

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Recupero sostenibile del rame da polveri multi-metalliche di
scarto ed ottimizzazione del processo attraverso approcci di
Design of Experiment**

Relatore: Prof.ssa Silvia Gross

Controrelatore: Prof. Andrea Tapparo

Laureanda: Martina Tapparelli

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

INDICE

Elenco degli acronimi.....	1
Capitolo 1 - Introduzione	3
1.1 Introduzione e scopo della tesi	3
1.2 Articolazione della tesi	5
Capitolo 2 - Il rame nell'industria	7
2.1 Caratteristiche generali e applicazioni.....	7
2.2 Processi industriali di produzione e recupero del rame	8
Capitolo 3 - Idrometallurgia	17
3.1 Lisciviazione	17
<i>Agenti liscivianti comuni.....</i>	<i>19</i>
<i>Nuovi liscivianti sostenibili: acidi carbossilici e amminoacidi.....</i>	<i>24</i>
3.2 Estrazione con solvente	28
3.3 Electrowinning	30
3.4 Altri processi di raffinazione	31
Capitolo 4 - Approcci razionali per l'ottimizzazione del recupero: Design of Experiment.....	33
4.1 Introduzione ai principi del Design of Experiment	33
4.2 Design fattoriale.....	36
4.3 Metodi per l'analisi dei dati e del Design.....	37
<i>Metodo di regressione dei dati.....</i>	<i>37</i>
<i>Analisi della varianza</i>	<i>38</i>
<i>Diagramma di Pareto</i>	<i>39</i>
<i>Diagrammi degli effetti principali.....</i>	<i>40</i>
<i>Diagrammi delle interazioni</i>	<i>41</i>
Capitolo 5 - Risultati e discussione	43
5.1 Selezione dei leganti: valutazione dell'effetto della catena laterale.....	45
5.2 Recupero del rame da malachite	72
5.3 Recupero del rame da polvere multi-metallica	80

<i>Polvere CuFeAl</i>	81
<i>Polvere CuFeAlMnCaZn</i>	83
Capitolo 6 - Tecniche di caratterizzazione	89
6.1 Spettroscopia UV-Vis	89
6.2 Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)	89
6.3 Spettroscopia Raman.....	90
6.4 Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)	91
6.5 Diffrazione di raggi X (XRD).....	91
Capitolo 7 - Parte sperimentale	93
7.1 Reagenti e solventi	93
7.2 Procedure sperimentali	95
<i>Preparazione complessi e composti di riferimento</i>	95
<i>Set up recupero del rame da malachite e da polvere multi-metallica</i>	96
<i>Preparazione dei campioni per analisi ICP-OES</i>	99
7.3 Diagrammi di speciazione	99
7.4 Analisi ed elaborazione dati.....	100
Capitolo 8 - Conclusioni e prospettive future	101
Bibliografia	105
Appendice	115
Elenco delle figure	119
Elenco delle tabelle	123
Elenco delle equazioni	125

Elenco degli acronimi

ANOVA = Analysis of Variance

ATR = Attenuated Total Reflection

CNT = Nanotubi di carbonio

DoE = Design of Experiment

EoL = End of Life

EW = Electrowinning

FTIR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HSAB = Hard and soft acids and bases

ICP-OES = Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy

LS = Loaded Solution

OVAT = One Variable at Time

RAEE = Rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche

SRM = Strategic Raw Material

SX = Solvent Extraction

UV= UltraViolet

Vis = Visible

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Introduzione e scopo della tesi

Il rame è uno dei metalli più utilizzati nella nostra società e, grazie alle sue proprietà uniche, ai recenti sviluppi tecnologici e alla transizione energetica, la sua richiesta continuerà ad aumentare nel tempo.^{1,2} Infatti, è previsto un raddoppio dell'utilizzo di rame entro il 2050, come visibile dalla Figura 1.1.³ Viene anche definito il "metallo dell'elettrificazione" in quanto è essenziale per tutti i piani di transizione energetica e, per questo motivo, a partire dal 2023 è stato inserito dall'Unione Europea nei cosiddetti *Strategic Raw Material (SRM)*. Essi, infatti, sono materie prime importanti per le tecnologie che supportano la transizione *green* e digitale e gli obiettivi di difesa e aerospaziale.^{4,5}

