



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

RECUPERO SELETTIVO DI ORO DA CIRCUITI STAMPATI DI SCARTO

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Laureando: Andrea Melotti 1229029

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. Introduzione pag.1
2. Scopo della tesi pag.5
3. Il processo idrometallurgico pag.6
 - 3.1 Uso dell'acqua regia per la lisciviazione dei metalli dai PCB pag.7
 - 3.2 Impiego di strutture aromatiche porose funzionalizzate con tiourea per l'adsorbimento selettivo di Au(III) pag.10
4. Conclusioni pag.17

1. INTRODUZIONE

Al giorno d'oggi l'umanità sta affrontando un salto tecnologico notevole, sfruttando dispositivi elettronici che sono diventati praticamente essenziali per la nostra vita. A causa delle continue innovazioni legate al design e alle funzionalità dei dispositivi, la quantità di rifiuti elettronici (RAEE) generati a livello globale aumenta ogni anno, come indica il monitoraggio globale dei rifiuti elettronici dell'Università delle Nazioni Unite (Figura 1). È interessante osservare che la quantità pro-capite di rifiuti elettronici aumenta nel tempo, nonostante l'incremento demografico^[1].

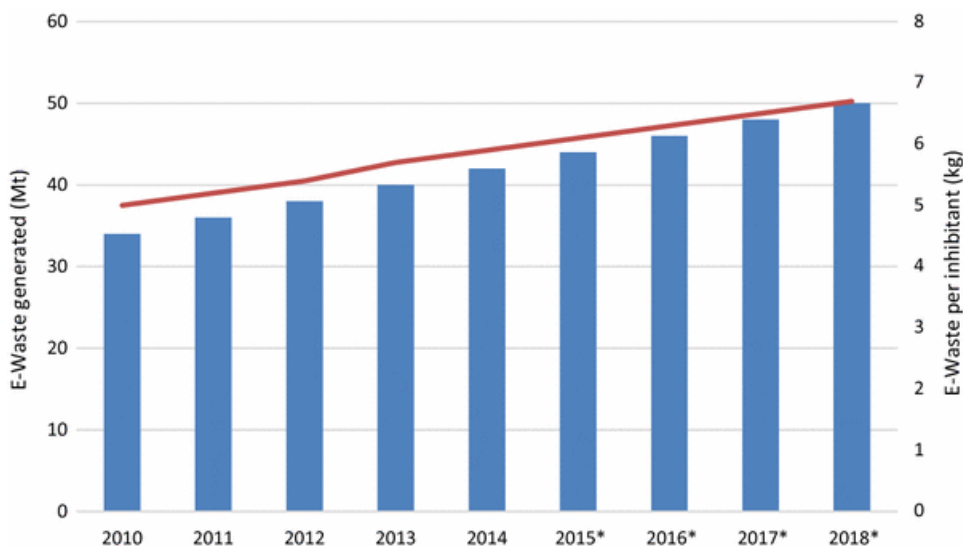


Figura 1: Rifiuti elettronici generati globalmente all'anno (barre) e rifiuti elettronici generati per abitante (linea)^[1].

Poiché i RAEE possono contenere composti di cadmio, cromo esavalente, piombo e mercurio, il loro continuo accumulo può recare danno alla salute non solo delle persone, ma anche dell'ambiente^[2]. Tuttavia, i RAEE non contengono solo gli inquinanti sopra menzionati, ma incorporano anche metalli preziosi come l'oro^[2]. Agli occhi di molti questo metallo viene associato solamente al mondo della gioielleria, ma è in realtà utilizzato massicciamente anche nell'ambito dell'industria elettronica, grazie alla sua elevata conducibilità termica ed elettrica. È importante notare che i circuiti stampati dei computer e dei telefoni cellulari possono contenere quantità di oro maggiori rispetto a quelle presenti nei minerali naturali: questo non solo rende i RAEE estremamente importanti dal punto di vista del recupero, ma anche una valida alternativa alla classica estrazione dai minerali con cianuro, particolarmente dannosa per la salute e pericolosa per l'ambiente^[3]. Un altro buon motivo per prendere in considerazione il recupero dell'oro dai dispositivi elettronici, in particolare dai circuiti stampati di scarto (PCB), è dato dal fatto che il contenuto di metallo dei minerali d'oro (ovvero il *grado*) è progressivamente diminuito a livello globale nel corso dell'ultimo secolo^[4]. Nel mercato c'è sempre una maggior richiesta di metalli preziosi come l'oro, quindi, anche in un'ottica di maggiore sostenibilità, i RAEE dovrebbero essere considerati con maggiore interesse come fonte secondaria.

Attualmente si stima che solo il 15% dei rifiuti elettronici mondiali venga riciclato: questo fa capire l'elevato potenziale in termini economico/ambientali che potrebbe derivare da una politica seria di recupero e riciclo dei diversi metalli presenti all'interno dei dispositivi tecnologici^[5]. Le cause di un tasso di riciclo così limitato sono diverse e tra queste possiamo citare la mancanza, specialmente nei paesi in via di sviluppo, di una legislazione sulla gestione dei rifiuti, la complessità e la varietà, in termini di tipologia e dimensioni, delle apparecchiature elettroniche e aspetti sanitari e ambientali^[6].

Sebbene faccia parte delle principali economie sviluppate, l'Italia mostra, negli ultimi anni, carenze significative nella gestione dei rifiuti solidi^[7]. Le problematiche riguardano la pianificazione della raccolta dei rifiuti, discariche non conformi agli standard minimi di sicurezza ambientale e un tasso di riciclo dei rifiuti in diminuzione^[7]. Ci sono, inoltre, differenze significative per quanto riguarda il recupero dei RAEE e il loro riciclo, anche tra le varie regioni, con il Nord Italia che mostra risultati migliori rispetto al Sud Italia^[7]. Per capire l'andamento negli anni del recupero e del riciclo dei rifiuti elettronici in Italia, risulta utile considerare il flusso di massa dei RAEE (Figura 2).

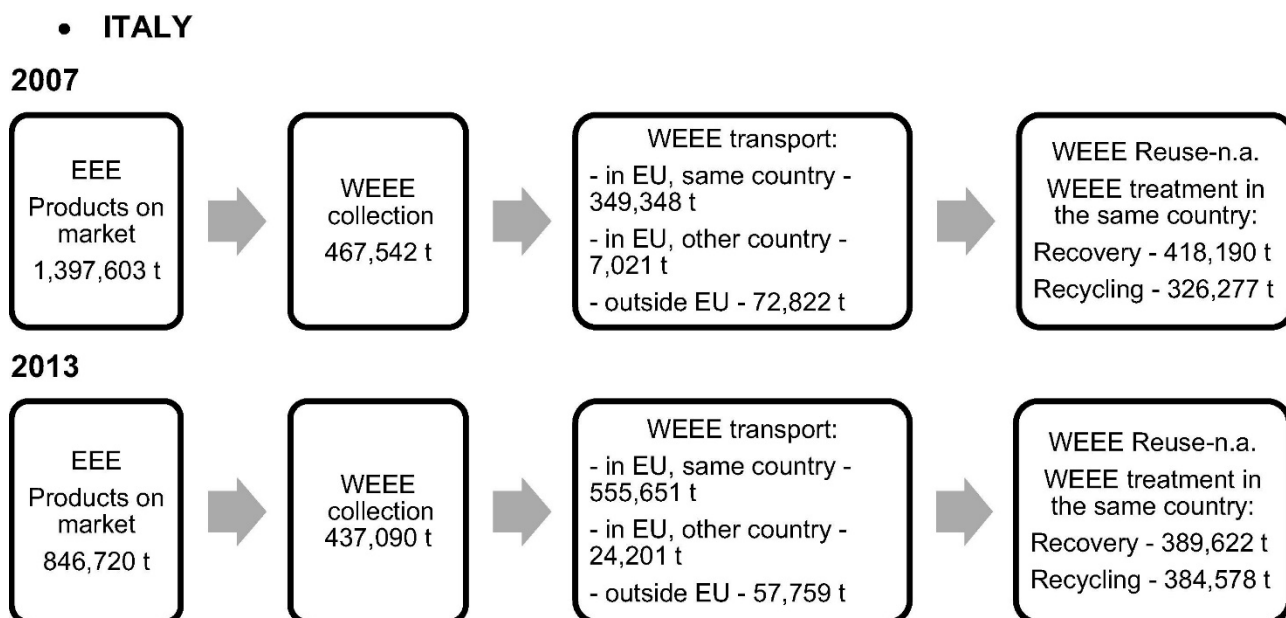


Figura 2: Flusso di massa dei RAEE per anno in Italia^[7].

