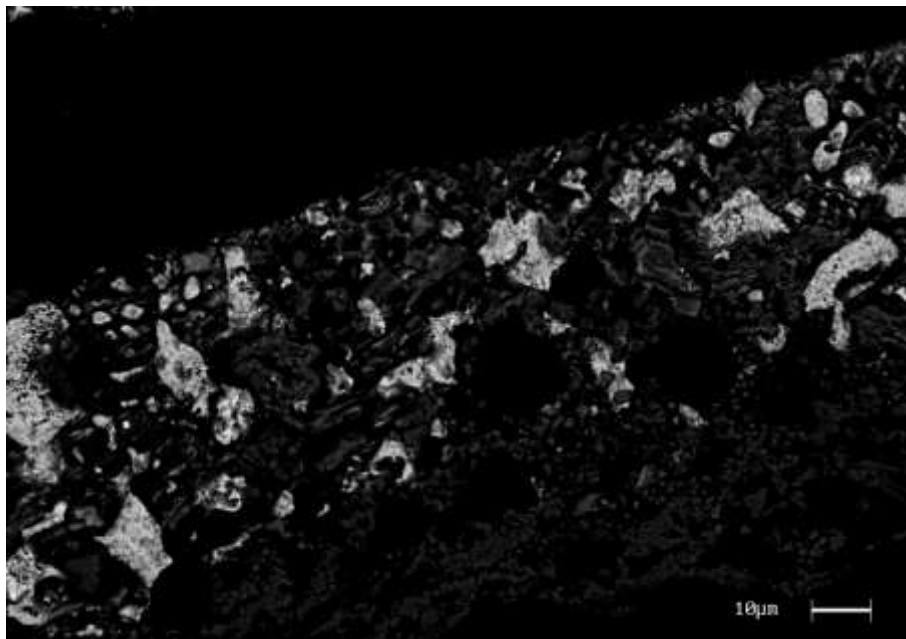


(a)

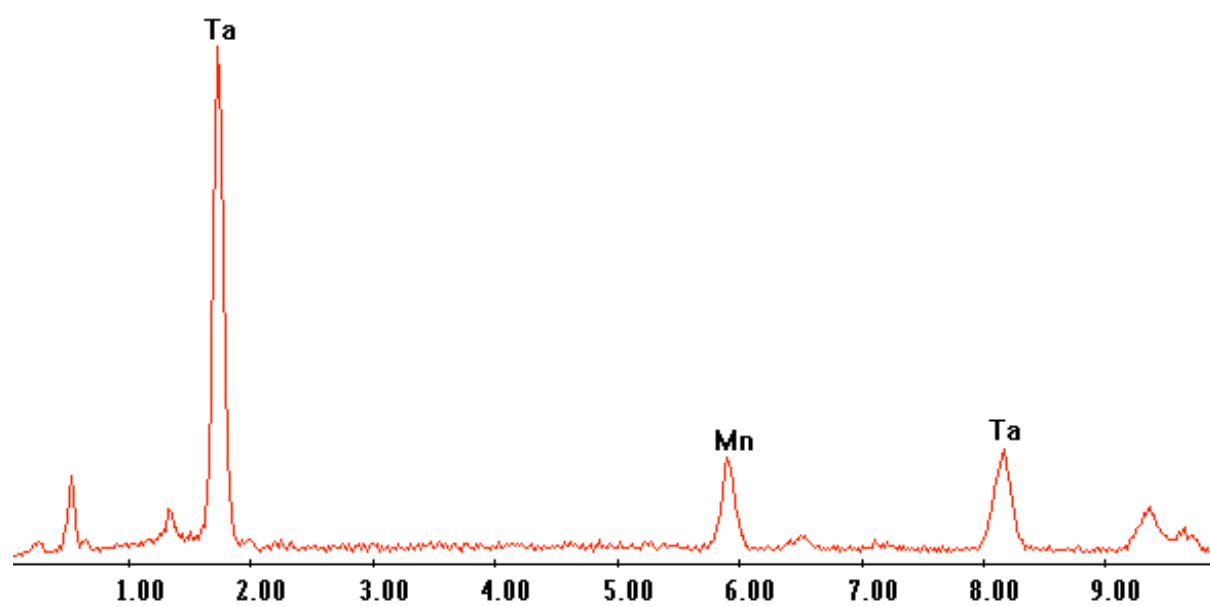
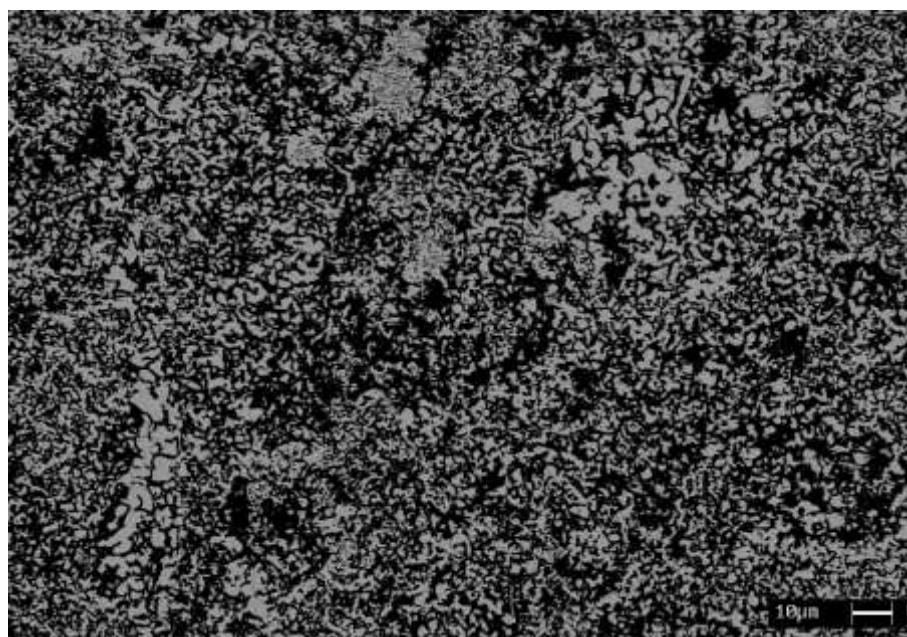


(b)

Figura 4.4: a- Immagine al SEM e spettro EDS del contatto del condensatore di tipo1;
b-Immagine al SEM e spettro EDS del dielettrico del condensatore di tipo1

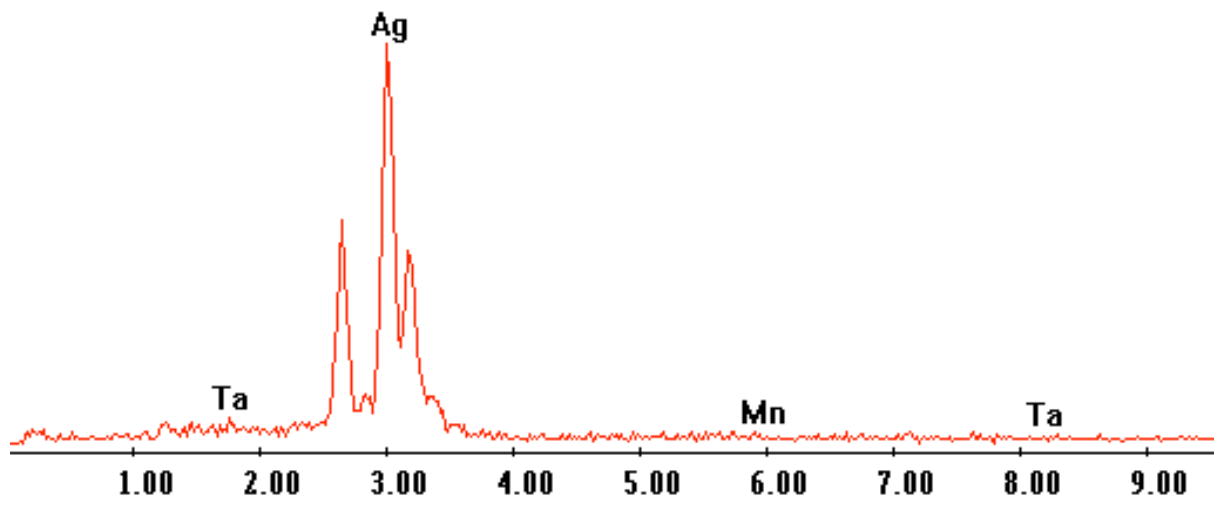
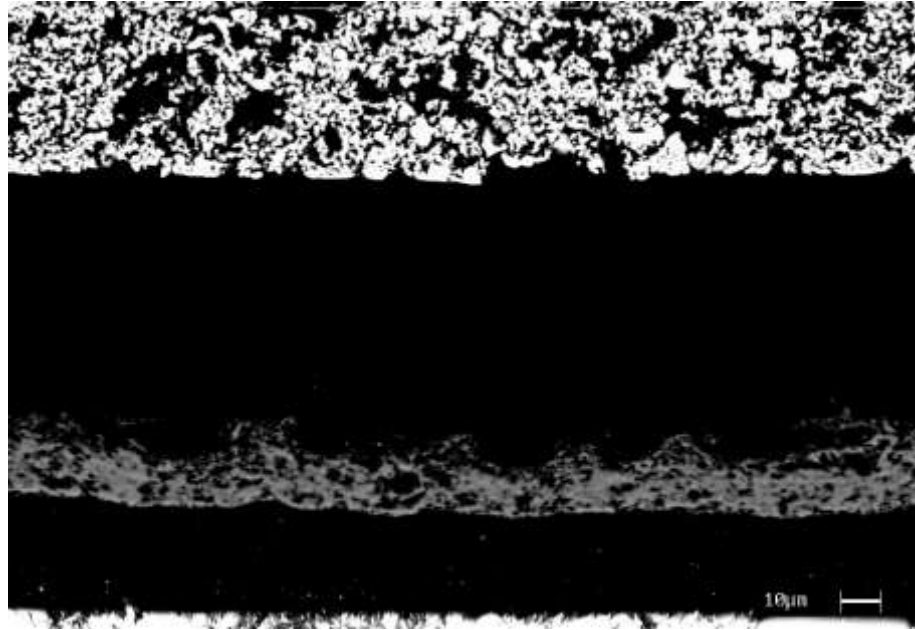