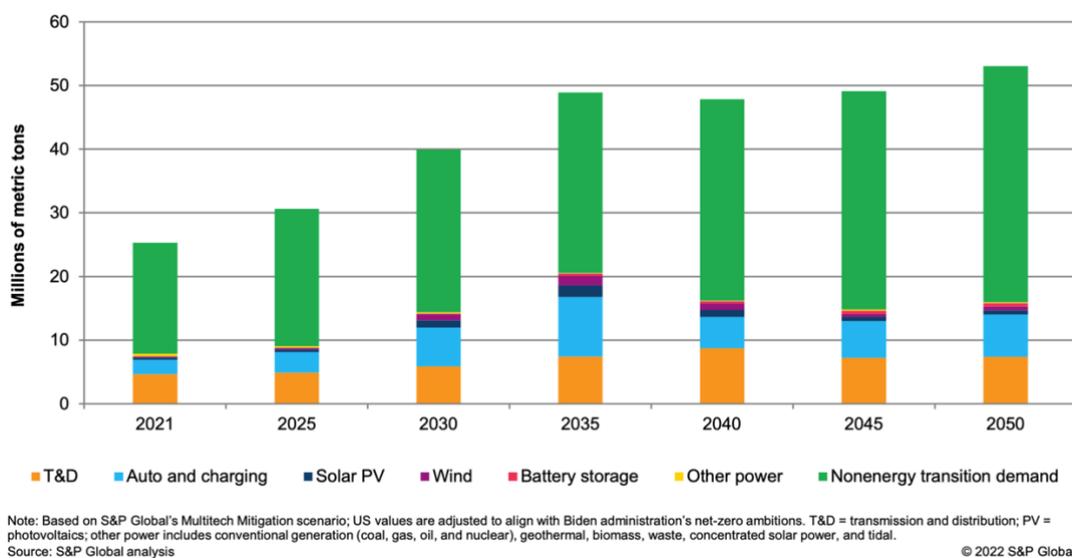


Figura 1.1 Prospetto di crescita dell'uso di rame nel periodo 2021-2050.⁴

Per far fronte alla crescente domanda di rame, per la sua produzione risulta necessario ricorrere sia a fonti primarie, derivanti quindi da minerali, che secondarie, ovvero provenienti da processi di riciclo.⁶ Le fonti primarie risultano comunque le più sfruttate e ciò rappresenta un rischio per la futura disponibilità di rame, per il fabbisogno energetico che ne deriva e per l'impatto ambientale associato.^{3,7} Infatti, le attività minerarie comportano significativi impatti ambientali, particolarmente rilevanti nel contesto del raggiungimento dell'obiettivo sul clima di emissioni zero (*Net-Zero Emissions*) entro il 2050 stabilito dall'Accordo di Parigi del 2015.⁸ È noto che

l'industria mineraria sia uno dei settori industriali più ad alta intensità energetica; infatti, l'elevato consumo energetico dipende direttamente dalla quantità di metalli prodotti e dalla bassa concentrazione della maggior parte di questi nei depositi minerari. Infatti, fino a 150 anni fa la concentrazione del minerale contenente rame superava il 5-10% in peso rispetto alla massa totale della roccia che conteneva anche altro tipo di materiale, ora si fatica a raggiungere l'1%.⁹ In particolare, la produzione di rame da fonti primarie richiede un consumo energetico tra i 30 e i 90 MJ/kg, a seconda del processo e del tipo di minerale lavorato, mentre il risparmio energetico che deriverebbe dal riciclo si aggira tra l'84% e l'88%, rispetto alla produzione da fonti primarie.³ Inoltre, uno studio più recente basato anche su fonti industriali riporta che, a seconda della purezza^a del minerale, le fasi di estrazione e lavorazione dei minerali insieme rappresentano dal 60% al 90% dell'energia totale richiesta per processare il rame dal minerale al prodotto purificato.³

Nonostante l'esaurimento delle riserve minerarie di rame sia improbabile, in generale il riciclo si prospetta ideale per conservare le risorse e gestire la domanda futura, anche in un'ottica di economia circolare. Infatti, il riciclo oltre ad estendere la vita del materiale, permette di ridurre energia, emissioni e rifiuti ma anche di recuperare altri metalli come, ad esempio, zinco, nickel, oro, argento, piombo spesso presenti negli scarti di rame.⁶ Inoltre, la produzione di rame da fonti secondarie ha anche il beneficio di aumentare la disponibilità europea, dato che le riserve e i grandi giacimenti minerari si trovano in Cile, Australia, Peru, Congo e Cina come si può osservare dal grafico in Figura 1.2.⁶

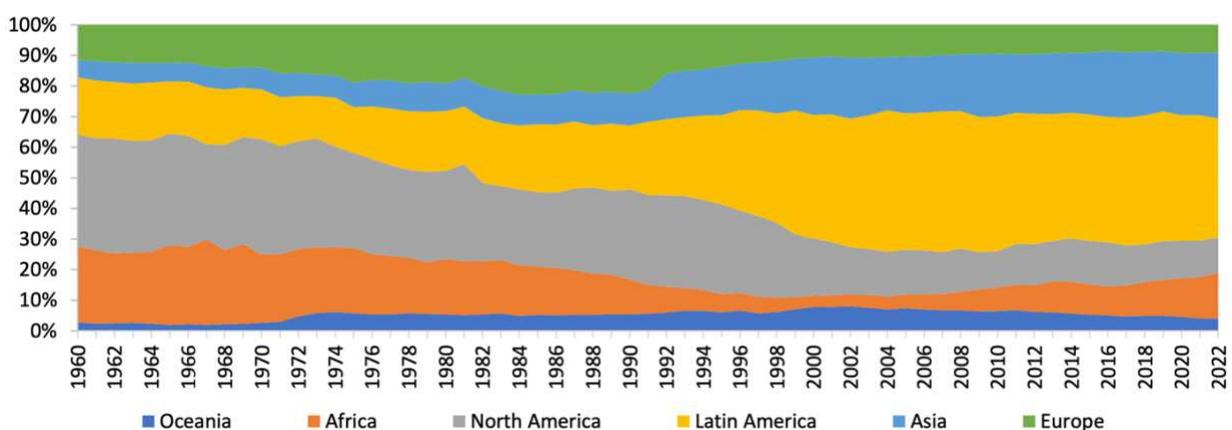


Figura 1.2. Produzione del rame da miniera per regione dal 1960 al 2022.⁶

^a Per purezza o grado del minerale si intende la concentrazione del minerale di rame all'interno della totalità della roccia estratta.¹⁰

In questo contesto si inserisce il presente lavoro di Tesi, che mira a sviluppare un metodo sostenibile ed efficace di recupero del rame da polveri multi-metalliche. In particolare, il lavoro si inserisce all'interno di un più ampio progetto di economia circolare, in collaborazione con l'azienda Manica S.p.A., che mira al riciclo sostenibile di materiali a base rame. È stato valutato il possibile utilizzo di diversi acidi carbossilici che fossero economici, facilmente reperibili e prodotti attraverso metodi sostenibili o di origine naturale. Quindi è stato sviluppato un processo di lisciviazione del rame formando complessi solubili, successivamente separati, con recupero del rame tramite precipitazione dell'idrossido a pH basico, permettendo così anche un possibile riutilizzo del legante. Infine, l'idrossido recuperato è stato utilizzato come materiale di partenza per produrre solfato di rame pentaidrato, dopo aggiunta di acido solforico.