Il flusso dei rifiuti elettronici indica come l'Italia negli anni abbia aumentato il trasporto di RAEE verso altri paesi della Comunità Europea^[7]. Inoltre, si nota anche che per valori simili di RAEE accumulati, il recupero e il riciclo nel nostro paese sia diminuito dal 2007 al 2013^[7]. Per confronto, si consideri il rapporto tra le quantità di rifiuti riciclati e trattati in diversi paesi europei (Tabella 1).

Tabella 1: RAEE riciclati rispetto a RAEE trattati, nel periodo 2007–2013^[7].

Riciclato/trattato	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Bulgaria	0,72	0,80	0,79	0,79	0,85	0,85	0,88
Germania	0,81	0,80	0,80	0,83	0,84	0,83	0,82
Italia	0,76	0,76	0,53	0,60	0,64	0,57	0,60
Romania	0,56	0,70	0,84	0,85	0,85	0,84	0,87
Svezia	0,90	0,83	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84

Dalla Tabella 1, i tassi di riciclo più elevati si riscontrano per Germania e Svezia, mentre gli stati che sono entrati a far parte dell'Unione Europea a partire dal 2007, come Romania e Bulgaria, hanno compiuto sforzi significativi per ottenere lo stesso tipo di prestazioni dei paesi più virtuosi^[7]. L'Italia occupa in questo caso l'ultimo posto, ma ciò non significa che l'Italia tratti quantità estremamente elevate di rifiuti^[7]. Infatti, Romania e Bulgaria hanno implementato pratiche virtuose e indirizzato i loro sforzi verso impianti di riciclaggio nuovi e moderni, mentre in paesi come l'Italia questi impianti sono più datati^[7]. La conclusione principale è che le economie sviluppate, come ad esempio la Germania e la Svezia, investono in misure di riciclo complete e coerenti, che assicurano il corretto trattamento dei flussi di rifiuti chiave, come i RAEE^[7]. Sebbene per paesi come Romania e Bulgaria, caratterizzati da economie fragili, l'implementazione della legislazione dell'UE risulti problematica, i progressi sono notevoli, specialmente se si considera il rapporto riciclato/ trattato presentato in Tabella 1^[7]. L'Italia rappresenta un caso speciale nell'analisi: sebbene sia considerato uno dei principali paesi sviluppati, non è così efficiente nell'ambito della gestione dei rifiuti, in particolare dei RAEE^[7]. Questi dati, seppur riferiti ad una decina di anni fa, indicano come l'Italia abbia necessità di investire in impianti di trattamento dei rifiuti elettronici. Ciò permetterebbe sicuramente di limitare l'esportazione di rifiuti e creare, di conseguenza, nuovi posti di lavoro, limitando al contempo i costi legati al trasporto. Questi investimenti necessari per la crescita del paese sono quindi un obiettivo da porsi per l'immediato futuro, in cui l'economia circolare assume un'importanza sempre più critica per la società e l'ambiente. La maggior parte dei RAEE consiste nei circuiti elettronici stampati (PCB), la cui composizione è molto eterogenea, ma è caratterizzata in linea di massima da metalli (40%), ceramica (30%) e plastica (30%)^[8]. Il contenuto medio ponderale dei diversi metalli presenti nei PCB è riportato in Tabella 2.

Tabella 2: percentuale in peso dei metalli principalmente presenti nei PCB^[8].

Numerazione	Metalli	% ponderale
1	Cu	49,0%
2	Zn	21,8%
3	Fe	11,6%
4	Ni	6,5%
5	Al	5,5%

Numerazione	Metalli	% ponderale
6	Pb	1,9%
7	Sn	1,7%
8	Ag	1,5%
9	Cr	0,5%
10	Au	0,1%
11	Pd	Traccia
12	Totale	100%

Il contenuto e la tipologia dei metalli presenti nei PCB indicano chiaramente che il recupero di metalli preziosi da questi dispositivi, in particolar modo quello selettivo, risulta particolarmente difficile. Infatti, le matrici da processare sono molto complesse e sono costituite da metalli di base (Cu, Al, Ni, Sn, Zn), metalli preziosi (Au, Ag, Pd) e metalli pericolosi (Cr, Pb). Inoltre, l'estrema diversità nella composizione dei RAEE alimenta lo sviluppo di processi specifici per i diversi materiali da trattare. In un'ottica impiantistica, l'intero impianto di trattamento dei rifiuti dovrebbe perciò essere estremamente flessibile, in modo tale da adattarsi al meglio all'eterogeneità dei RAEE.

In letteratura sono state proposte diverse strategie per il recupero dei metalli dalle apparecchiature elettroniche, ma quelle che sono state più approfondite e studiate sono la pirometallurgia, l'idrometallurgia e la biometallurgia^[9].

Attualmente, la pirometallurgia è la tecnologia più utilizzata a livello globale per il recupero dei metalli dai RAEE^[10]. In questo processo, gli scarti frantumati vengono bruciati in un forno o in un bagno di fusione, per fondere e rimuovere la plastica, nonché per formare una fase di scorie composta principalmente da ossidi metallici^[10]. La pirometallurgia è un processo di fusione complesso che presenta diversi inconvenienti, come, ad esempio, il consumo di energia elevato, la bassa selettività nei confronti dei metalli preziosi, l'alto investimento nell'impianto e l'emissione di inquinanti altamente tossici^[6]. Poiché lo scopo principale del recupero dei metalli è la salvaguardia dell'ambiente, il recupero non dovrebbe porre problemi di inquinamento atmosferico. Di conseguenza, la ricerca di nuove tecniche più rispettose per l'ambiente è diventata negli anni una necessità sempre più stringente che verosimilmente diventerà strategica nel futuro prossimo.

Di recente, il recupero dei metalli dai rottami elettronici è stato caratterizzato dallo sviluppo di una tecnologia alternativa alla pirometallurgia: l'idrometallurgia. Le tecnologie idrometallurgiche per il recupero di elementi critici e preziosi dai RAEE prevedono il pretrattamento meccanico dei rifiuti, la lisciviazione dei metalli mediante trattamento con un reagente adeguato, la purificazione della soluzione e il recupero dei metalli d'interesse^[6]. Il pretrattamento meccanico è necessario per separare quanto più possibile le parti metalliche d'interesse, da quelle non metalliche ed al contempo facilitarne l'estrazione^[6].

Una tecnica di recupero di metalli dai RAEE emersa di recente è la biometallurgia, che si basa sulla capacità di microrganismi (ad esempio, alghe, funghi, batteri) di adsorbire

selettivamente i metalli di interesse^[11]. Vi è un crescente interesse accademico e commerciale nel biotattamento dei rifiuti per il recupero dei metalli, che può essere attribuito al profilo ambientale potenzialmente migliore di questa tecnologia rispetto a quelle già consolidate, alla facilità e alla praticità di funzionamento, ai costi limitati e al potenziale di sviluppo futuro^[12]. Tuttavia, il principale svantaggio dell'approccio di recupero biometallurgico con i microrganismi è il tempo di elaborazione che è pari a molti giorni o settimane risulta perciò relativamente lento rispetto alle vie chimiche, che richiedono poche ore^[12].

La crescente attenzione sul recupero dei metalli preziosi dal riciclo dei rifiuti elettronici ha posto l'accento principalmente sulla lavorazione idrometallurgica. La compatibilità ambientale dell'idrometallurgia, rispetto alla pirometallurgia, ha motivato l'approfondimento del processo idrometallurgico di trattamento dei PCB di scarto e dei rottami elettronici^[13].

2. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo principale di questo lavoro di Tesi è l'identificazione, sulla base della letteratura scientifica, di un metodo di estrazione selettivo per l'oro dai circuiti stampati di scarto, basato principalmente sull'idrometallurgia. Solo di recente sono state proposte in letteratura possibili vie di estrazione selettiva dei metalli dai rifiuti RAEE. In passato, l'interesse era principalmente focalizzato sullo sviluppo di metodi per l'estrazione del maggior numero possibile di metalli dai RAEE. Poiché le matrici dei PCB sono estremamente eterogenee, il recupero di tutti i metalli presenti nei rifiuti elettronici comporta un numero elevato di operazioni unitarie e, conseguentemente, la reale applicabilità su scala industriale di questo approccio rimane piuttosto difficile. Al contrario, il recupero altamente selettivo dei principali metalli preziosi e/o difficilmente reperibili, presenti all'interno dei PCB, può risultare importante a livello industriale.