(a)

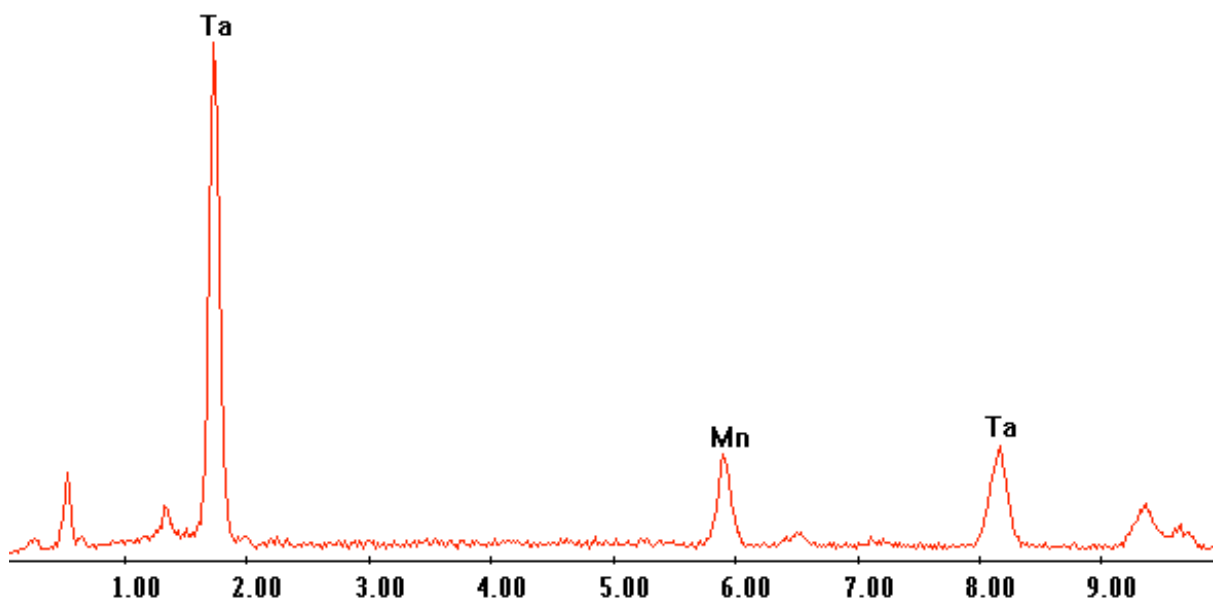
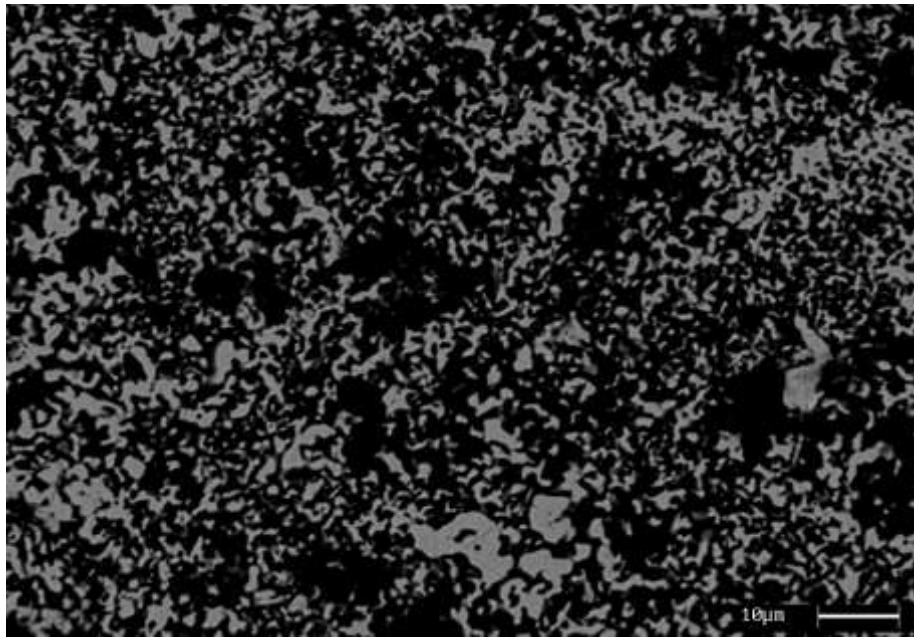


(b)

Figura 4.5: a- Immagine al SEM e spettro EDS del contatto del condensatore di tipo2;
b-Immagine al SEM e spettro EDS del dielettrico del condensatore di tipo2



(a)



(b)

Figura 4.6: a- Immagine al SEM e spettro EDS del contatto del condensatore di tipo3;
b-Immagine al SEM e spettro EDS del dielettrico del condensatore di tipo3

4.4 Trattamento termico

La frazione polimerica esterna è composta da una resina epossidica caricata con SiO_2 per aumentarne la stabilità termica e le proprietà. In esercizio all'interno di apparecchiature elettroniche infatti i condensatori possono trovarsi ad operare a temperature elevate ed in caso di malfunzionamenti o cortocircuiti quest'ultima proprietà è perciò necessaria. Si è quindi deciso di dividere per tipologia 4 campioni di condensatori in contenitori di allumina ed effettuare un trattamento termico ad alta temperatura. Questa procedura ha lo scopo di eliminare la frazione organica dalla resina. L'apparecchiatura utilizzata è un forno a muffola con cappa aspirante. Il trattamento è stato eseguito con velocità di riscaldamento di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura di 1000°C . I campioni sono stati mantenuti in queste condizioni per 1 ora dopodiché il forno è stato spento e lasciato raffreddare da chiuso. Una volta estratti i condensatori si è notato che gran parte della porzione esterna era ancora nel crogiolo ed in alcuni punti aveva mantenuto la forma originale come si può notare in figura 4.7. Questo a causa della elevata percentuale di silice. Il trattamento ha quasi annullato la resistenza meccanica del rivestimento e del sinterizzato che tendono a sbriciolarsi anche con minime pressioni rendendo impossibile la separazione manuale delle parti metalliche più piccole o delle componenti del dielettrico a base di ossidi. Studi effettuati [15] mostrano come il sinterizzato aumenti la tendenza a polverizzarsi in base alle temperature a cui vengono trattati i condensatori. Nel caso citato la procedura prevede la setacciatura dopo il trattamento termico. Questo passaggio provoca notevoli perdite di tantalio.



Figura 4.7: Condensatori prima e dopo il trattamento termico

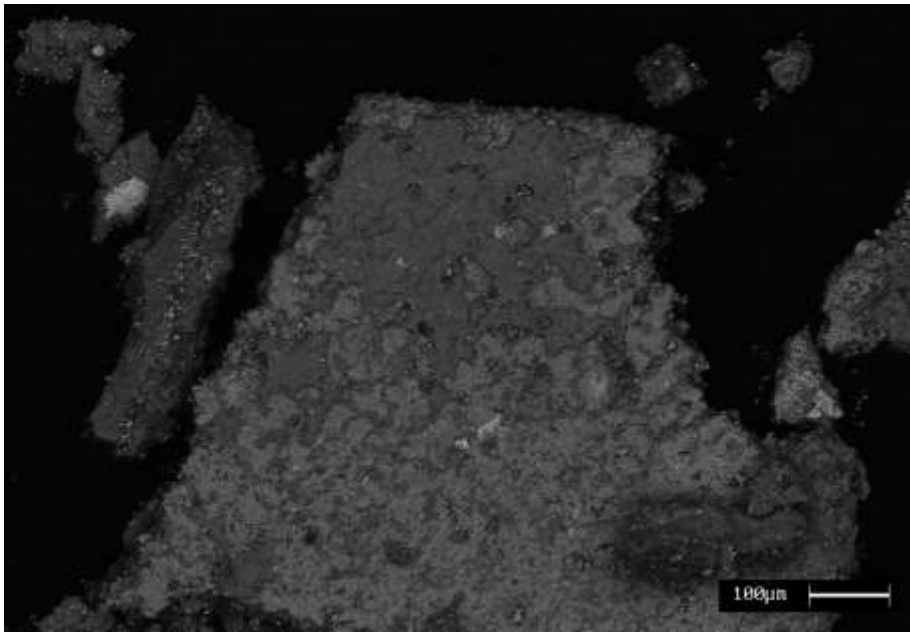
4.5 Macinazione e separazione magnetica

Dopo aver unito i campioni 1 e 4 che risultavano della stessa tipologia differendo solo nelle dimensioni, si è passati alla macinazione eseguita manualmente con il mortaio come da figura 4.8.