Nel processo di ottimizzazione della lisciviazione del rame è stato anche utilizzato il *Design Of Experiment* (DoE), che è uno strumento che consente di analizzare sistemi complessi che dipendono da molti parametri tramite un approccio statistico, volto a determinare quale fosse l'influenza di ciascun parametro sul prodotto finale.¹¹ In particolare, il DoE permette di identificare un disegno sperimentale che meglio si adatta al sistema, e da questo impostare una serie di esperimenti atti ad analizzare i fattori che influenzano il processo. Dopo l'esecuzione degli esperimenti, l'analisi statistica identifica e scarta quelli meno influenti, riducendone così la complessità, e permettendo inoltre di ottimizzare la risposta riducendo il consumo di risorse e di tempo.^{12,13}

Per lo studio della formazione dei complessi, della loro composizione e della possibile coordinazione sono state utilizzate diverse tecniche spettroscopiche, quali UV-Vis per la caratterizzazione dei complessi in soluzione, FTIR-ATR e Raman per i precipitati, mentre il recupero del rame e la selettività sono stati valutati tramite analisi con ICP-OES.

1.2 Articolazione della tesi

La tesi è suddivisa in otto capitoli. Il primo è l'introduzione, mentre il secondo contiene una panoramica generale delle caratteristiche, usi e produzione del rame nei processi industriali. Nel Capitolo 3 viene discussa in modo approfondito l'idrometallurgia, che comprende una breve descrizione del processo idrometallurgico, dello stato dell'arte e delle nuove prospettive incentrate soprattutto sull'utilizzo di acidi carbossilici e amminoacidi. Nel Capitolo 4 viene descritto il *Design of Experiment* e di come può essere applicato nel contesto sperimentale per

massimizzare l'efficienza della ricerca e lo sviluppo di nuovi metodi e processi. Nel Capitolo 5 vengono presentati e discussi i risultati relativi sia allo studio dei possibili agenti liscivianti, che al processo di recupero del rame da diverse fonti metalliche preparate *ad hoc*. Il Capitolo 6 contiene una breve descrizione delle tecniche analitiche impiegate, riportando anche le condizioni sperimentali utilizzate mentre nel Capitolo 7 si trovano i dettagli dei *set up* e le varie procedure e condizioni di recupero. Infine, il Capitolo 8 riporta le conclusioni e le prospettive future dischiuse dal lavoro svolto.

Capitolo 2

Il rame nell'industria

2.1 Caratteristiche generali e applicazioni

Il rame è un metallo malleabile, duttile e, nella sua forma solida, assume una struttura cristallina cubica a facce centrate. È un eccellente conduttore di calore e corrente, secondo solo all'argento e, inoltre, risulta resistente alla corrosione e con proprietà antimicrobiche.¹⁴

È presente in natura sottoforma sia di rame puro, ma anche contenuto in minerali di origine sulfurea (calcopirite CuFeS_2 , bornite Cu_5FeS_4 , calcocite Cu_2S e covellite CuS), carbonati (azzurrite $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), silicati (crisocolla $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), solfati (anterlite $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ e brocantite $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) e ossidi (cuprite Cu_2O e tenorite CuO).¹⁵ Il rame si presta anche ad essere usato nella formazione di diverse leghe metalliche, tra cui l'ottone (lega rame-zinco), bronzi (leghe alluminio-rame o stagno-rame) e cupro-nichel (lega nichel-rame).^{6,15}

Il suo impiego è conosciuto già a partire da 10.000 anni fa, quando era usato principalmente come moneta e per fabbricare oggetti ornamentali; al giorno d'oggi invece, come è evidente in Figura 2.1, è principalmente utilizzato nella generazione, distribuzione e trasmissione di energia elettrica; in quanto è il miglior conduttore di elettricità tra i metalli non preziosi.^{6,16}

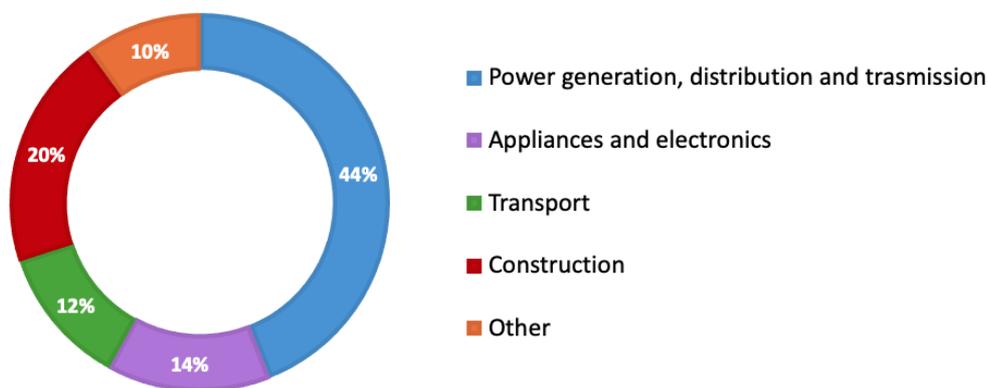


Figura 2.1. Settori in cui è impiegato l'uso del rame.¹⁶

Inoltre, la duttilità, la resistenza meccanica e alla corrosione lo rendono il conduttore preferito e più sicuro per il cablaggio di edifici commerciali e residenziali, ma anche nelle tecnologie dell'informazione e della comunicazione.⁶ Per il 14 % dell'utilizzo totale si trova in apparecchiature elettriche: infatti, è una componente essenziale di generatori, motori,

trasformatori e sistemi di produzione di energia rinnovabile ad alta efficienza energetica, ma anche dei dissipatori di calore. A partire dagli anni '90, il rame viene anche utilizzato nelle interconnessioni dei microprocessori di silicio al posto dell'alluminio, dato che i fili di rame conducono l'elettricità con circa il 40% in meno di resistenza rispetto all'alluminio, il che si traduce in un aumento del 15% della velocità del microprocessore.¹⁷ In letteratura sono riportati materiali compositi di Cu e nanotubi di carbonio (CNT) per sostituire i conduttori convenzionali a base di rame e delle sue leghe, con lo scopo di fornire miglioramenti di efficienza nelle reti di trasmissione e distribuzione di energia elettrica. In particolare, in questi materiali, il rame offre elevate concentrazioni di elettroni liberi mentre i CNT forniscono un canale di conduttanza ad alta mobilità per trasportare questi elettroni liberi con una dispersione più debole rispetto al rame, e inoltre rinforzano meccanicamente il composito, ne migliorano la flessibilità e ne riducono il peso. Tuttavia, l'integrazione uniforme dei materiali compositi a base di CNT nella matrice metallica rappresenta ancora una sfida significativa.^{6,16,18}