L'approccio biometallurgico non sarà indagato in questo lavoro di Tesi a causa della sua scarsa scalabilità. I microrganismi necessitano, infatti, di tempi di elaborazione estremamente lunghi, che risultano poco compatibili con le necessità industriali. Sebbene vengano proposti sempre più studi di letteratura inerenti la biometallurgia, nessuno di questi studia in maniera approfondita l'ipotetico sviluppo industriale.

La via di recupero che sarà descritta nel presente lavoro di Tesi è quella idrometallurgica, che risulta al momento significativamente più promettente rispetto a quella pirometallurgica. In particolare, l'approccio idrometallurgico è caratterizzato da una bassa emissione di gas tossici, polveri, anidride carbonica e anidride solforosa, da un basso consumo energetico e da un tasso di recupero elevato. Inoltre l'idrometallurgia non genera scorie, ad eccezione di alcune materie plastiche, ed è caratterizzata da condizioni di lavoro facilmente implementabili^[14]. Tuttavia, anche il processo idrometallurgico presenta alcuni svantaggi, in particolare legati alle grandi quantità di rifiuti che si generano durante i processi di lisciviazione e di estrazione^[15]. Di conseguenza, si cerca, grazie all'estrazione selettiva, di minimizzare i prodotti indesiderati e dannosi per l'ambiente, che inevitabilmente si formano durante la fase di trattamento dei PCB.

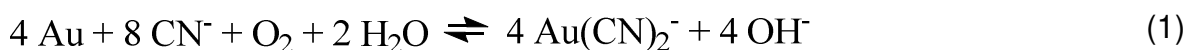
3. IL PROCESSO IDROMETALLURGICO

Il processo idrometallurgico prevede tipicamente una fase iniziale di smontaggio manuale dei RAEE, in modo da separare le parti di maggior valore come i circuiti elettronici stampati, da quelle di scarto, come le parti ceramiche o plastiche^[16]. Conseguentemente, si massimizza la redditività globale del processo e al contempo vengono eliminate le frazioni che possono interferire con le fasi successive della lavorazione^[16].

Dopo lo smantellamento manuale, i PCB sono solitamente sottoposti a pretrattamenti fisici essenziali per migliorare l'estrazione dei metalli^[16]. La prima fase consiste nella riduzione delle dimensioni fino ad un valore adeguato per il processo di trattamento scelto^[16]. La macinazione fine (che produce tipicamente particelle con dimensioni inferiori a 200 µm) è un prerequisito essenziale per i processi di lisciviazione successivi^[16]. A questo proposito, è stato riportato che la riduzione delle dimensioni dei PCB di scarto fino a 5 mm è necessaria per poter liberare in modo efficiente (≥97%) diversi metalli, come ad esempio rame, alluminio, e composti ferromagnetici^[17].

L'ultimo stadio prevede la separazione magnetica per eliminare i metalli ferrosi e viene completato con l'allontanamento dell'alluminio^[16].

Dopo la prima fase di pretrattamento, il processo continua con la lisciviazione con acido solforico e viene seguito da una separazione solido/liquido e dal recupero del rame dal liquido di lisciviazione ricco di rame, mediante neutralizzazione della soluzione^[14]. Il residuo ottenuto dalla lisciviazione con acido solforico va sottoposto ad un'ulteriore lisciviazione con cianuro o tiourea, per il recupero di metalli preziosi come l'oro^[14]. La lisciviazione con cianuro è stata la tecnica dominante per recuperare l'oro dalle risorse primarie e secondarie per più di un secolo, grazie al suo costo limitato e al basso consumo di reagenti^[1]. Il processo solitamente avviene a pH basici (pH=10), in cui lo ione CN⁻ forma un complesso solubile con l'oro(I)^[18]. La reazione che descrive l'ossidazione aerobica dell'oro elementare e il complessamento con anioni CN⁻ è la seguente:



Attualmente il metodo di estrazione con cianuro viene, per quanto possibile, evitato, a causa della sua nota ed elevata tossicità e dei problemi ambientali che ne derivano.

L'ultima fase del processo idrometallurgico consiste nel recupero dei metalli preziosi dai percolati ottenuti durante la fase di lisciviazione^[14]. Esistono molti metodi per recuperare ioni metallici dai percolati multimetallici, come ad esempio la precipitazione, l'estrazione liquido-liquido, lo scambio ionico e l'adsorbimento^[16]. I processi di recupero più utilizzati a livello industriale in anni recenti sono la precipitazione e l'estrazione liquido-liquido^[16].

Attualmente il processo idrometallurgico necessita di alcune revisioni, a causa, per esempio, dell'utilizzo del cianuro come agente lisciviante, che provoca seri rischi per

l'ambiente. Per questo motivo, in questo lavoro di Tesi, vengono presentati agenti liscivianti alternativi all'anione cianuro che presentano la massima efficienza estrattiva e al contempo risultino, per quanto possibile, compatibili con l'ambiente.

Anche i metodi obsoleti di estrazione liquido-liquido e di precipitazione vengono progressivamente soppiantati da tecnologie basate sull'adsorbimento^[19]. Questa scelta è data dal fatto che, rispetto ad altri approcci, l'adsorbimento risulta più affidabile grazie al suo funzionamento semplice e conveniente, al basso costo e all'elevata efficienza^[19]. Seguendo questa linea di pensiero, in questa Tesi vengono presentati agenti adsorbenti per l'estrazione selettiva dell'oro dalle soluzioni di lisciviazione e che risultano il più possibile adatti all'applicazione su scala industriale.

L'agente lisciviante più efficace, che sarà descritto nel dettaglio in questo elaborato, è l'acqua regia. L'acqua regia, infatti, è il miglior reagente per dissolvere l'oro, grazie all'elevata velocità di lisciviazione e all'elevato tasso di oro recuperato rispetto ad altri approcci di letteratura, basati ad esempio sull'impiego della tiourea e del tiosolfato di sodio^[18]. Le tecniche basate su leganti allo zolfo, più rispettose per l'ambiente, non sono all'altezza dell'acqua regia, in quanto presentano tassi di lisciviazione molto bassi e tempi di processamento molto lunghi^[16]. Tuttavia, anche l'acqua regia presenta svantaggi significativi: innanzitutto è molto corrosiva e il suo utilizzo richiede perciò investimenti iniziali per la costruzione di un reattore adeguato; inoltre, poiché la reazione sviluppa Cl_2 gassoso, è necessario prendere precauzioni particolari in materia di sicurezza^[16].

L'agente adsorbente selettivo per l'oro che verrà presentato in questo elaborato è basato su un materiale organico aromatico poroso modificata con tiourea (PAF-1-tiourea). Attualmente, sono stati sviluppati molti adsorbenti per l'estrazione di ioni d'oro dalle soluzioni ottenute dalla lisciviazione, che comprendono resine, materiali carboniosi porosi, nanomateriali e carbone attivo^[19]. Tuttavia, la maggior parte dei materiali utilizzati per la cattura dell'oro è difficile da modificare ed è caratterizzata da una scarsa efficienza di adsorbimento e da una bassa selettività per l'oro^[19]. Di conseguenza, è necessario sviluppare adsorbenti, come PAF-1-tiourea, che abbiano una forte affinità per l'oro in modo da migliorarne l'estrazione^[19]. Inoltre, al fine di ridurre i costi nel processo di recupero, gli adsorbenti devono catturare rapidamente l'oro e presentare al contempo un'elevata capacità di assorbimento^[19]. Poiché il percolato contenente oro, ottenuto dalla lisciviazione con acqua regia, presenta un'acidità estremamente elevata, è necessario identificare adsorbenti che siano resistenti agli acidi e allo stesso tempo presentino una buona capacità di adsorbimento in queste condizioni^[19]. All'atto pratico, la scelta di adsorbenti che rispondano a queste caratteristiche è attualmente limitata^[19].

3.1 Uso dell'acqua regia per la lisciviazione dei metalli dai PCB

I PCB vengono inizialmente pretrattati meccanicamente, per eliminare le parti plastiche, ceramiche, ferrose ed infine l'alluminio. Lo stadio successivo consiste nella lisciviazione con acqua regia, per portare in soluzione tutti i metalli preziosi, come l'oro, che necessitano di essere recuperati. L'acqua regia, ovvero una soluzione 3:1 vol di

HCl ed HNO₃ concentrati, è in grado, infatti, di attaccare metalli nobili come oro, palladio e platino. È interessante notare che, singolarmente, nessuno dei due acidi riesce ad attaccare i metalli nobili. Infatti, per attaccare i metalli nobili come Au, che presentano valori elevati di E⁰, è necessaria non solo la presenza di una forte ossidante come HNO₃ concentrato, ma serve anche un agente complessante come l'anione Cl⁻, che complessa la specie ossidata, abbassandone di fatto il valore del potenziale attuale rispetto all'E⁰.