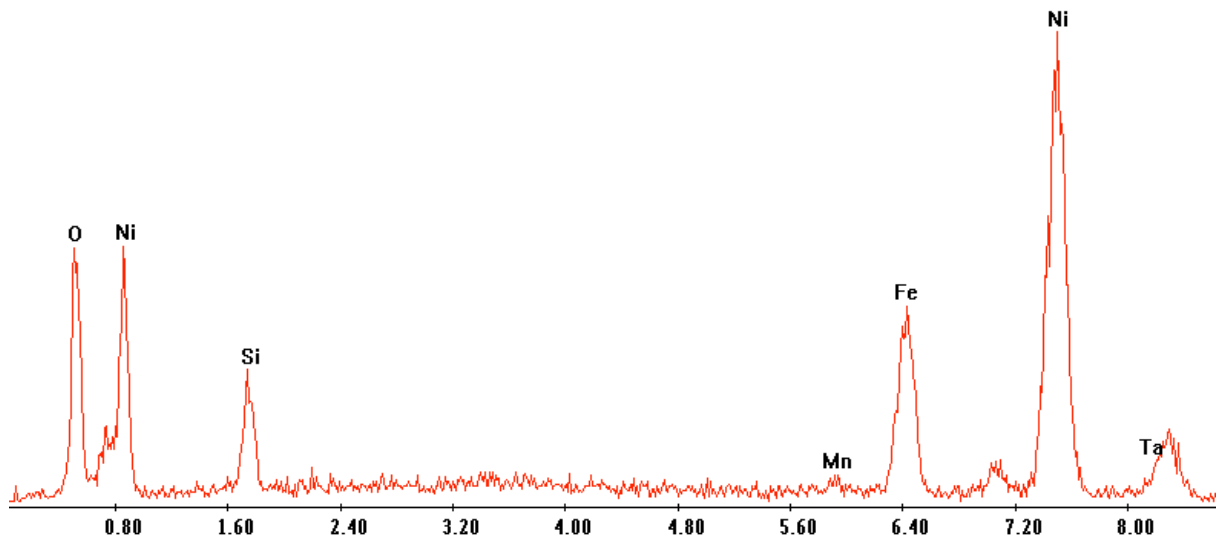


Figura 4.8: Condensatori dopo trattamento termico e macinazione

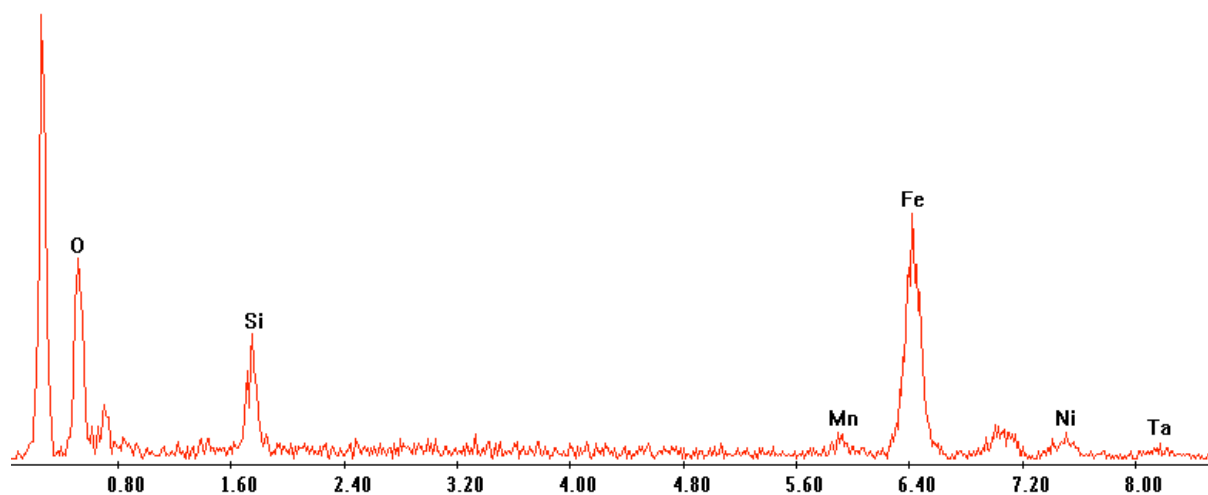
Il passaggio successivo è stata la separazione magnetica dei metalli ferrosi presenti nelle polveri derivanti principalmente dai terminali di contatto. Le polveri ottenute dopo questa procedura sono state analizzate al SEM ed in figura 4.9 si possono osservare le immagini ed i grafici dell'analisi EDS della frazione magnetica. In figura 4.10 si possono osservare grafici EDS ed immagini SEM della frazione non magnetica.



(a)

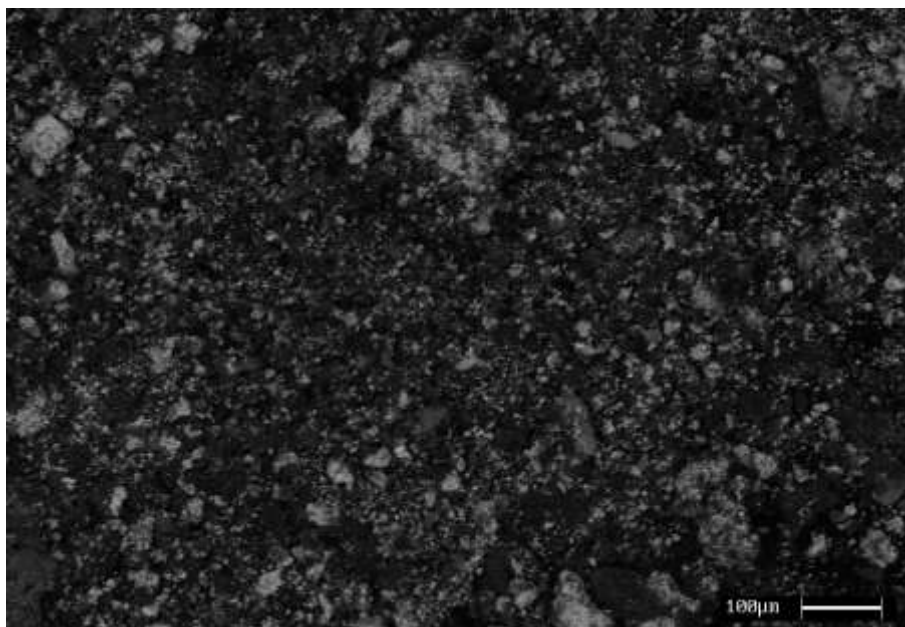


(b)



(c)

Figura 4.9: a- Immagine SEM della frazione magnetica; b-Spettro EDS della porzione più chiara; c-Spettro EDS generale della frazione magnetica



(a)

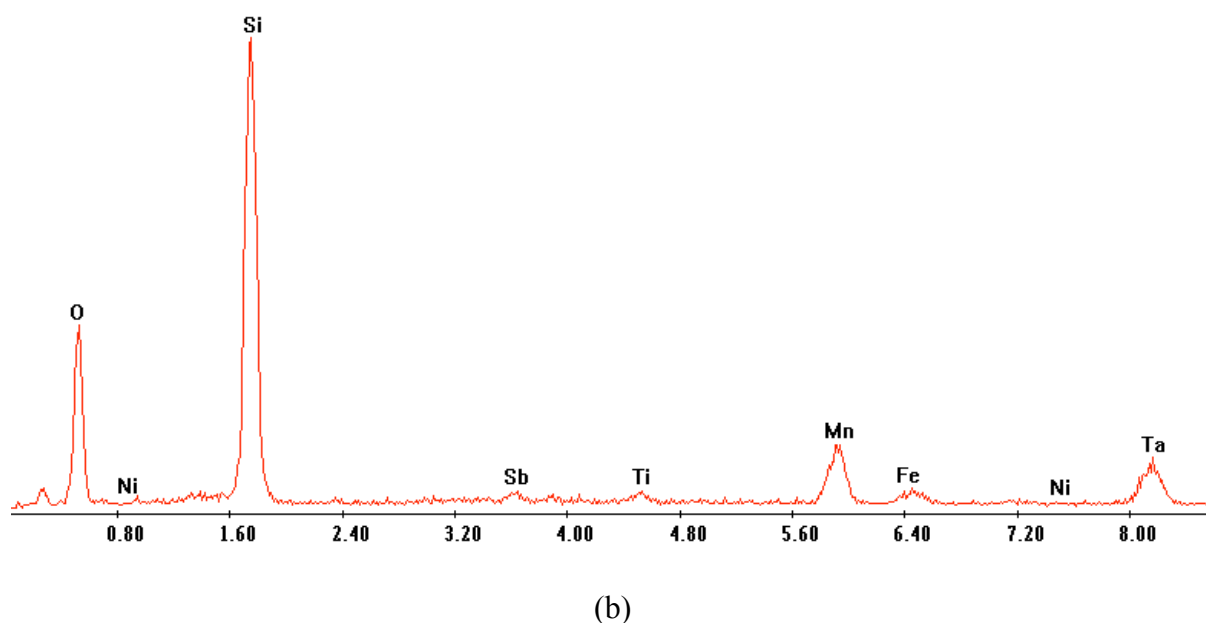


Figura 4.10: a- Immagine SEM della frazione magnetica; b-Spettro EDS generale della frazione non magnetica

4.6 I Attacco con acido cloridrico

La polvere rimanente di peso pari a 3,97g contiene molte impurezze metalliche e non metalliche. Dalle analisi EDS svolte finora infatti sono state rilevate tracce di molti metalli all'interno dei condensatori tra i quali troviamo: ferro, nickel, manganese, stagno, piombo, antimonio e argento. Allo scopo di ridurre o eliminare queste impurezze il campione è stata attaccato con 12 ml di soluzione di HCl 6M con un rapporto solido/liquido pari a 4ml/g. L'attacco è stato condotto a 90°C per 60 min al termine del quale la soluzione è stata centrifugata e la polvere separata. Come si può notare dallo spettro in figura 4.11 questo attacco ha sortito solo in parte l'effetto cercato. Si notano ancora tracce di metalli come ferro e stagno.