Per il 20% dell'utilizzo, il rame è presente nell'industria delle costruzioni, in cui è utilizzato come costituente degli impianti idraulici ed elettrici, grazie alle sue proprietà antibatteriche e chimico-fisiche rispettivamente. Per le sue caratteristiche estetiche e la sua sicurezza, il rame viene utilizzato anche come rivestimento.^{6,16} Il 12% dell'impiego di rame è nel settore dei trasporti: infatti, i veicoli elettrici contengono circa quattro volte più rame delle auto convenzionali, e in questi è usato nelle batterie, negli avvolgimenti e nei rotor dei motori, nei cablaggi, nelle sbarre e nelle infrastrutture di ricarica.^{6,16} Il restante 10% dell'utilizzo del rame è relativo ad applicazioni più comuni quali: monete, sculture, gioielli, strumenti musicali, pentole e altri beni di consumo, ma anche più specialistiche come l'uso in ambienti marini corrosivi anche come lega con altri metalli, e come alternativa alla plastica nelle reti per l'acquacoltura marina.^{6,16}

2.2 Processi industriali di produzione e recupero del rame

L'obiettivo dell'intero sistema di lavorazione del rame è quello di passare dalla roccia contenente il minerale di rame, con meno dell'1% in peso di rame a un foglio di rame finale che è rame puro al 99,997%. Il processo di produzione del rame dall'estrazione alla raffinazione può seguire molteplici percorsi e, come già evidenziato nel Capitolo precedente, può partire da una fonte di rame primaria o secondaria.⁴

In generale, esistono due processi principali per la produzione di rame da fonti primarie, come è visibile in Figura 2.2, determinati principalmente dalla tipologia di minerale di rame contenuto nel materiale di partenza: il processo pirometallurgico per i materiali a base sulfurea, che copre un 80% della produzione totale da fonti primarie, e quello idrometallurgico per gli ossidi, che copre il restante 20%.¹⁵

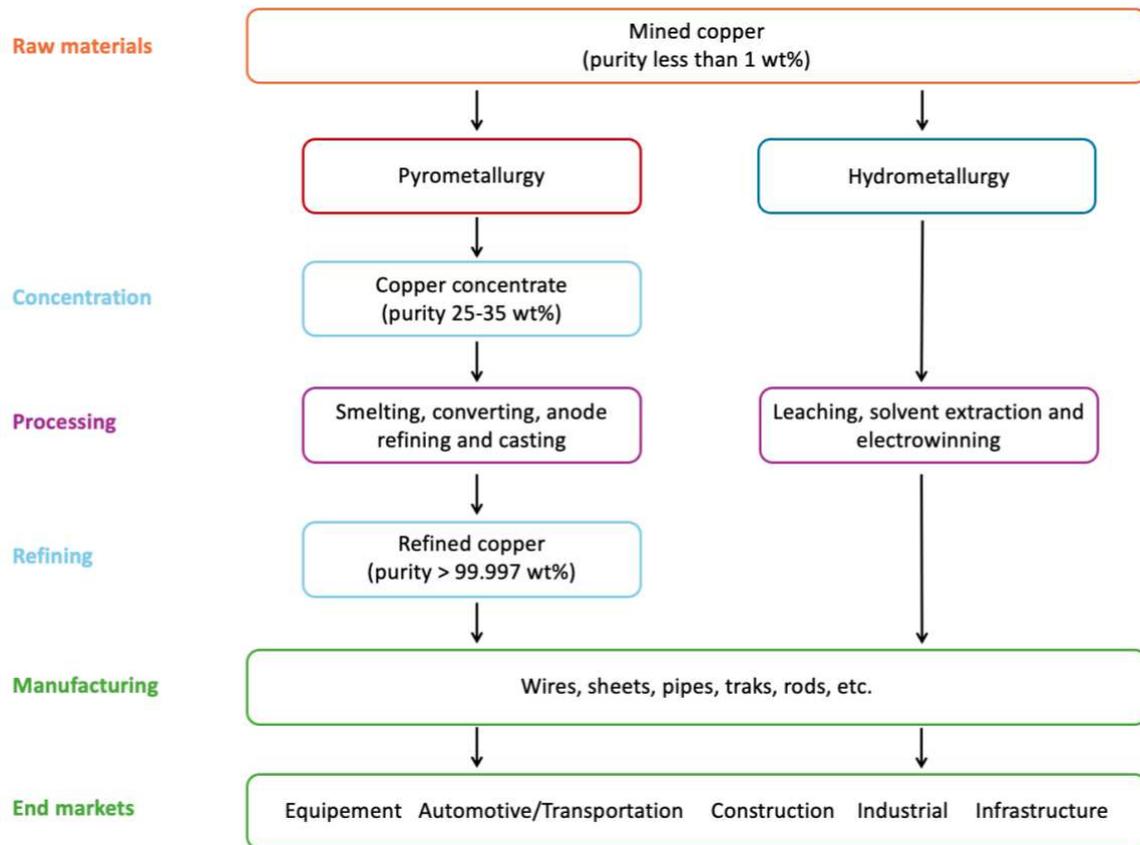


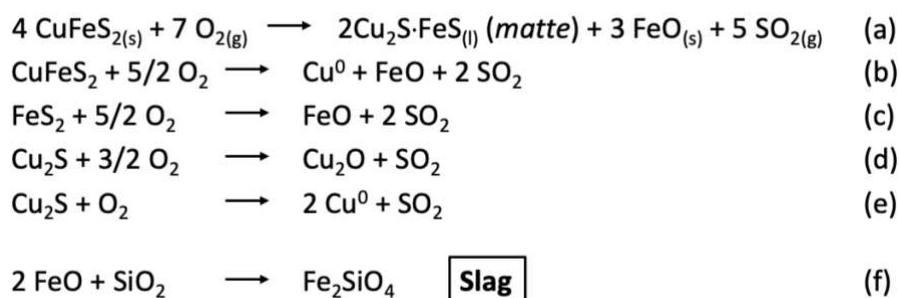
Figura 2.2. Rappresentazione dei principali metodi di produzione del rame a partire da minerali.^{4,6}