In letteratura è riportato l'attacco con acqua regia di PCB pretrattati meccanicamente (rapporto Solido/Liquido di 500 g/dm³). Poiché un aumento della temperatura aumenta la velocità del processo di lisciviazione, il test è stato eseguito a 60°C; questa temperatura viene considerata la soglia massima di lavoro, in quanto a valori superiori diventano significative le reazioni di decomposizione dell'acqua regia^[20]. La cinetica di lisciviazione dell'Au(III) è stata studiata misurando la concentrazione di Au in soluzione, a intervalli di 30 min per un totale di 180 min di lisciviazione. La prova è stata eseguita immergendo preventivamente i PCB in HNO₃ al 50 v/v % per rimuovere i metalli non nobili presenti nei rifiuti elettronici^[20].

La scelta di applicare uno stadio preliminare di lisciviazione con HNO₃ serve non solo per migliorare la produttività del processo, ma anche per poter recuperare selettivamente metalli potenzialmente utili o dannosi per l'uomo e l'ambiente, come, ad esempio, il Pb. Il pretrattamento con HNO₃ permette non solo di recuperare altri metalli dalla soluzione di lisciviazione, ma anche di massimizzare l'efficienza della lisciviazione successiva di oro con acqua regia. Per capire quali metalli possano essere effettivamente lisciviati durante questa prima fase, si considerino i valori di ΔG⁰ (Tabella 3) delle reazioni chimiche con HNO₃ dei metalli non nobili maggiormente presenti nei PCB^[20]:

Tabella 3: ΔG⁰ possibili reazioni chimiche dei metalli con HNO₃.

Reazione di lisciviazione	ΔG ⁰ _{298 K}	ΔG ⁰ _{333 K}
	kJ·mol ⁻¹	
$a Me^* + b HNO_3 \rightarrow a Me^* (NO_3)_2 (aq) + c NO_2 (g) + d H_2O$	<0	<0
$Sn + 4HNO_3 \rightarrow SnO_2 (s) + 4NO_2 (g) + 2H_2O$	-462,95	-492,19
$Sn + 4HNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_2 (aq) + 2NO_2 (g) + 2H_2O$	-310,52	-319,70
$2Sb + 6HNO_3 \rightarrow Sb_2O_3 (s) + 6NO_2 (g) + 3H_2O$	-408,56	-445,91

* Me = Fe, Zn, Pb, Co, Ni, Cu, Ag in ordine di spontaneità di reazione (valore negativo decrescente ΔG⁰); a, b, c, d, x, y: coefficienti stechiometrici; (aq) = acquoso; (s) = solido; (g) = gas.

Come si può apprezzare dai valori negativi di ΔG⁰, che indicano la spontaneità delle reazioni, non solo vengono lisciviati Fe, Zn, Pb, Co, Ni e Cu durante questa prima fase, ma anche l'argento. Ci si può attendere, alla luce dell'ordine di spontaneità di reazione riportato in Tabella 3, che metalli come Ag e Cu possano quindi rimanere nel solido, ed essere rimossi nella successiva fase di lisciviazione con acqua regia. Ad esempio, con una concentrazione di HNO₃ a 8 mol/dm³, dopo 60 minuti di lisciviazione, l'efficienza di lisciviazione raggiunta per l'Ag è pari all'87%^[20]. Si rimarca quindi la necessità

di utilizzare un materiale adsorbente che riesca, anche in presenza di altri ioni metallici, ad estrarre in maniera selettiva l'Au da soluzioni di lisciviazione.

Dopo lo stadio di lisciviazione preliminare con HNO₃, si effettua la lisciviazione con acqua regia, fondamentale per portare in soluzione l'Au presente nei PCB. Oltre all'oro, l'acqua regia dissolve anche altri metalli nobili presenti nei PCB, come il platino, insieme anche alle tracce di argento e rame rimaste dalla fase precedente. Le reazioni di attacco di Au, Cu, Ag e Pt con acqua regia sono schematizzate nelle equazioni 2-5:



Dall'attacco dell'argento con acqua regia si forma un precipitato di AgCl, che può essere facilmente recuperato per filtrazione. Gli altri metalli, invece, formano complessi solubili.

La relazione tra l'efficienza di lisciviazione di Au in funzione del tempo, a temperatura (60 °C), velocità di agitazione (300 giri/min) costanti e con rapporto Solido/Liquido pari a 500 g/dm³ è riportata in Figura 3.

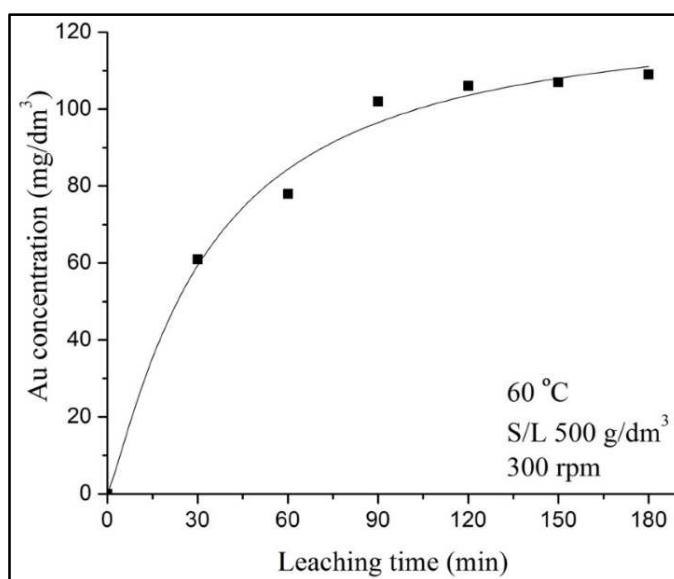


Figura 3: Lisciviazione di Au in funzione del tempo^[20].

Per tempi di reazione superiori a 120 minuti non si osserva un aumento significativo della lisciviazione nel tempo. La concentrazione di oro nel tempo è stata quantificata mediante assorbimento atomico^[20]. Nelle condizioni sperimentali considerate, è stato possibile lisciviare dell’Au in due ore con un’efficienza del 99%. L’efficienza dell’estrazione viene calcolata in accordo con l’equazione 6:

$$\text{Efficienzadiestrazione}\% = \frac{[\text{Metallo}]_{\text{soluzione dilisciviazione}}}{[\text{Metallo}]_{\text{soluzione dilisciviazione}} + [\text{Metallo}]_{\text{residuo solido}}} \times 100 \quad (6)$$

L’attacco con acqua regia, preceduto da uno stadio preliminare di lisciviazione con HNO₃, permette di raggiungere un ottimo tasso di lisciviazione in tempi di processo molto limitati^[18]. Questo risultato è molto interessante e non può essere ottenuto con altri tipici reagenti di lisciviazione riportati in letteratura, come ad esempio il tiosolfato di sodio e la tiourea^[18]. Sebbene reagenti come l’acqua regia causino problemi di corrosione dell’impianto, il loro impiego risulta spesso vantaggioso. L’uso di liscivianti molto più blandi e facilmente manipolabili come il tiosolfato di sodio o la tiourea, porta a valori di efficienza di estrazione decisamente meno vantaggiosi rispetto all’acqua regia^[18]. Inoltre, anche i tempi di reazione, che determinano la produttività del processo, sono estremamente più lunghi per tiosolfato e tiourea^[18]. Allo stato attuale, il metodo di lisciviazione basato sui trattamenti con HNO₃ e acqua regia rappresenta una soluzione efficace per il recupero di Au da circuiti elettronici stampati di scarto.

3.2 Impiego di strutture aromatiche porose funzionalizzate con tiourea per l’adsorbimento selettivo di Au(III)

Negli ultimi anni sono stati studiati molti materiali porosi per l’assorbimento selettivo di Au(III) da percolati acidi^[22]. In particolare, lo sviluppo delle strutture metallorganiche (MOF) è stato particolarmente rapido, grazie all’elevata area superficiale specifica, che rende i materiali particolarmente promettenti in molteplici campi di applicazione^[22]. Sfortunatamente, i MOF soffrono tipicamente di una bassa stabilità termica, che limita gravemente le loro applicazioni tecnologiche^[22]. Questi problemi di bassa stabilità potrebbero essere risolti sostituendo i legami di coordinazione, tipici dei MOF, con legami covalenti più forti, come osservato nelle strutture organiche covalenti (COF)^[22]. Tuttavia, i COF e i polimeri organici porosi finora riportati hanno aree superficiali inferiori rispetto ai MOF, pertanto sono necessari ulteriori sforzi per ottenere COF ad elevata area superficiale specifica^[22].