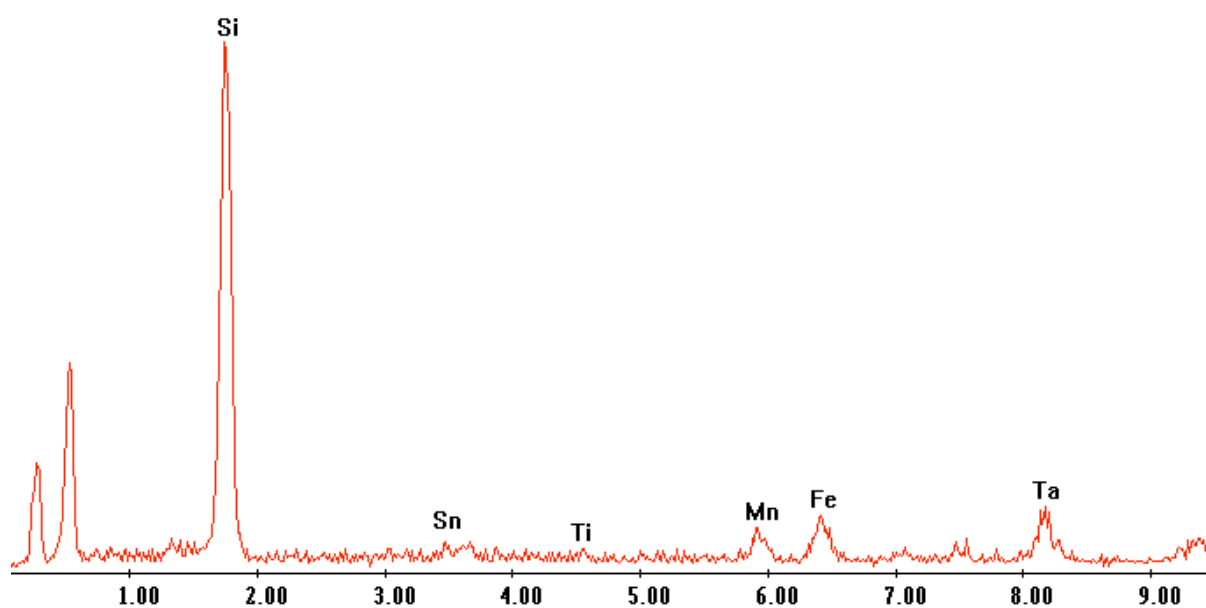
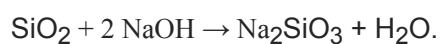


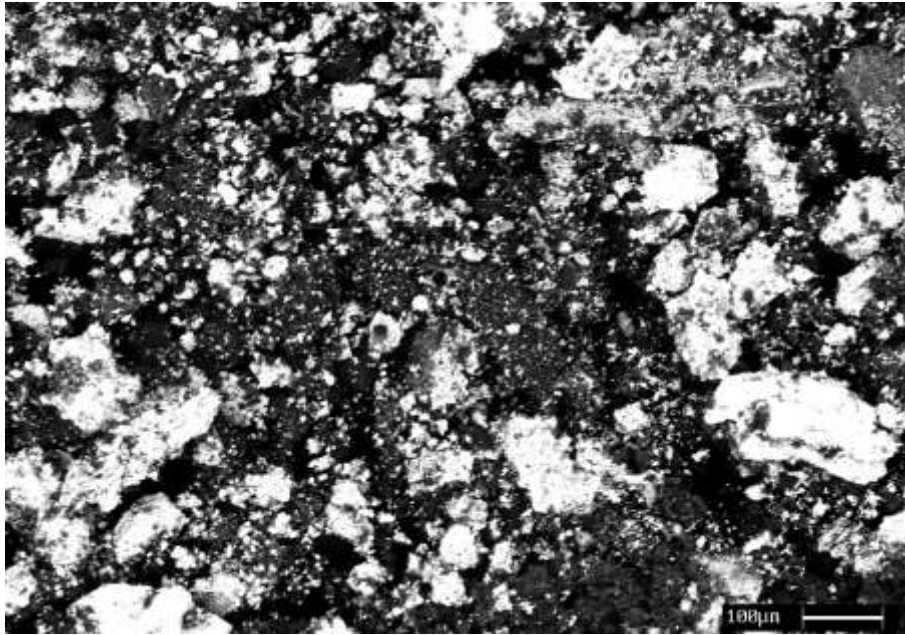
Figura 4.11: Spettro EDS del campione dopo il primo attacco con HCl

4.7 Attacco con NaOH

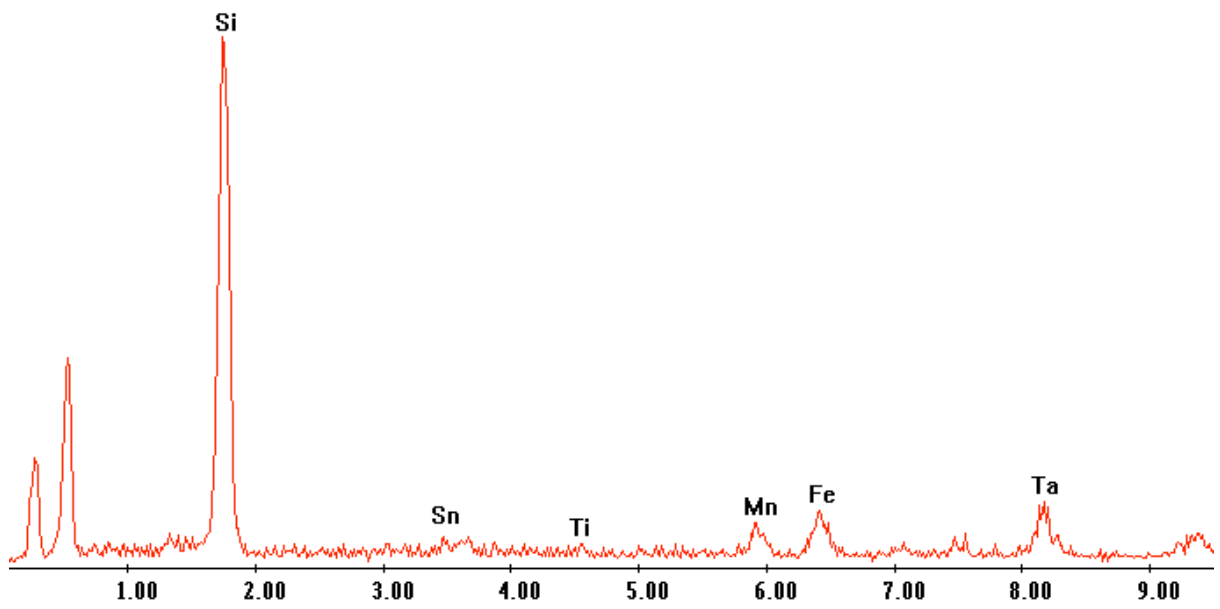
Il campione in esame è ricco in silice. Allo scopo di ridurne il tenore si è eseguito un attacco basico con una soluzione di NaOH al 10% in peso con un rapporto liquido/solido di 4 ml/g. Il meccanismo cercato prevede la formazione di silicato di sodio, un composto solubile in acqua, secondo la reazione:



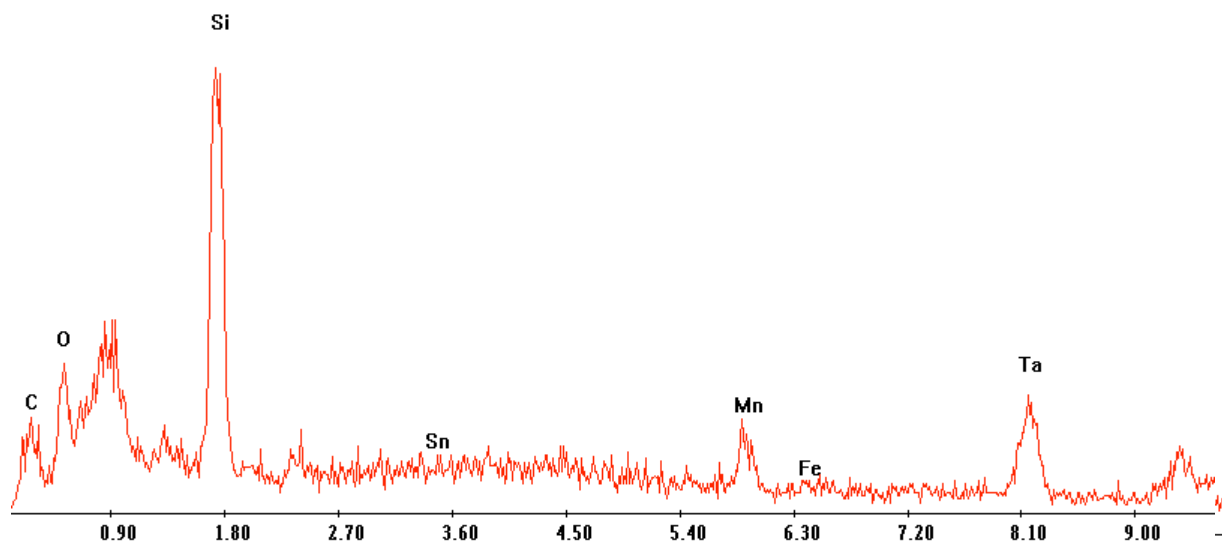
Le analisi sul campione dopo il trattamento basico mostrano ancora una elevata presenza di silice nel campione. In figura 4.12 si può vedere una foto eseguita con il microscopio a scansione e le analisi EDS.