Il processo pirometallurgico è uno dei metodi principali di produzione di rame metallico a partire da solfuri, e implica l'uso di alte temperature per fondere il minerale e, successivamente, purificare il metallo, separandolo dalle impurità e dagli altri elementi presenti nel materiale di partenza.¹⁵ Più in dettaglio, il processo pirometallurgico parte da una fase preliminare di concentrazione che consiste in due passaggi: la comminazione e la separazione fisica dei minerali contenenti rame dal resto del materiale tramite flottazione con schiuma^b, per generare un concentrato che contiene circa il 30% in peso di rame.^{15,19,20} Dato che nel processo

^b La flottazione con schiuma è un processo utilizzato nell'industria mineraria per separare fisicamente le particelle in base alla loro capacità di aderire alle bolle d'aria. Attraverso l'uso di tensioattivi e l'insufflazione di aria viene prodotta una schiuma su cui possono aderire particelle solide idrofobe che vengono trasportate in superficie, venendo così facilmente separate dalla fase liquida.¹⁵

pirometallurgico il minerale deve essere fuso, questo passaggio di concentrazione è essenziale per aumentare la percentuale di rame prima della fusione, così da rendere il processo più efficiente.¹⁵ Dopo aver concentrato i minerali di rame (principalmente solfuri), questi vengono fatti reagire con l'ossigeno per ossidare il ferro (II) e il solfuro di rame e ferro, ma anche Cu (I) in misura minore, tramite i processi sequenziali di fusione e conversione.¹⁵

La fusione può avvenire principalmente tramite due metodi: il metodo *flash* oppure in bagni (*bath*). Il metodo *flash* comporta l'inserimento del concentrato di minerale all'interno del forno a 1250 °C tramite una corrente d'aria arricchita con ossigeno e con l'aggiunta di silice.¹⁵ In questa fase avviene l'ossidazione del ferro (II) e del solfuro controllata che, essendo esotermica, genera calore e porta alla fusione del minerale per produrre un composto fuso, chiamate *matte*, ricco in solfuri di Cu e Fe al 65% in peso di rame, scorie (*slag*) di ferrosilicato fuso contenente 1-2% in peso di rame e gas di scarico caldi contenenti dal 30 al 70% in volume di SO₂ che poi viene convogliata, cataliticamente ossidata a SO₃ e infine assorbita come acido solforico al 98,5% m/m.¹⁵ Di seguito sono riportate le principali reazioni:



Equazione 2.1. Reazioni di ossidazione del ferro, zolfo e rame che avvengono nel processo pirometallurgico.¹⁵

Il metodo in bagno (*bath*) comporta l'immersione del concentrato di rame (secco o bagnato) in un bagno di metallo fuso formato principalmente da rame e ferro o da scorie e la successiva immissione di aria arricchita con ossigeno e silice.¹⁵ Anche in questo caso avvengono, sempre con le stesse reazioni riportate nell'equazione 2.1, l'ossidazione di Fe e S producendo un composto fuso di solfuri di Cu e Fe con purezza intermedio-alta di rame (dal 55% al 75% in peso di Cu), scorie e SO₂.¹⁵ Questa tecnica offre vantaggi in termini di controllo delle impurità, ma comporta la produzione di una scoria più ossidata a causa del contatto tra la superficie del bagno e l'aria. Così si determinano maggiori perdite di metallo da estrarre e ulteriori passaggi nello smaltimento. Inoltre, il processo richiede un maggiore consumo energetico per mantenere il fuso rispetto alla tecnica *flash*.¹⁵

Il secondo passaggio di conversione prevede l'ulteriore ossidazione di Fe e S contenuti nel *matte* (derivante dalla fusione) con aria arricchita di ossigeno ottenendo rame metallico fuso con purezza maggiore (intorno al 99%), scorie e SO₂.¹⁵ A partire da questo rame fuso si preparano anodi di rame metallico piatti e sottili che vengono poi utilizzati per l'elettro-raffinazione al fine di produrre un catodo di rame privo di impurità e allo stesso tempo separare le impurità preziose, come ad esempio oro e argento, dal rame per il recupero come sottoprodotti.¹⁵

Più in dettaglio il processo di elettro-raffinazione prevede l'utilizzo di un anodo di rame metallico da raffinare, un catodo di rame puro e un elettrolita formato da acido solforico e solfato di rame. Dopo l'applicazione di una corrente esterna l'anodo si ossida progressivamente e il rame passa in soluzione come Cu (II), per poi ridursi al catodo.¹⁵ Nel processo, inoltre, si ha anche la riduzione di impurezze metalliche presenti nell'anodo. Esse, invece di depositarsi al catodo come fa il rame, si depositano sul fondo perché sono insolubili e più pesanti e vanno a costituire i fanghi. Di norma tra questi metalli troviamo metalli nobili come Au, Ag, Pd e Pt o sali di altri metalli che possono essere a loro volta recuperati.¹⁵