Le strutture aromatiche porose (PAF) rappresentano una classe di materiali emergenti, caratterizzati da una struttura rigida simile a quella del diamante^[19]. Nello specifico, i PAF sono interamente costituiti da composti organici privi di centri metallici nella struttura. La sintesi del materiale PAF-1, che mediante opportuna funzionalizzazione sarà reso adatto per adsorbire l’oro dalle soluzioni acide è schematizzata in Figura 4.

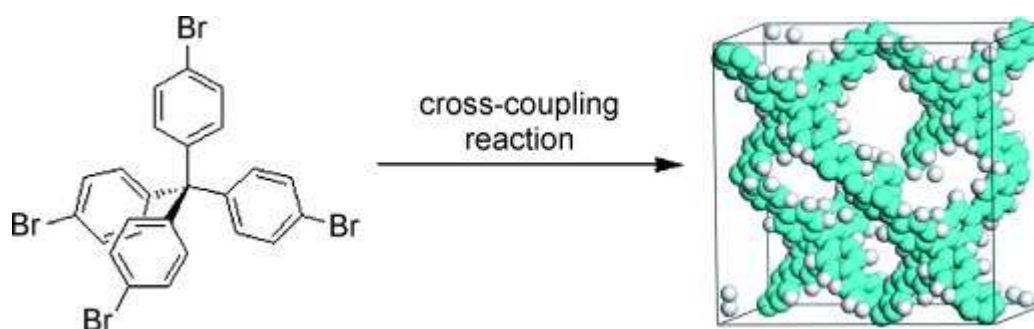


Figura 4: schema della sintesi di PAF-1, a destra le sfere azzurre rappresentano atomi di carbonio, mentre quelle bianche rappresentano atomi di idrogeno^[22].

La sintesi prevede l'impiego di tetrakis(4-bromofenil)metano, come unità di costitutiva tetraedrica, i cui anelli fenilici verranno accoppiati tramite la reazione di *cross-coupling* di Ullmann, catalizzata da Ni⁰^[22]. La presenza di anelli aromatici è un vantaggio, in quanto permette di introdurre diversi gruppi funzionali nel materiale, mantenendo comunque la struttura di fondo inalterata^[19].

Il fattore chiave per progettare materiali assorbenti per l'oro basati su PAF è la funzionalizzazione del materiale con siti adatti alla cattura del metallo d'interesse. L'affinità e la selettività del materiale per l'oro dipendono dagli atomi donatori dei gruppi funzionali dell'assorbente. Sulla base del principio acido-base hard e soft, gli ioni Au³⁺ sono caratterizzati da una densità elettronica estesa e facilmente deformabile ("soft") e tendono perciò a legarsi preferenzialmente a leganti con atomi donatori, come S e N, che sono caratterizzati a loro volta da densità elettroniche espanse e facilmente polarizzabili, per formare legami stabili. Nello studio di letteratura considerato, il materiale PAF-1 è stato funzionalizzato con tiourea, per ottenere l'assorbente PAF-1-tiourea, che mostra elevate capacità di adsorbimento e selettività per l'estrazione dell'oro^[19]. È interessante osservare che questo PAF mantiene un'eccellente capacità di estrarre l'oro da soluzioni estremamente acide, come quelle che si ottengono dalla lisciviazione con acqua regia dei PCB, mostrando al contempo elevate stabilità ed efficienza, rispetto ad altri comuni adsorbenti^[19].

Per funzionalizzare PAF-1 con gruppi tioureidici, gli anelli aromatici della struttura di partenza vengono nitrati mediante trattamento con HNO₃ concentrato, utilizzando anidride acetica come solvente; questo stadio iniziale permette di ottenere il materiale PAF-1-NO₂. Successivamente i nitrogruppi vengono ridotti con SnCl₂·2H₂O in metanolo, per ottenere il materiale PAF-1-NH₂^[19]. Infine, i gruppi tioureidici vengono ottenuti mediante trattamento del materiale con isotiocianato di metile in metanolo (Figura 5).

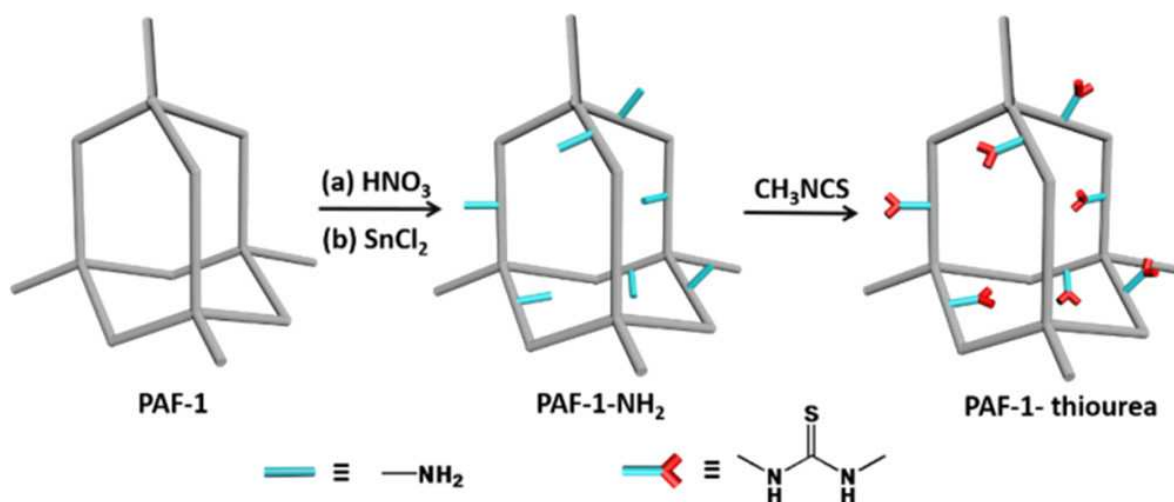


Figura 5: Schema della preparazione di PAF-1-tiourea^[19].

Dalle isoterme di adsorbimento di N₂, applicando il modello di Langmuir, si evince come sia PAF-1, che PAF-1-tiourea, mostrino valori di area superficiale specifica tipici di materiali microporosi^[19]. Quest'ampia superficie specifica permette un grado di funzionalizzazione elevato che rende possibile chelare l'oro in maniera molto efficiente, circostanza incompatibile con un materiale macroporoso.

Per valutare le prestazioni del materiale assorbente è opportuno studiare la cinetica di adsorbimento di Au(III). A questo scopo, sono stati considerati tre modelli per interpretare i risultati sperimentali: diffusione di pseudo-primo ordine, pseudo-secondo ordine e diffusione intraparticella, corrispondenti rispettivamente ai casi in cui lo stadio cineticamente determinante sia la diffusione nei pori, l'adsorbimento chimico sui siti attivi e la diffusione intraparticellare. Per capire quale dei tre modelli possa descrivere meglio il profilo sperimentale dell'adsorbimento di Au(III), 50 mg di PAF-1-tiourea sono stati sospesi in una soluzione di acido cloroaurico con concentrazione di Au(III) a 100 ppm^[19]. La quantità adsorbita q_t e l'efficienza del recupero di oro, sono stati calcolati con le equazioni 7 e 8; si fa notare che l'espressione dell'efficienza di recupero percentuale è consistente con l'equazione 6 (Paragrafo 3.1), riportata da altri autori.

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \times V \quad (7)$$

$$\text{efficienzadirecupero}\% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

Nelle equazioni 7 e 8 q_t (mg/g) rappresenta la quantità di Au(III) adsorbita su PAF-1-tiourea in un dato momento, C_i (mg/L) e C_t (mg/L) sono la concentrazione iniziale e la concentrazione in un dato momento degli ioni metallici in soluzione, rispettivamente, V (L) è il volume della soluzione e m (g) è la massa dell'adsorbente (PAF-1-tiourea). La capacità di adsorbimento di PAF-1-tiourea per Au(III) aumenta rapidamente nella fase di adsorbimento iniziale, a causa della presenza di un numero elevato di siti attivi di adsorbimento su PAF-1-tiourea^[19]. All'aumentare del tempo di contatto, i siti attivi sulla superficie adsorbente sono saturati da Au(III) e la curva di adsorbimento raggiunge un valore di plateau (Figura 6).