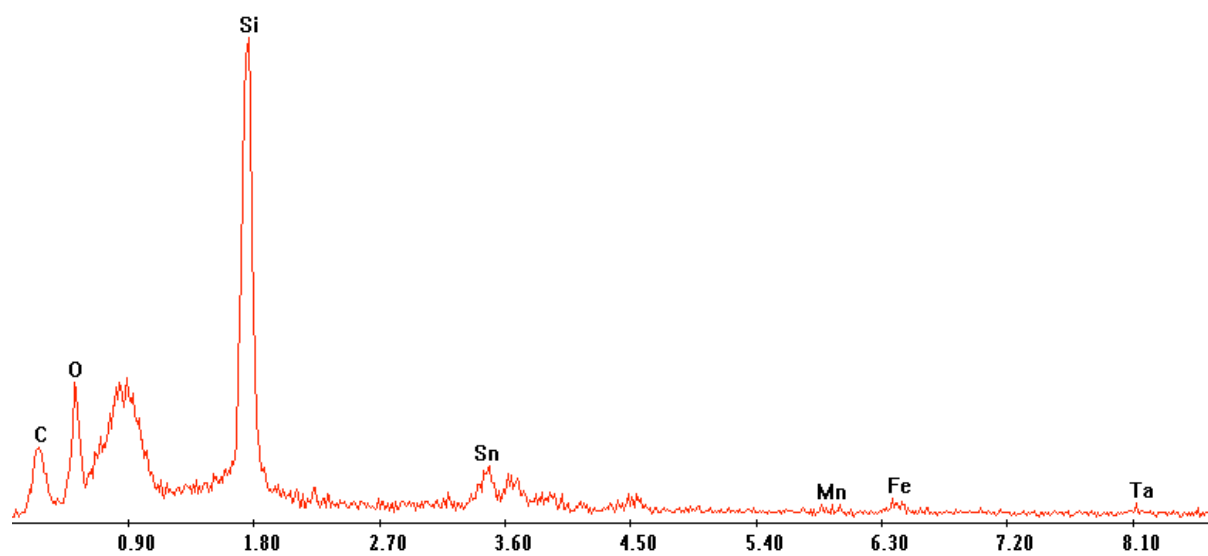
(a)



(b)



(c)



(d)

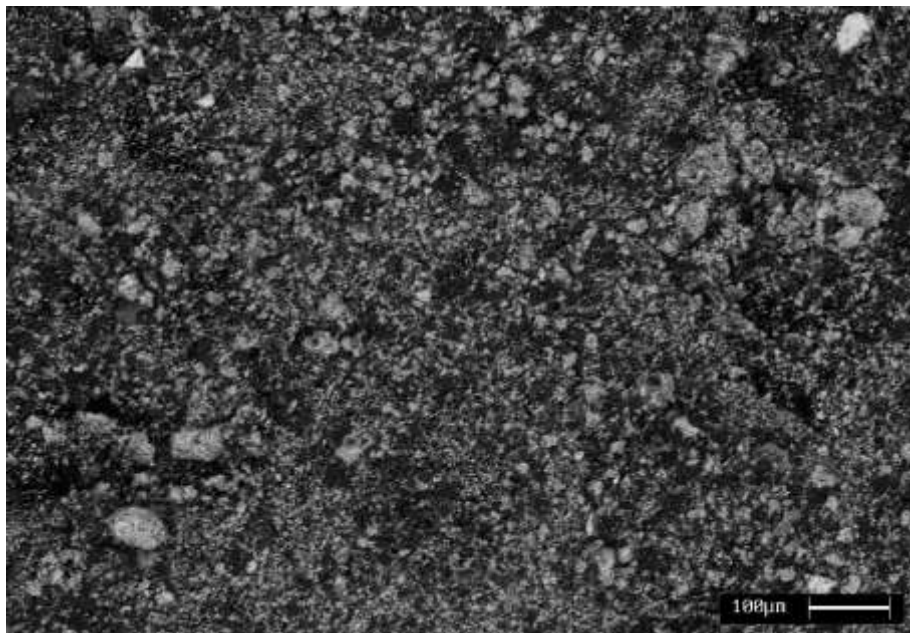
Figura 4.12: a- Immagine SEM del campione dopo attacco basico; b-Spettro EDS generale; c-Spettro EDS della porzione più chiara; d- Spettro EDS della porzione più scura

4.8 II Attacco con acido cloridrico

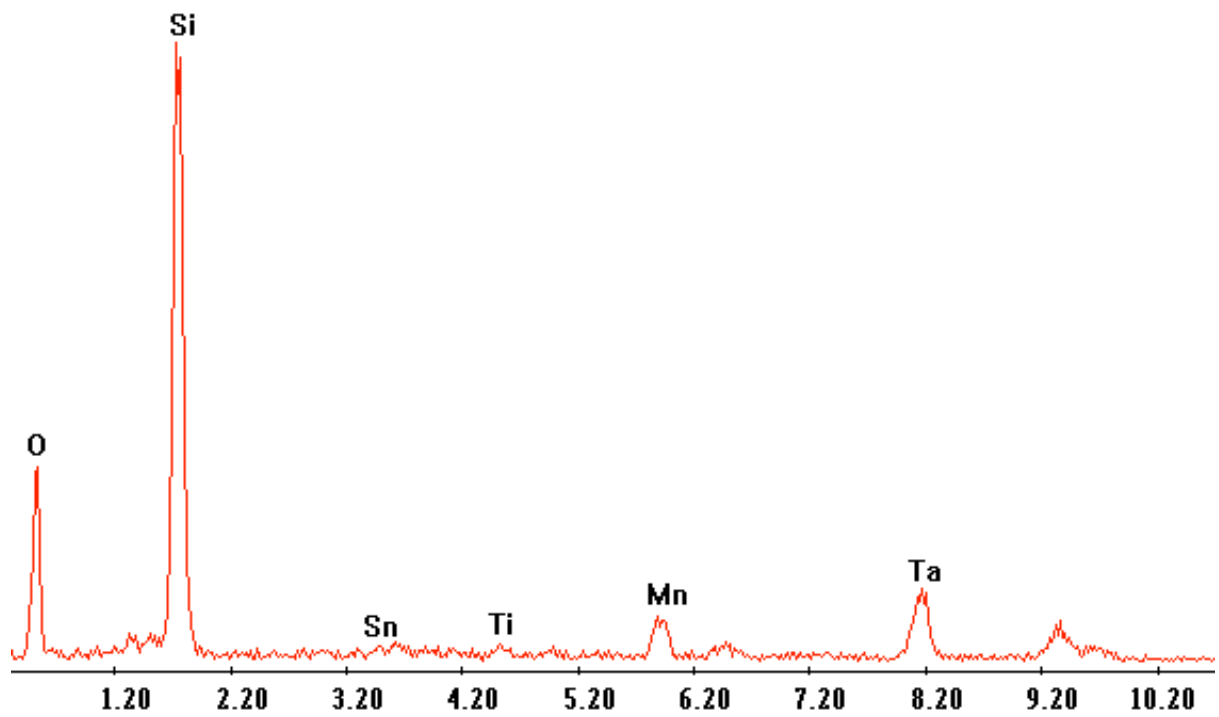
Data la permanente presenza di tracce di componenti metalliche rivelata dalle analisi si è deciso di condurre un ulteriore attacco con acido cloridrico aumentando il rapporto liquido/solido. In questo attacco è stata usata una soluzione di HCl con concentrazione 6M e rapporto l/s pari a 10ml/g. Il campione è stato quindi immerso in 40 ml di soluzione a 90°C per 60 min. Al termine dell'attacco si è eseguito un doppio lavaggio con acqua deionizzata delle polveri che sono state separate mediante centrifuga come si può vedere in figura 4.13. Il campione è stato quindi essiccato ed analizzato al SEM. In figura 4.14 è mostrato lo spettro e le analisi semiquantitative ottenuti con analisi EDS ed una foto al microscopio a scansione del campione.



Figura 4.13: Campione dopo la centrifugazione ancora in HCl



(a)



(b)

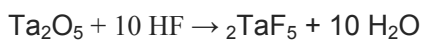
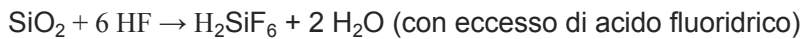
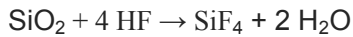
	O	Si	Sn	Ti	Mn	Fe	Ta
%Wt	39,80	23,03	1,53	0,75	3,23	5,27	26,39

(c)

Figura 4.14: a-Immagine SEM del campione dopo il secondo trattamento con HCl; b-Spettro EDS del campione dopo il secondo trattamento con HCl; c-Analisi semiquantitativa del campione

4.9 I Attacco con acido fluoridrico

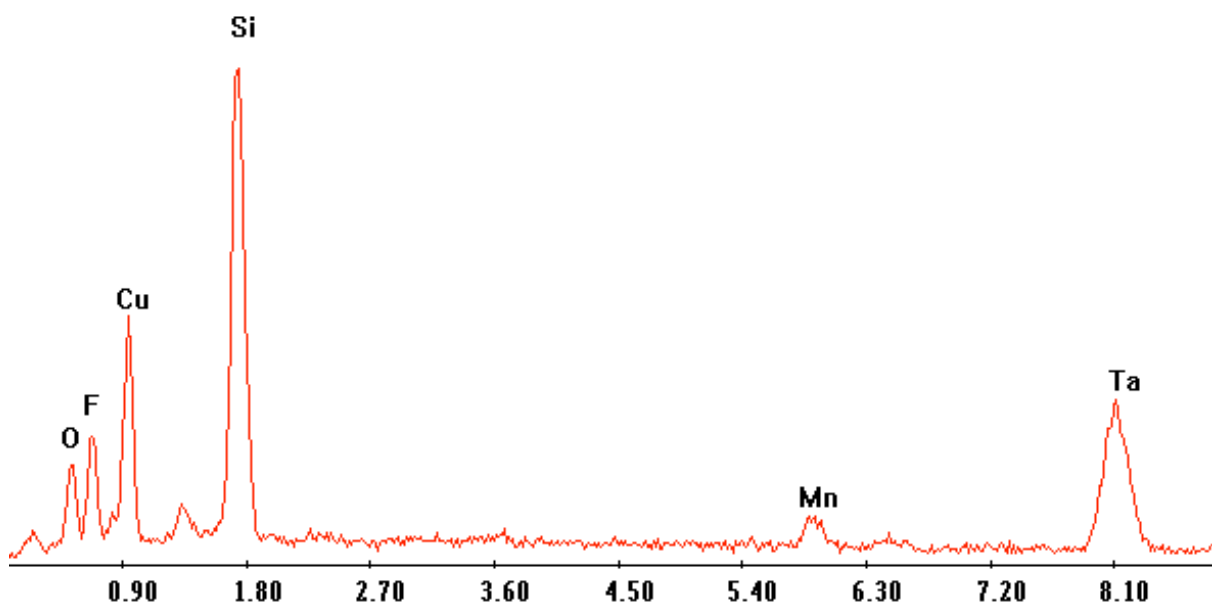
Dopo aver prelevato un campione di 1,48g pari a metà della polvere residua, lo si è introdotto in un crogiolo di platino per poter eseguire l'attacco con acido fluoridrico che avviene secondo le reazioni:

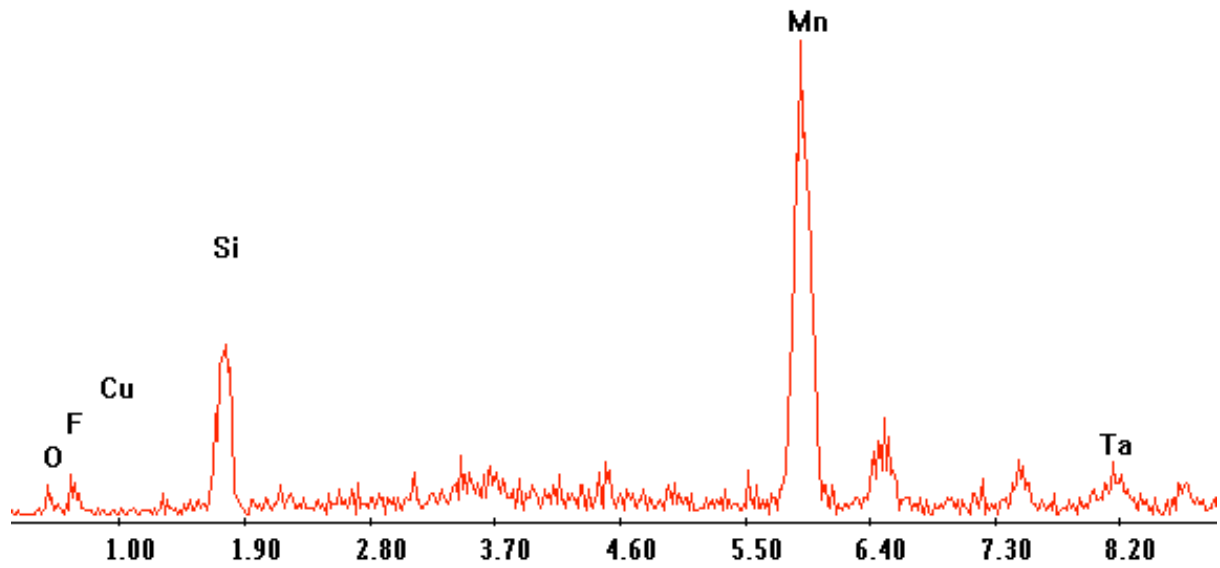


Si ha quindi la formazione di fluoruro di silice, un composto volatile con temperatura di ebollizione pari a -65°C e fluoruro di tantalio con temperatura di ebollizione pari a $229,5^\circ\text{C}$. Aumentando quindi la temperatura il fluoruro di silice tenderà ad evaporare lasciando nel crogiolo il fluoruro di tantalio.

L'attacco è stato svolto aggiungendo 6 ml di acido fluoridrico al 70% a 130°C fino alla completa evaporazione del liquido. Il residuo è quindi stato analizzato, in figura 4.15 sono visibili le analisi semiquantitative e due spettri EDS.

(a)





(b)

	O	F	Cu	Si	Mn	Ta
%Wt	16,32	22,19	5,04	18,12	2,06	36,27

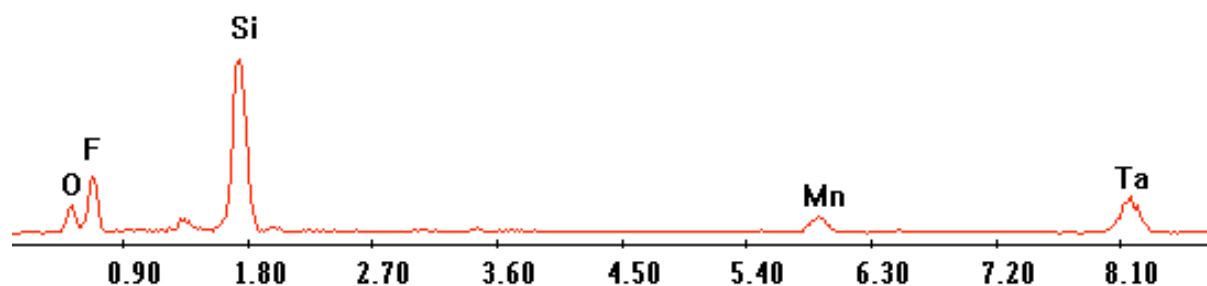
(c)

Figura 4.15: a-Spettro EDS generale del campione dopo il primo attacco con HCl; b- Spettro EDS di una porzione ricca in manganese; c-Analisi semiquantitativa del campione dopo il primo attacco con HF

Questo attacco ha permesso di eliminare parte della silice del campione ma i livelli riscontrati sono ancora troppo elevati per poter essere considerati soddisfacenti.

4.10 II Attacco con acido fluoridrico

A causa del permanere di elevate concentrazioni di silice si è eseguito un secondo attacco con acido fluoridrico. L'attacco è stato condotto con le stesse condizioni del precedente. Sono stati aggiunti 6 ml di HF al 70% nel crogiolo ed è stato mantenuto alla temperatura di 130°C fino alla completa evaporazione della fase liquida. L'analisi EDS ha prodotto lo spettro e le analisi visibili in figura 4.16.



(a)

	O	F	Si	Mn	Ta
%Wt	12,91	23,56	17,63	3,10	42,79

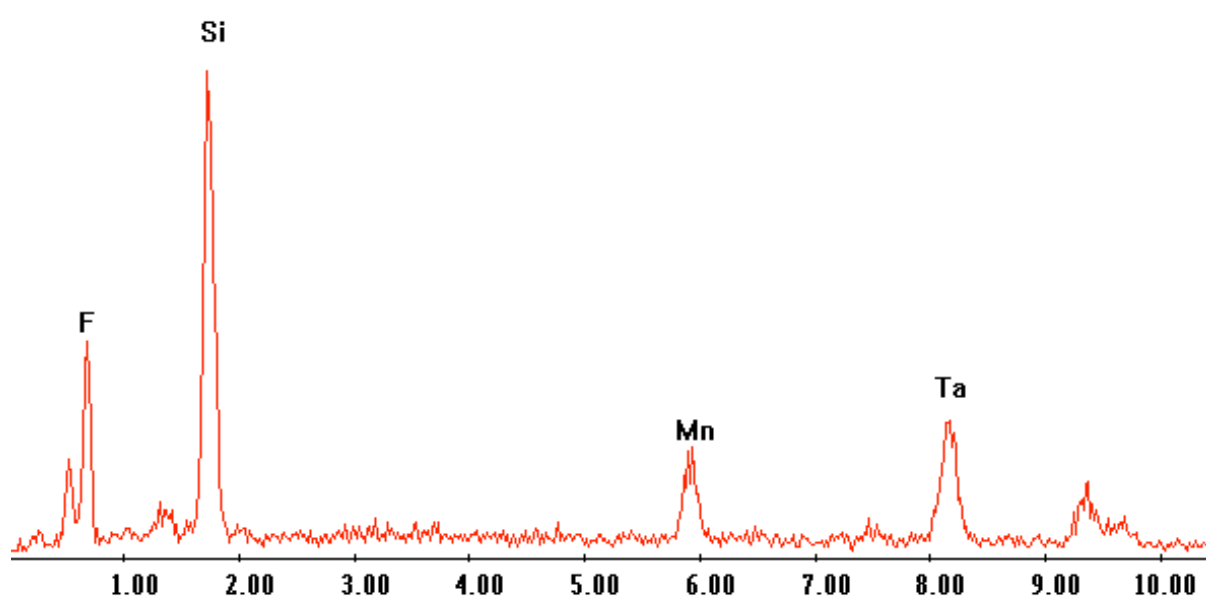
(b)

Figura 4.15: a-Spettro EDS generale del campione; b-Analisi semiquantitativa del campione dopo il secondo attacco con HF

Si nota una lieve ulteriore riduzione del tenore generale di silice con un aumento della percentuale di tantalio.

4.11III Attacco con acido fluoridrico

Il campione è stato attaccato per la terza volta con acido fluoridrico. Le condizioni del trattamento sono le medesime con 6 ml di HF 70% e mantenuto a 130°C fino alla completa evaporazione del liquido. In figura 4.17 si possono vedere i risultati delle analisi semiquantitative, lo spettro EDS e l'aspetto del campione alla fine del trattamento.