Il processo idrometallurgico (approfondito in dettaglio nel Capitolo 3) è un metodo utilizzato per il recupero del rame in soluzione.¹⁵ Questo approccio è particolarmente vantaggioso per il trattamento di minerali a bassa concentrazione di rame, dove i metodi pirometallurgici non sarebbero economici o pratici. Il processo si compone di tre passaggi: lisciviazione, estrazione con solvente (*Solvent extraction SX*) ed *electrowinning (EW)*.^{15,21} Nella fase di lisciviazione la roccia contenente i minerali di rame viene trattata in ambiente acido al fine di dissolvere il rame in modo tale da formare una soluzione ricca in questo metallo. Successivamente, al fine di concentrare e purificare il rame ottenuto dalla lisciviazione dei minerali, viene eseguita un'estrazione del rame con un solvente organico tramite la formazione di complessi selettivi apolari.^{15,21} La fase organica ricca in rame viene quindi separata da quella acquosa e sottoposta ad una contro-estrazione in fase acquosa con una soluzione di acido solforico. La soluzione così ottenuta, ricca in rame, viene sottoposta a elettro-raffinazione.^{15,21}

Nonostante i processi piro- e idrometallurgico siano i più comuni e di gran lunga i più utilizzati è bene tenere conto che presentano diversi svantaggi. La pirometallurgia è un processo che richiede elevati consumi energetici in quanto implica alte temperature (1500-1700 °C) e genera gas nocivi come SO₂ responsabile anche dell'acidificazione del suolo e delle acque e inquinanti come CO₂ che contribuisce al cambiamento climatico.¹⁵ Oltre a questo, la pirometallurgia richiede alti costi di capitale iniziale e produce molte scorie che necessitano di un corretto

smaltimento. L'idrometallurgia, invece, è un processo inefficiente se si utilizzano materiali composti da alte concentrazioni di rame e comporta tempi di lavorazione più lunghi rispetto la pirometallurgia. Inoltre, si utilizzano in gran parte acidi e basi concentrati ed è richiesto un forte investimento per la lavorazione a valle e la gestione dei rifiuti acidi prodotti; anche se i recenti sviluppi in condizioni più blande sono promettenti.^{15,22} In generale, quindi, il processo pirometallurgico è favorito per materiali a elevata purezza di rame in cui c'è un bilancio positivo tra quantità di prodotto ed energia consumata rispetto al processo idrometallurgico che è favorito se si usano scarti o materiali meno puri.¹⁵

Come già detto nel Capitolo precedente, è importante considerare e sviluppare i processi di lavorazione delle fonti secondarie al fine approcciarsi ad un'economia circolare che favorisce il riciclo delle risorse esistenti anziché l'estrazione da materiale primario. Le fonti secondarie possono essere di diverso tipo e di seguito ne è riportata una breve differenziazione. Lo scarto interno (*home scrap*) è un sottoprodotto dalla lavorazione delle fonti primarie e si riferisce ai materiali di scarto generati all'interno di un impianto di produzione di metallo. Questo tipo di scarto è generalmente puro e di alta qualità perché non è stato contaminato da altre fonti esterne e quindi viene spesso rifuso e riciclato immediatamente all'interno dello stesso impianto.¹⁵ Un altro sottoprodotto del processo di lavorazione delle fonti primarie è la scoria di rame (*copper slag*) che è un sottoprodotto della fusione del rame. Infatti, durante il processo di lisciviazione del rame si formano delle scorie, composte da ossidi metallici e altre impurità come silicati di ferro e di rame e una piccola quantità di rame metallico residuo. La scoria di rame viene spesso utilizzata direttamente in diversi ambiti, tra cui costruzioni, abrasivi e rivestimenti, ma recentemente si stanno studiando nuovi metodi per il recupero completo di tutti i metalli presenti al fine di aumentarne il valore.²³ Anche durante il processo di manifattura vengono generati degli scarti (*new scrap*) che possono anch'essi essere riciclati ma richiedono maggiori attenzioni perché potrebbero essere stati modificati durante la lavorazione mediante formazione di leghe o applicando rivestimenti. Infine, troviamo i vecchi rottami (*old scrap*) originati da prodotti che hanno terminato la loro vita utile.¹⁵ Tra tutti, i vecchi rottami sono particolarmente complessi da lavorare poiché sono spesso mescolati con altri materiali, come plastiche, vetro, ceramica e altre sostanze inquinanti. Inoltre, il processo di riciclo è spesso reso più complicato dalla grande varietà composizionale del materiale che cambia a seconda del luogo e del tempo di raccolta.¹⁵ La Figura seguente mostra il ciclo di vita del rame e di come il riciclo sia una parte fondamentale del processo che si colloca al fianco di quello proveniente dalla miniera.¹⁶