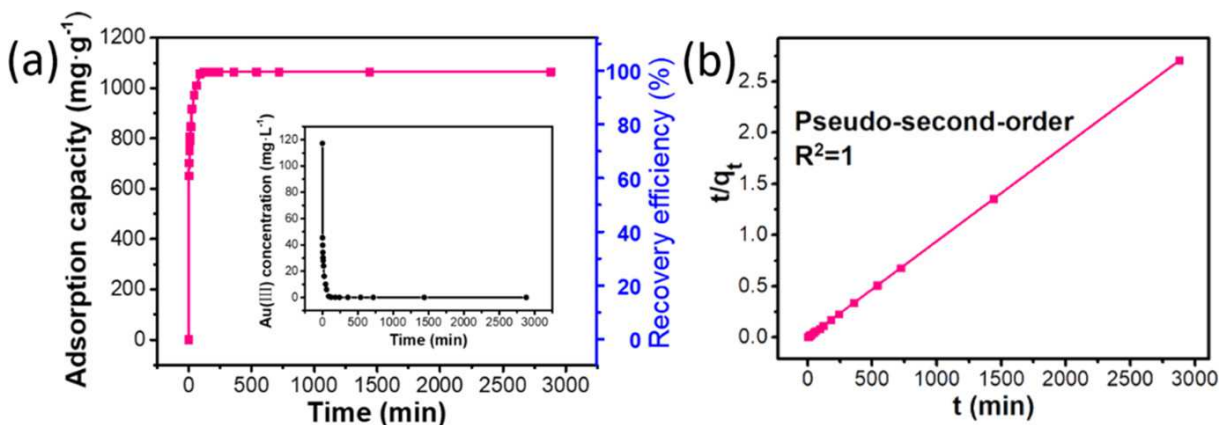


Figura 6: (a) Cinetica di adsorbimento di Au(III) su PAF-1-tiourea. (b) Modello di pseudo-secondo ordine^[19].

Sperimentalmente l'efficienza di recupero di Au(III) ha raggiunto il 91,3% a 45 min e il 99,9% dopo 4 h^[19]. L'interpolazione dei risultati sperimentali è buona solo con il modello di pseudo-secondo ordine^[19]. Ne consegue che lo stadio lento del processo è verosimilmente la velocità di adsorbimento, che è rappresentata dall'adsorbimento chimico di Au(III) sui siti attivi.

Informazioni utili sul processo e sul materiale possono essere ottenute dall'isoterma di adsorbimento di Au(III) su PAF-1-tiourea. Per determinare l'isoterma di adsorbimento sono state preparate diverse soluzioni a concentrazione nota di Au(III) (20, 50, 65, 80, 100, 120, 150, 200, 300, 400 e 500 ppm), a ciascuna delle quali è stata aggiunta una massa pari a 5 mg di PAF-1-tiourea^[19]. La quantità di Au(III) adsorbita all'equilibrio da PAF-1-tiourea è stata calcolata utilizzando l'equazione 9:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (9)$$

dove q_e è la quantità di Au(III) adsorbito (mg/g) e C_i (mg/L) e C_e (mg/L) sono rispettivamente le concentrazioni iniziale e di equilibrio degli ioni metallici. V (L) si riferisce al volume della soluzione e m (g) è la massa dell'adsorbente.

L'isoterma di adsorbimento si ottiene rappresentando in un grafico q_e in funzione di c_e (Figura 7).

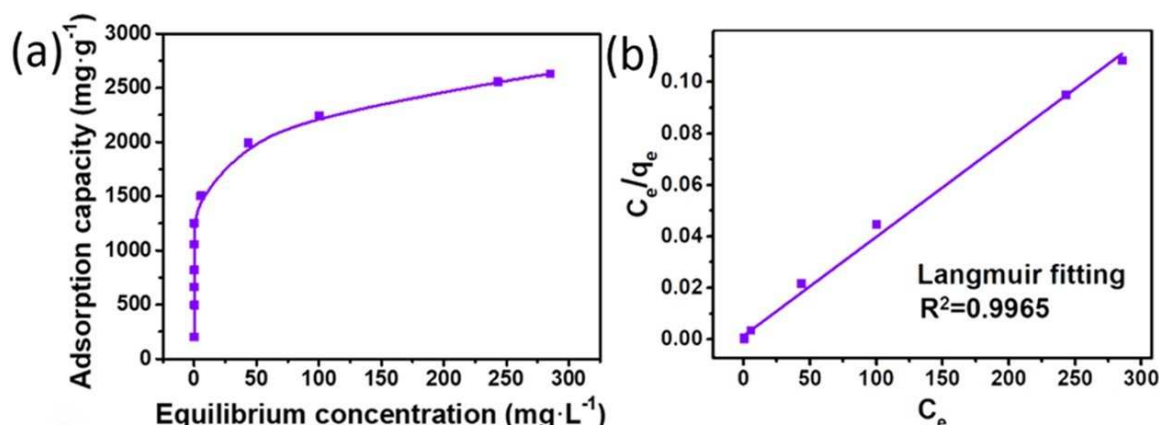


Figura 7: (a) isoterma di adsorbimento di Au(III) su PAF-1-tiourea; (b) interpolazione mediante isoterma di adsorbimento di Langmuir^[19].

Per concentrazioni limitate di Au(III), la quantità adsorbita aumenta in modo significativo all'aumentare della concentrazione di Au(III), per raggiungere l'equilibrio di adsorbimento a concentrazioni elevate. L'isoterma di adsorbimento viene descritta in modo soddisfacente con il modello di Langmuir^[19]. A conferma di ciò, si osserva un buon accordo tra la quantità massima di Au(III) adsorbita durante l'esperimento ($2600,99 \text{ mg/g}$) e la quantità massima prevista dal modello di Langmuir ($2629,87 \text{ mg/g}$)^[19].

Considerando la presenza di gruppi amminici non reagiti nella PAF-1-tiourea, che risultano protonati in ambiente acido, ci si può aspettare che la chelazione mediante gli atomi di S e N non sia l'unica interazione tra l'adsorbente e Au(III). AuCl_4^- viene adsorbito sul materiale anche attraverso interazioni elettrostatiche con i gruppi amminici protonati. Inoltre, gli atomi di N o S hanno la capacità di ridurre gli ioni metallici adsorbiti^[23], pertanto, i gruppi funzionali della tiourea potrebbero ridurre Au(III) ad Au(I) e Au(0)^[19].

Per delineare un ipotetico meccanismo che descriva l'adsorbimento di Au(III) su PAF-1-tiourea, si assume che gli ioni Au(III) vengano inizialmente adsorbiti su PAF-1-tiourea attraverso chelazione ed interazioni elettrostatiche; successivamente, Au(III) viene in parte ridotto ad Au(I) e Au(0). Au(0) presente principalmente sotto forma di nanoparticelle si deposita nella struttura microporosa del materiale^[19].

Per poter utilizzare PAF-1-tiourea in ambito tecnologico, è necessario valutarne la selettività verso il centro metallico di interesse, il riuso e la rigenerazione, in modo da minimizzare i costi del processo.

La selettività di PAF-1-tiourea per Au(III) è stata studiata in presenza di più ioni metallici interferenti, inclusi metalli comuni (Na^+ , Mg^{2+} e K^+) ed altri metalli tipicamente presenti nei PCB (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e Cd^{2+}), la cui concentrazione (50 ppm) è stata fissata ad un valore pari a 10 volte quella di Au(III); la massa di PAF-1-tiourea utilizzata negli esperimenti è stata fissata a 2 mg^[19]. La diversa affinità del materiale per gli ioni metallici è stata valutata sulla base della K_d , ovvero il coefficiente di distribuzione di un determinato ione. L'espressione di K_d è riportata nell'equazione 10.

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (10)$$

L'equazione 10 rappresenta l'espressione analitica di K_d , C_0 (mg/L) e C_e (mg/L) sono rispettivamente le concentrazioni iniziale e di equilibrio dello ione metallico, V è il volume della soluzione (mL) e m è la massa dell'adsorbente (mg).

I valori di K_d determinati per i diversi ioni metallici sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3: Valori di K_d per diversi ioni metallici^[19].