(a)

	O	F	Si	Mn	Ta
%Wt	10,37	25,38	13,35	5,41	45,48

(b)

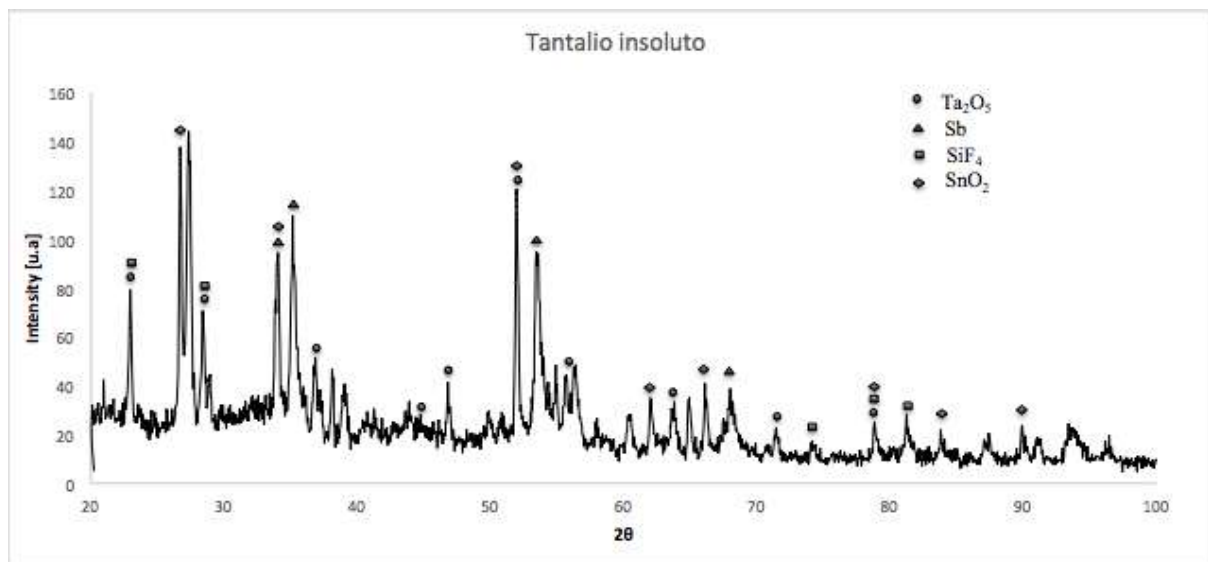
Figura 4.16: a-Spettro EDS del campione dopo il terzo attacco con HF; b-Analisi semiquantitativa del campione dopo il terzo attacco con HF

Le analisi effettuate dopo questo trattamento mostrano che il tenore in peso di silicio è diminuito ma quello di tantalio è aumentato in maniera meno significativa delle precedenti. Come si può notare il campione ora è composto principalmente da un sale, al di sotto di uno strato cristallizzato si nota una polvere giallastra.

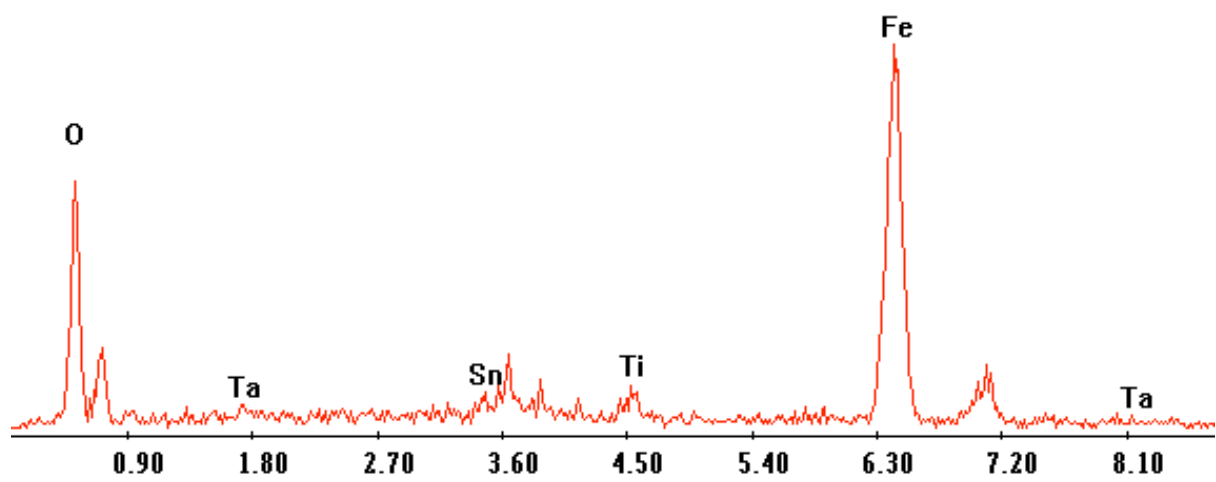
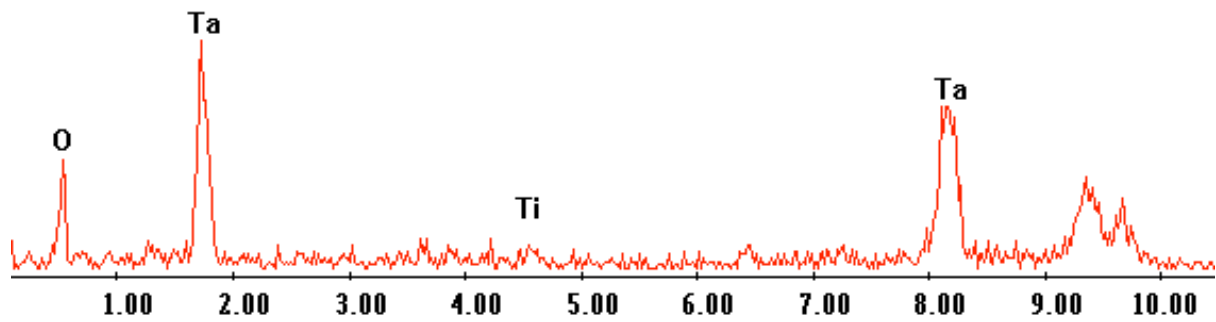
4.12 Separazione della parte solubile

Nella fase successiva si è separata la frazione solubile da quella non solubile. È stata aggiunta acqua deionizzata nel crogiolo ed il campione è stato riversato poi in una provetta. In tutto si sono aggiunti 50 ml di acqua per poter sciogliere la parte idrosolubile. Si è quindi separata la frazione insolubile tramite centrifugazione. Dopo un doppio lavaggio il campione è stato osservato ed analizzato al SEM e con XRD. In figura 4.17 sono mostrati i risultati ottenuti.

Durante l'osservazione si è notata la composizione non omogenea del campione. Il secondo spettro si riferisce ad un punto più scuro nel quale sono state individuate tracce di metalli. Probabilmente durante i vari attacchi una piccola frazione metallica è rimasta nel campione e con le ultime separazioni si è concentrata.



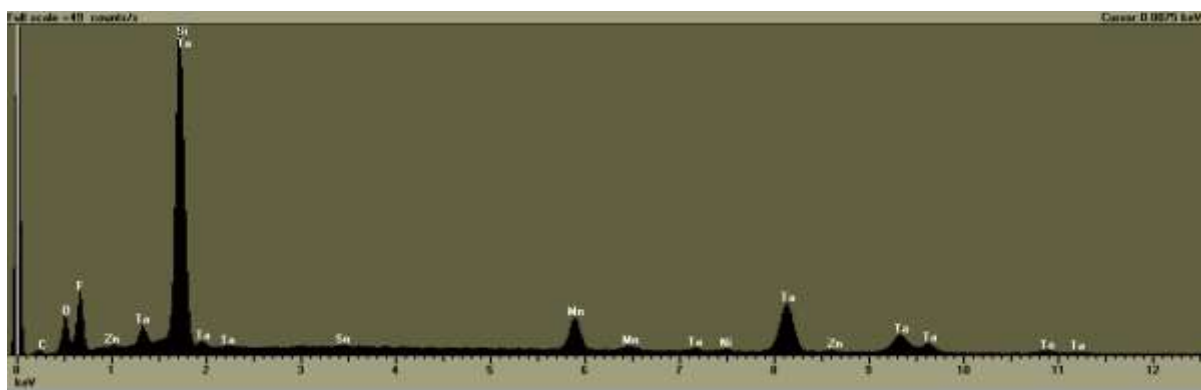
(a)



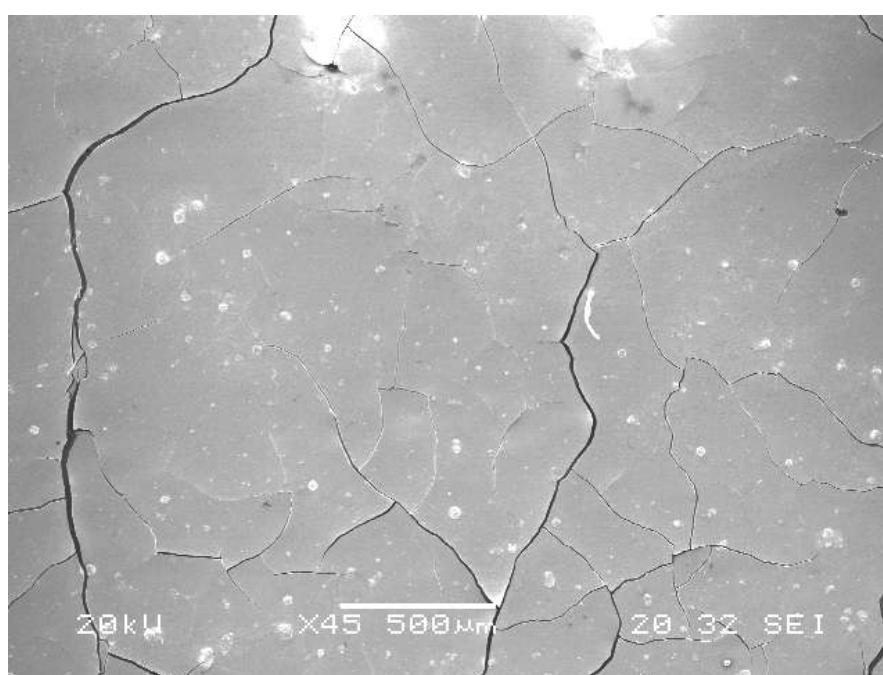
(b)
(c)