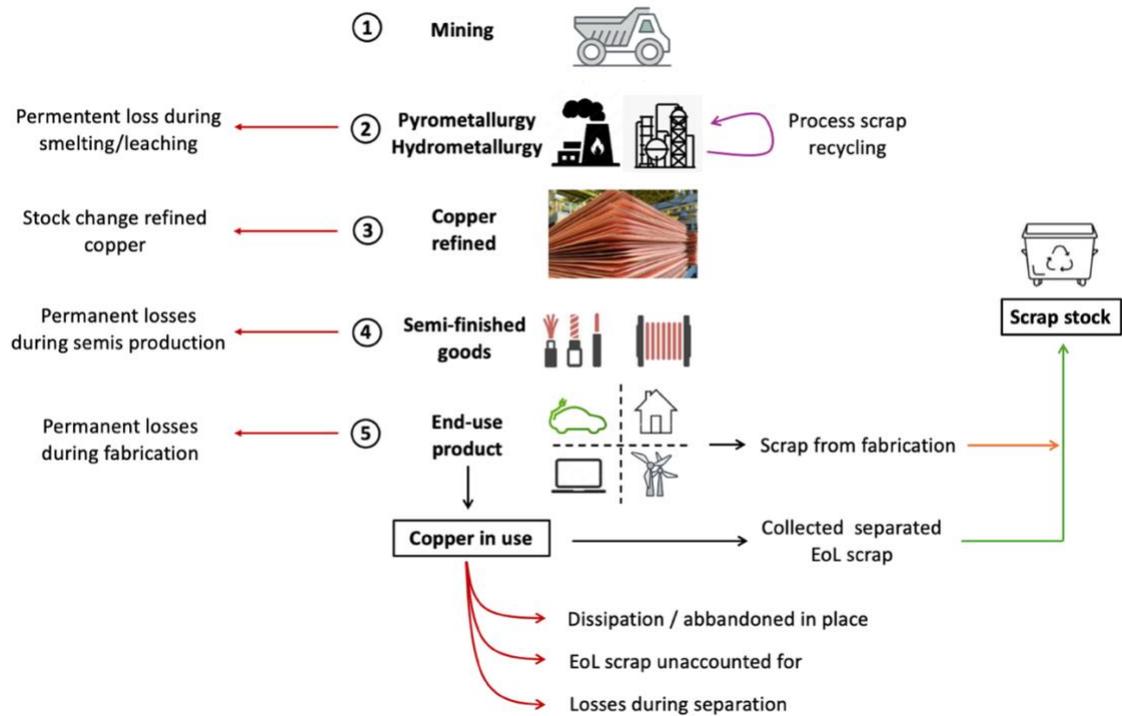


Figura 2.3. Rappresentazione della catena di valore complessiva del rame con incluse perdite e riciclo.¹⁶

Sempre in riferimento ai vecchi rottami è importante sottolineare che ogni tipo di scarto (dall'elettronica, a cavi e tubi o alle automobili) segue un processo di recupero dedicato, che si differenzia sia nelle fasi preliminari di separazione che nelle fasi di recupero vero e proprio dei singoli componenti. In particolare, è bene tenere conto che la tipologia di recupero dipende da molti fattori come la purezza del materiale (% di rame) e la forma in cui si trova. In Figura 2.4 sono riportati i passaggi principali dalla raccolta del materiale al recupero del metallo.

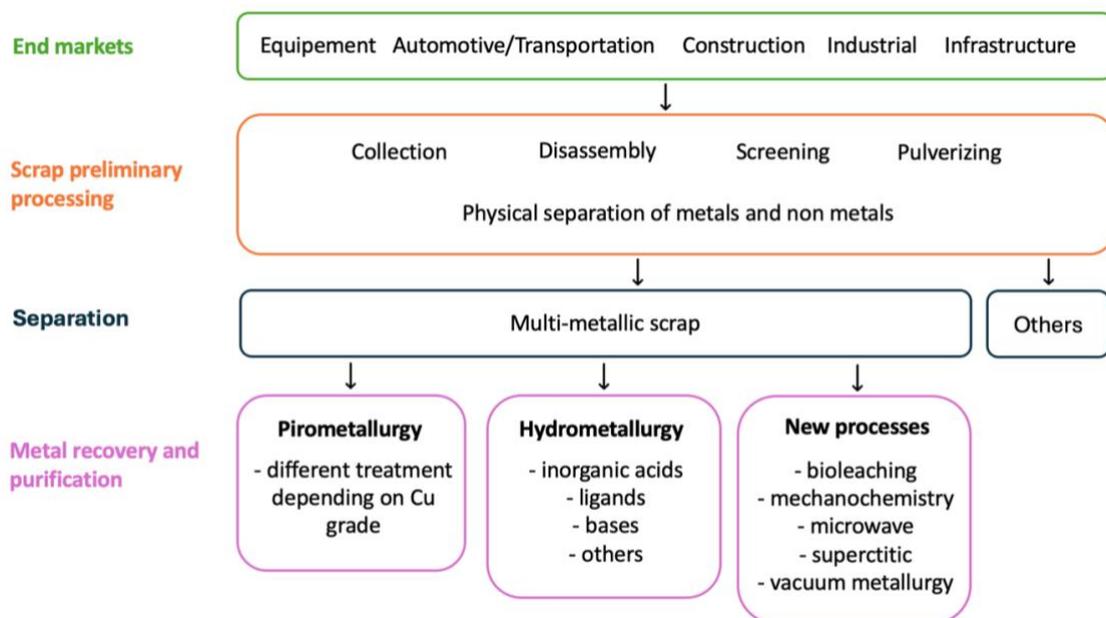


Figura 2.4. Rappresentazione dei principali passaggi nel processo di recupero del rame.⁶

Le fasi preliminari del processo di riciclo, che portano alla produzione di rame secondario, sono composte da smontaggio, dissaldatura e macinazione che consente la riduzione delle dimensioni fino ad ottenere una polvere. In seguito, la polvere viene setacciata per separare le frazioni più fini da quelle più grossolane in un processo che viene detto di *screening*.²⁴ Infine, si ha la separazione fisica della frazione metallica (*Metal Fraction - MF*) dalla frazione non metallica (*Non metal fraction - NMF*). Quest'ultima può essere eseguita con diverse tecniche e tra le principali troviamo separazione magnetica (*Magnetic Separation - MS*), separazione elettro-conduttiva (*electro-conductive separation - ECS*), separazione per corrente d'aria (*air current separation - ACS*) e separazione elettrostatica (*crowd electrostatic separation - CES*).²⁴ La separazione fisica iniziale può essere utile per recuperare alcuni scarti formati da rame puro come tubature o fili elettrici e utilizzarli senza ulteriori lavorazioni. Ad esempio, questa tipologia di rame secondario con poche impurezze può essere aggiunta nel processo pirometallurgico all'interno del processo di produzione del rame primario o in appositi impianti adibiti per la sola gestione dei rottami.¹⁵ Per trattare scarti di rame meno puri è più utile utilizzare un processo idrometallurgico opportunamente modificato al fine di aumentare la selettività nei confronti del rame, aprendo inoltre la possibilità al recupero anche degli altri metalli presenti.¹⁵