	Coexisting ions									
	Au(III)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Na(I)	Mg(II)	K(I)	Fe(III)
K_d	4179	0.417	0.648	0.645	0.489	0.227	0.245	0.326	0.149	1.779

Si nota come il valore più elevato del coefficiente di distribuzione su PAF-1-tiourea si osservi proprio per Au(III).

I risultati mostrano chiaramente l'elevata affinità di PAF-1-tiourea per Au(III) e che la presenza di ioni interferenti abbia un effetto trascurabile sull'adsorbimento metallo di interesse.

La possibilità di rigenerare e riutilizzare PAF-1-tiourea rappresenta una condizione assolutamente necessaria per un'effettiva applicabilità su scala industriale di questo materiale. Sulla base del meccanismo di adsorbimento dell'oro proposto per PAF-1-tiourea, una possibile strategia per rigenerare almeno in parte il materiale consiste nel ridurre completamente, utilizzando un opportuno agente riducente, l'Au(III) ad Au(0). La riduzione di Au(III) potrebbe permettere di ripristinare, almeno in parte, la capacità del materiale di adsorbire l'oro, in quanto ad esempio i gruppi amminici risulterebbero nuovamente disponibili per l'adsorbimento di ulteriore Au(III) in seguito alla riduzione degli ioni metallici^[19]. A questo punto Au(0) che si deposita nella struttura del materiale adsorbente può essere recuperato calcinando PAF-1-tiourea a fine vita, alla temperatura di 900°C^[19]. Questa serie di stadi consente di minimizzare le perdite del metallo prezioso stesso, mantenendo al minimo i costi globali del processo.

Gli esperimenti di rigenerazione e riutilizzabilità sono stati eseguiti utilizzando una soluzione di acido ascorbico 0.05 M per ridurre Au(III) catturato dai gruppi solforati e azotati della tiourea ad Au(0). A temperatura ambiente, PAF-1-tiourea (20 mg) è stata sospesa in 40 mL di soluzione 100 ppm di Au(III) e agitata a velocità costante. Successivamente, sono stati prelevati 5 mL della sospensione e l'adsorbente è stato rimosso mediante filtrazione dopo 24 ore, per isolare il filtrato rimanente. PAF-1-tiourea è stato poi immerso in 50 mL di acido ascorbico 0.05 M per 5 ore, al fine di ridurre Au(III). Questo processo è stato ripetuto 10 volte e il filtrato è stato analizzato mediante ICP per determinare il contenuto di Au^[19]. I risultati indicano che, durante i primi cinque cicli, l'efficienza di recupero supera il 95%, per diminuire significativamente a partire dal sesto ciclo e ad assestarsi al 52.18% dopo dieci cicli (Figura 8).

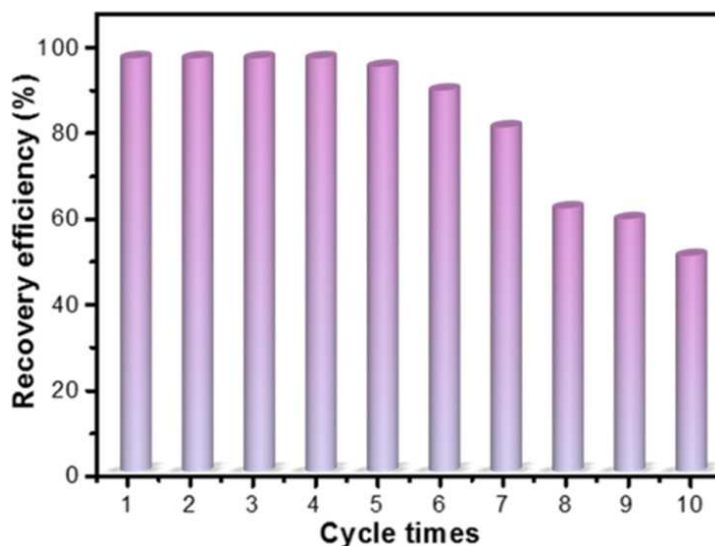


Figura 8: efficienza di recupero di PAF-1-tiourea nei confronti di Au(III) in dieci prove successive di riciclo^[19].

In generale, l'andamento dell'efficienza di recupero di PAF-1-tiourea riportato in Figura 8 è verosimilmente causata dalla progressiva modificazione del materiale durante l'adsorbimento, in particolare dall'aumento del contenuto di Au(0) nello scheletro di PAF-1-tiourea^[19]. In generale, però, l'adsorbente mostra prestazioni promettenti e vale la pena approfondire l'effettiva possibilità di impiego su scala tecnologica del materiale. L'aumento del contenuto di Au(0) nella struttura del materiale adsorbente può essere chiaramente osservato mediante caratterizzazioni SEM di PAF-1-tiourea prima e dopo l'adsorbimento (Figura 9).

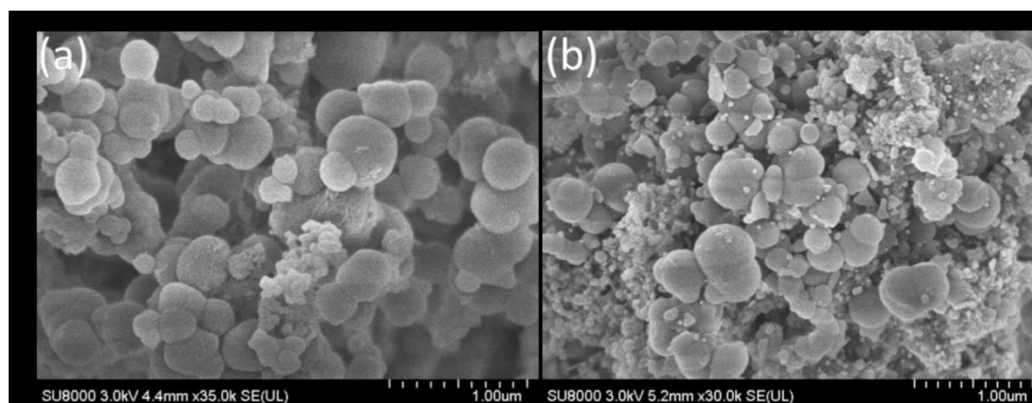


Figura 9: immagine SEM di PAF-1-tiourea (a) prima (b) dopo l'adsorbimento di Au^[19].

Dopo le prove di laboratorio basate sull'impiego di soluzioni modello, il materiale PAF-1-tiourea è stato infine utilizzato per estrarre selettivamente l'oro da una CPU.

In un tipico esperimento, 5 mg di PAF-1-tiourea sono stati utilizzati per studiare l'efficienza di recupero di oro da 25 ml di percolato acido, ottenuto trattando con acqua regia i rifiuti elettronici. In queste condizioni è stata studiata la cinetica di adsorbimento per determinare se il percolato acido, con un pH estremamente basso, avrebbe influenzato il tasso di adsorbimento.

I risultati mostrano che l'89.69% di Au(III) è stato recuperato entro 1 min; dopo 5 min, l'efficienza di recupero è aumentata al 98,73% ed infine il 99,22% di Au(III) è stato recuperato entro 30 minuti^[19]. Ciò dimostra che le condizioni estremamente acide non influiscono sull'estrazione da parte di PAF-1-tiourea. La selettività del materiale adsorbente è stata studiata anche in presenza degli interferenti più comuni, ovvero Cu(II) e Ni(II). I risultati ancora una volta confermano l'elevata selettività di PAF-1-tiourea nei confronti di Au(III), con efficienze di recupero pari a 99,69, 4,684 e 3,598%, rispettivamente per Au(III), Cu(II) e Ni(II)^[19]. Questi risultati molto incoraggianti giustificano l'interesse verso PAF-1-tiourea come materiale adsorbente innovativo.