Figura 4.17: a-Spettro XRD del residuo insoluto; b-Spettro EDS del residuo insoluto; c-Spettro EDS di un particolare del residuo insoluto

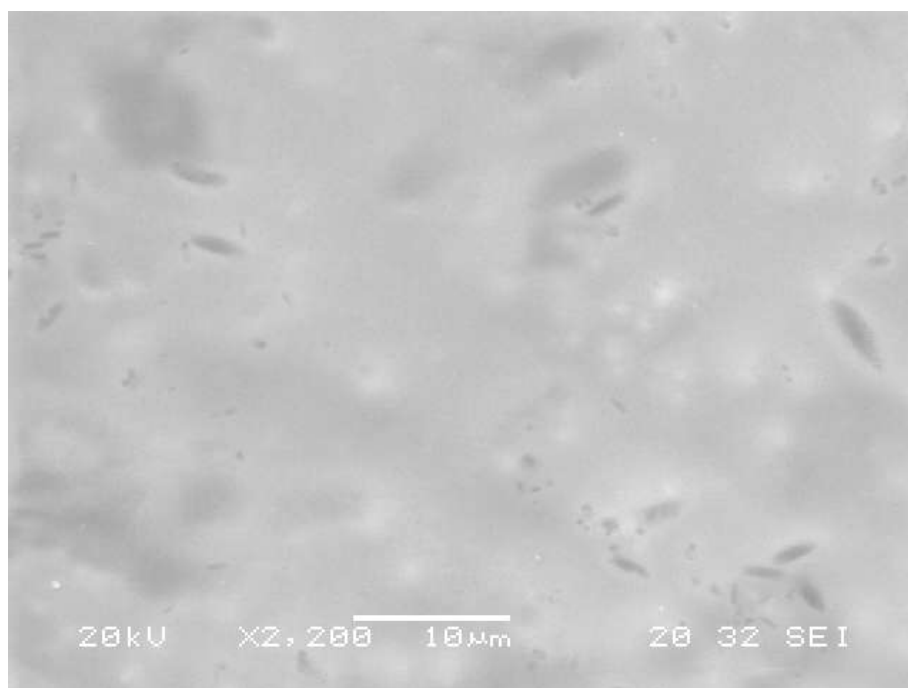
La frazione idrosolubile è stata invece reintrodotta nel crogiolo di platino ed è stata riscaldata a circa 70°C fino alla completa essiccazione. Il sale ottenuto si è rivelato molto igroscopico e ciò ha reso più complicata la caratterizzazione. Non è stato infatti possibile condurre l'analisi con il diffrattometro a raggi X, e si sono dovute prendere particolari precauzioni per l'analisi SEM al fine di evitare di introdurre sostanze volatili e potenzialmente corrosive nella camera a vuoto. Il campione è stato quindi disposto su un apposito porta-campione e portato alla temperatura di circa 70°C. Conclusa l'essiccazione è stato introdotto in un contenitore riempito di azoto, trasportato nei pressi del microscopio e quindi inserito nella camera. Questo ha permesso di eseguire l'analisi EDS e di osservarlo al microscopio. In figura 4.18 sono



riposti i grafici EDS prodotti, le immagini raccolte e le analisi semi quantitative.



(a)



(b)

(c)

	O	F	Si	Mn	Ta
%Wt	10,99	21,24	3,25	6,31	58,21

(c)

Figura 4.18: a-Spettro EDS del campione idrosolubile; b,c-Immagini SEM del campione idrosolubile; d-Analisi semiquantitativa del campione idrosolubile

4.13 Risultati

Le procedura applicata ha permesso di eliminare la quasi totalità di silice dal campione evitando la dispersione di materia prima tramite la setacciatura. Il materiale recuperato presenta una percentuale molto elevata di Ta considerando che si tratta di materiale di recupero da rifiuti. Studi ulteriori potranno portare a tecniche per ottenere tantalio metallico od ossido TaO₅ dal fluoruro.

Conclusioni

In questo lavoro è stato studiato il recupero del neodimio da magneti permanenti in lega NdFeB. I test condotti per via elettrolitica hanno dimostrato la possibilità di ottenere la disgregazione di un magnete NdFeB per decrepitazione grazie all'idrogeno prodotto dalla reazione catodica. Ciò può costituire la base per lo studio di un processo di decrepitazione in fase acquosa alternativo all'attuale, più pericoloso, che prevede l'utilizzo di idrogeno gassoso insufflato ad alta pressione in una camera a tenuta stagna. La lisciviazione acida in soluzioni di acido solforico ha invece consentito la dissoluzione della matrice sinterizzata del magnete lasciando quasi inalterato il rivestimento protettivo riducendo il rischio di inquinamento da nickel del materiale recuperato. Inoltre, aumentando il pH della soluzione con l'aggiunta di ammoniaca è stato possibile far precipitare dei composti a base di idrossidi di ferro riducendone la concentrazione nella soluzione e consentendo la successiva precipitazione di sali di neodimio con buona purezza. I precipitati a base ferro separati dalle soluzioni di trattamento dei magneti sono stati utilizzati come materiale base per la sintesi di nanoparticelle di ferro. Gli agenti riducenti impiegati sono stati due: il boroidruro di sodio che ha permesso la sintesi di nanoparticelle di ferro metallico; e l'eugenolo, un composto di origine vegetale estratto in laboratorio, che ha consentito la sintesi di nanoparticelle a base ferro ma di cui non si è riusciti a determinare lo stato d'ossidazione.

Gli studi condotti sul recupero del tantalio hanno consentito il recupero di TaF5 a partire da condensatori presenti nei rifiuti elettronici. Il metodo ha previsto un trattamento con acido fluoridrico che consente di ridurre notevolmente il contenuto di silice nel materiale trattato in alternativa alla setacciatura. Questa procedura, utilizzata attualmente per il recupero del tantalio, comporta notevoli perdite di materia prima. L'utilizzo di acido fluoridrico ha portato la trasformazione della silice in composti volatili rimossi per evaporazione.

Riferimenti bibliografici

1. Osamu Takeda e Toru H. Okabe (2014). Current resource and recycling technology for rare earths
2. M. Sagawa, ed.: in All about Neodymium Magnets, AGNE Gijutsu Center Inc., Tokyo, 2011 (ISBN 978-4-901496-58-2 C3054) (in Japanese).
3. Rare Metal News, No. 2493, 2011, p. 1, No. 2487, 2011, p. 1, No. 2460, 2010, p. 3. etc., Arumu Publishing Co., Tokyo (in Japanese).
4. K.Binnemans, P.T. Jones, K. Van Acker, B.Blanpain, B.Mishra, and D.Apellian. Rare earth economics: The balance problem. (2013)
5. Tobias Elwert, Daniel Goldmann, Thomas Schirmer, and Karl Strauß. Affinity of Rare Earth Elements to Silico-Phosphate Phases in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. (2014)
6. J.W Lyman and G.R. Palmer. Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap. (1993)
7. D. Schüler, M. Buchert, R. Liu, S. Dittrich, C. Merz, Study on Rare Earths and their Recycling, Öko-Institut e. V., Darmstadt 2011.
8. C. Sonich-Mullin, Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati 2012.
9. S. Shirayama and T.H. Okabe: J. Soc. Automot. Eng. Jpn., 2011, vol. 65, pp. 87–94 (in Japanese).
10. M. Pattanayak, D. Mohaparata and P.L. Nayak. Green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles from the leaf extract of *Syzygium Aromaticum* (clove)
11. <http://www.mmta.co.uk/tantalum-market-overview>
12. http://www.repubblica.it/solidarieta/emergenza/2013/07/19/news/il_costo_del_coltan-63325505/
13. <http://www.un.org/press/en/2003/sc7925.doc.htm>

14. H. Oka, Kinzoku (Materials Science and Technology), AGNE Gijutsu Center, Tokyo 72 (3) (2002) 211–215.
15. Yoshida et al. Method for recovering tantalum. Patent application Publication. No US 2013/0014611 A1 (2013)
16. Kunio Minetaa, Toru H. Okabeb :Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps (2004)
17. G. Angerer, L. Erdmann, F. Marscheider-Weidemann, M. Scharp, A. Lüllmann, V. Handke, M. Marwede, Roh-stoffe für Zukunftstechnologien, Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart 2009, 287.

Ringraziamenti

È per me doveroso rendere un grande ringraziamento a chi in questo periodo mi ha supportato per giungere a questo risultato. Per il lavoro di tesi ringrazio il prof. Dabalà per la professionalità, i consigli preziosi e la cordialità dimostratami. Ringrazio Katya Brunelli e Pietro Cerchier per la supervisione e le nozioni insegnatemi. Luca Pezzato per il supporto ed i numerosi problemi che mi ha risolto o evitato. Alberto Conte per le chiacchierate in campo ingegneristico e tecnologico e la simpatia. Giulia Zanmarchi per gli innumerevoli consigli riguardo alle apparecchiature del laboratorio e le piacevoli conversazioni. Tutti i laureandi e dottorandi con cui ho condiviso esperimenti positivi, alcuni fallimenti e molte ore faticose ma stimolanti nei vari laboratori.

Desidero inoltre ringraziare la mia famiglia per il supporto a tutto campo in questi lunghi anni universitari. Un ringraziamento speciale a Valentina che mi è stata affianco anche nei momenti di maggiore stress e fatica sempre cercando di sostenermi, consigliarmi o trovare il modo migliore per aiutarmi. Infine voglio salutare tutti gli amici, troppi per poterli elencare tutti, perché so che posso e potrò sempre contare su di loro in ogni situazione ed in ogni condizione.