4. Conclusioni

Il recupero selettivo dell'oro da rifiuti elettronici di scarto, in particolare dai PCB, rappresenta un problema tecnologico e ambientale molto importante. Il recupero viene effettuato con un approccio idrometallurgico, che viene spesso preferito rispetto ai processi pirometallurgici e biometallurgici. La scelta è tipicamente motivata sia dall'impatto ambientale inferiore, che dalle migliori prospettive di applicazione su scala industriale. Il primo stadio del processo prevede alcune operazioni unitarie necessarie ad eliminare le parti di scarto dei RAEE, come ad esempio la parte plastica o ceramica; tale processo serve al contempo per iniziare ad eliminare i metalli di base, che possono interferire con l'estrazione selettiva dell'oro. Il secondo stadio del processo prevede la lisciviazione acida, che può essere costituito da due operazioni distinte: un trattamento iniziale con HNO_3 che serve per lisciviare il maggior numero possibile di metalli non nobili come Cu, Ni, Pb e la lisciviazione con acqua regia, necessaria per disciogliere l'oro, che non viene attaccato da HNO_3 . La scelta di impiegare due stadi distinti di lisciviazione è resa necessaria sia per aprire la strada a metodi di estrazione di altri metalli diversi da quelli preziosi come l'oro, che per allontanare il maggior numero di metalli interferenti. L'acqua regia, a differenza di altri liscivianti più rispettosi per l'ambiente, mostra tassi di lisciviazione elevatissimi, accoppiando anche tempi di processamento brevi. L'ultimo stadio del processo idrometallurgico consiste nell'estrazione del metallo dalla soluzione di lisciviazione. Per questo stadio finale un agente adsorbente particolarmente promettente e altamente selettivo per l'oro è il materiale PAF-1-tiourea, che può essere utilizzato in condizioni di acidità molto severe. Questo materiale adsorbente innovativo si è dimostrato molto promettente, accoppiando tassi di recupero molto elevati, selettività eccellente ed infine buona riutilizzabilità. Queste caratteristiche sono necessarie per rendere effettivamente utilizzabile PAF-1-tiourea in applicazioni industriali.

In futuro il recupero e il riciclo dei metalli dai RAEE e da rifiuti provenienti da diversi ambiti industriali porterà ad un profondo cambiamento nei processi produttivi stessi, accompagnando una fase di produzione, ad una di recupero dei rifiuti stessi. Questa esigenza è resa prioritaria innanzitutto per motivi ambientali, ma anche per la sempre maggiore difficoltà nel reperire materie prime. Nell'ambito del recupero dei metalli dai rifiuti elettronici di scarto, è necessario sviluppare strategie efficaci e rispettose dell'ambiente. Per esempio, sarebbe importante identificare materiali adsorbenti altamente efficienti e sostituire l'acqua regia con agenti liscivianti rispettosi per l'ambiente, che

mantengono al contempo gli stessi tempi di processamento e i medesimi tassi di lisciviazione. Lo sviluppo di queste tecnologie e il miglioramento dei processi attuali rappresenteranno una sfida per il futuro dell'umanità.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Birich, A.; Raslan Mohamed, S.; Friedrich, B. Screening of Non-Cyanide Leaching Reagents for Gold Recovery from Waste Electric and Electronic Equipment. *J. Sustain. Metall.* **2018**, *4* (2), 265–275. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0160-x>.
- (2) Hoque, B.; Kolev, S. D.; Cattrall, R. W.; Gopakumar, T. G.; Almeida, M. I. G. S. A Cross-Linked Polymer Inclusion Membrane for Enhanced Gold Recovery from Electronic Waste. *Waste Manag.* **2021**, *124*, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.009>.
- (3) Hoque, B.; Kolev, S. D.; Cattrall, R. W.; Gopakumar, T. G.; Almeida, M. I. G. S. A Cross-Linked Polymer Inclusion Membrane for Enhanced Gold Recovery from Electronic Waste. *Waste Manag.* **2021**, *124*, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.009>.
- (4) Norgate, T.; Haque, N. Using Life Cycle Assessment to Evaluate Some Environmental Impacts of Gold Production. *J. Clean. Prod.* **2012**, *29–30*, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.042>.
- (5) Shaikh, S.; Thomas, K.; Zuhair, S. An Exploratory Study of E-Waste Creation and Disposal: Upstream Considerations. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *155*, 104662. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104662>.
- (6) Andrade, D. F.; Castro, J. P.; Garcia, J. A.; Machado, R. C.; Pereira-Filho, E. R.; Amarasiriwardena, D. Analytical and Reclamation Technologies for Identification and Recycling of Precious Materials from Waste Computer and Mobile Phones. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131739. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131739>.
- (7) Ibanescu, D.; Cailean (Gavrilescu), D.; Teodosiu, C.; Fiore, S. Assessment of the Waste Electrical and Electronic Equipment Management Systems Profile and Sustainability in Developed and Developing European Union Countries. *Waste Manag.* **2018**, *73*, 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.022>.
- (8) Vats, M. C.; Singh, S. K. Assessment of Gold and Silver in Assorted Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs): Original Article. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.002>.
- (9) Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- (10) Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- (11) Priya, A.; Hait, S. Comparative Assessment of Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste with Special Emphasis on Bioleaching. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24* (8), 6989–7008. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8313-6>.
- (12) Işıldar, A.; van Hullebusch, E. D.; Lenz, M.; Du Laing, G.; Marra, A.; Cesaro, A.; Panda, S.; Akcil, A.; Kucuker, M. A.; Kuchta, K. Biotechnological Strategies for the Recovery of Valuable and Critical Raw Materials from Waste Electrical and

- Electronic Equipment (WEEE) – A Review. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *362*, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.050>.
- (13) Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M.; Tuncuk, A. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide and Non-Cyanide Li-xivants – A Review. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- (14) Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M.; Tuncuk, A. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide and Non-Cyanide Li-xivants – A Review. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- (15) Das, N. Recovery of Precious Metals through Biosorption — A Review. *Hydrometallurgy* **2010**, *103* (1), 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.016>.
- (16) Sethurajan, M.; Hullebusch, E. D. van; Fontana, D.; Akcil, A.; Deveci, H.; Batinic, B.; Leal, J. P.; Gasche, T. A.; Kucuker, M. A.; Kuchta, K.; Neto, I. F. F.; Soares, H. M. V. M.; Chmielarz, A. Recent Advances on Hydrometallurgical Recovery of Critical and Precious Elements from End of Life Electronic Wastes - a Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2019**.
- (17) Zhang, S.; Forssberg, E. Riciclaggio Meccanico Di Rottami Di Elettronica: Stato Attuale e Prospettive. *Waste Manag. Res.* **1998**, *16* (2), 119–128. <https://doi.org/10.1177/0734242X9801600204>.
- (18) Birich, A.; Stopic, S.; Friedrich, B. Kinetic Investigation and Dissolution Behavior of Cyanide Alternative Gold Leaching Reagents. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 7191. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43383-4>.
- (19) Ma, T.; Zhao, R.; Li, Z.; Jing, X.; Faheem, M.; Song, J.; Tian, Y.; Lv, X.; Shu, Q.; Zhu, G. Efficient Gold Recovery from E-Waste via a Chelate-Containing Porous Aromatic Framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (27), 30474–30482. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08352>.
- (20) Kamberović, Ž.; Ranitović, M.; Korać, M.; Andjić, Z.; Gajić, N.; Djokić, J.; Jevtić, S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards. *Metals* **2018**, *8* (6), 441. <https://doi.org/10.3390/met8060441>.
- (21) Henrique Júnior, S. de S.; Moura, F. P. de; Correa, R. de S.; Afonso, J. C.; Vianna, C. A.; Mantovano, J. L. Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte. *Quím. Nova* **2013**, *36*, 570–576. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000400015>.
- (22) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (50), 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>.
- (23) Chang, X.; Wang, Y.; Zhao, R. Synthesis and Applications of Poly(Acrylp-Aminobenzenesulfonamideamidine-p-Aminobenzenesulfonylamide) Chelating Fiber for Pre-Concentrating and Separating Trace Bi(III), Hg(III), Au(III) and Pd(IV) from Solution Samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377* (4), 757–762. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2129-1>.

Ringraziamenti

Con queste brevi parole volevo solamente ringraziare tutte quelle persone che mi sono state vicine durante il percorso universitario.

Ringrazio di cuore il Professor Centomo per l'estrema disponibilità mostrata nei miei confronti durante la stesura di questo lavoro di Tesi. I momenti che ho passato in sua compagnia sono stati estremamente utili, non solo per il lavoro di Tesi in sé, ma soprattutto per gli insegnamenti e la passione per la scienza trasmessi.

Ringrazio i miei genitori che mi hanno permesso di studiare e mi hanno offerto la possibilità di costruire un futuro migliore, facendo ciò che desideravo. Spero che con i risultati ottenuti possa averli resi fieri e di ripagarli in parte dei sacrifici fatti per me.

Ringrazio infine Erika, lei è sempre stata al mio fianco spronandomi ed incoraggiandomi nei momenti di sconforto. È grazie a lei se ho intrapreso la carriera universitaria e sebbene mi sia pentito tante volte, la devo ringraziare profondamente perché ha colto la strada migliore per me, anche quando nutrivo io stesso tanti dubbi su questa scelta. Trovare una persona che ci sia sempre al tuo fianco è una fortuna, perciò non posso che essere orgoglioso di averla incontrata.