Tra le tecniche innovative per la produzione e il recupero di metalli, la biometallurgia rappresenta una valida alternativa. In particolare, la biometallurgia comporta un ridotto consumo di energia e reagenti chimici, si basa su processi a basse temperature, e inoltre permette la lavorazione di rifiuti a basso tenore di rame.²⁵ I processi biometallurgici si basano sull'azione di alcuni microrganismi (principalmente batteri e funghi) che sono in grado di solubilizzare ioni metallici da matrici solide. I meccanismi di azione dei microrganismi sono di due tipi, diretto e indiretto, e in generale, la solubilizzazione dei metalli è associata al metabolismo degli stessi.²⁶ Nel caso di un meccanismo indiretto, i batteri non utilizzano i metalli contenuti nei minerali da lisciviare come intermedi del loro metabolismo, ma, attraverso la produzione di alcuni metaboliti, riescono a portare i metalli in soluzione. Nel caso di un meccanismo diretto di contatto, invece, i batteri partecipano direttamente al processo di lisciviazione dei metalli, includendoli nel loro metabolismo e solubilizzandoli mediante una catena di reazioni redox.²⁶

Le specie di microrganismi più comuni che vengono impiegate in processi biometallurgici fanno parte della famiglia dei batteri chemiolitoautotrofi, ovvero microrganismi specializzati nell'utilizzo di composti inorganici come fonte di elettroni per la produzione di energia per la crescita della cellula.²⁷ In particolare, i più utilizzati nel recupero di metalli sono i batteri aerobici

Gram-negativi del genere *Acidithiobacillus*. Tra questi troviamo batteri ossidanti dello zolfo come *A. thiooxidans* e *A. caldus*, e batteri ossidanti del ferro, quali *A. ferrooxidans* e *L. ferrooxidans*.²⁶ Esistono inoltre alcune specie di batteri cianogeni come *C. violaceum* e *P. fluorescens* che, come sottoprodotto del metabolismo di alcuni amminoacidi, producono l'acido cianidrico. L'acido cianidrico prodotto è in grado di formare complessi stabili e solubili con molti metalli, tra cui anche il rame. In particolare, è molto utile per lisciviare il rame in forma elementare in quanto la presenza dello ione cianuro favorisce la diminuzione del potenziale di ossidazione del rame nei confronti dell'ossigeno atmosferico, utilizzato come ossidante. Il meccanismo si basa sulla capacità dello ione CN^- di complessare gli ioni rame (II) che si producono riducendone la concentrazione e spostando l'equilibrio a favore dell'ossidazione del rame metallico.^{21,26,28-30} Trovano impiego nei processi biometallurgici anche batteri e i funghi eterotrofi, che richiedono composti organici, quali zuccheri e peptidi, come fonte di carbonio e di energia. Questi microrganismi a loro volta producono come metaboliti acidi carbossilici come, ad esempio, acido malico, acido ossalico e acido citrico che vengono secreti nel terreno di coltura e permettono l'estrazione dei metalli da matrici solide.²⁶ Inoltre, alcuni di questi microrganismi tollerano ambienti a pH neutro o debolmente alcalino, ampliando l'intervallo di pH a cui può essere condotta la lisciviazione dei metalli.²⁶ La biolisciviazione ad opera di funghi comprende i meccanismi di acidolisi, di complessolisi e di redox-lisi. Nel primo, la dissoluzione dei minerali è favorita dalla produzione di acidi da parte dei funghi mentre la complessolisi prevede la produzione da parte dei funghi di agenti chelanti che si legano ai metalli formando dei complessi e solubilizzandoli. Infine, la redox-lisi promuove reazioni di ossidazione e riduzione che favoriscono la solubilizzazione dei metalli presenti nei minerali. Un esempio può derivare dai funghi acidofili che ossidano enzimaticamente e in condizioni anaerobiche lo ione ferroso trasformandolo in ferrico. Lo ione ferrico poi agisce da ossidante nei confronti del rame metallico che passa in soluzione e viene lisciviato.^{26,31} Ci sono però anche degli svantaggi per quanto riguarda la biometallurgia come la cinetica lenta del processo e la necessità di una manipolazione consapevole dei microrganismi per evitare sversamenti.²⁵

Oltre alle metodologie precedentemente menzionate, esistono nuovi approcci sviluppati di recente che possono essere utilizzati singolarmente o come pretrattamento del materiale, oppure combinati con tecniche idrometallurgiche e biometallurgiche. Tra queste metodologie va annoverata la meccanochimica, che è una branca della chimica dello stato solido che utilizza i processi che possono verificarsi nei solidi grazie all'applicazione di energia meccanica.³² In

particolare, si distingue tra l'attivazione meccanica e l'attivazione meccanochimica. L'attivazione meccanica è un processo che aumenta la reattività di una sostanza senza alterarne la composizione chimica. Al contrario, l'attivazione meccanochimica, che include processi come la lisciviazione e la riduzione, provoca un cambiamento nella composizione chimica o nella struttura di un solido. Nel caso del recupero del rame essa può essere usata sia per garantire una macinazione più efficiente che per reazioni in stato solido, ad esempio mediante l'impiego di energia meccanica e agenti ossidati/compllessanti come FeCl_3 . In particolare, il ferro ossida il Cu^0 riducendosi a ferro (II) mentre lo ione cloro lo complessa.³³ Un altro metodo prevede l'utilizzo di ultrasuoni in sistemi solidi-liquidi eterogenei che, grazie alla cavitazione, contribuiscono a formare cricche sulla superficie solida esposta, aumentandola e portando a una dissoluzione più rapida dei componenti metallici.^{23,34,35} Un'ulteriore tecnica per il recupero dei metalli è tecnologia metallurgica sottovuoto che si suddivide in diverse tipologie, tra cui evaporazione sottovuoto, sublimazione sottovuoto, riduzione sottovuoto e pirolisi sottovuoto.³⁶ I principi di separazione dell'evaporazione e della sublimazione sottovuoto si basano entrambi sulla differenza di pressione di vapore dei vari elementi metallici alla stessa temperatura.³⁶ In particolare, il metallo con elevata tensione di vapore e basso punto di ebollizione può essere separato dagli altri metalli attraverso l'evaporazione o la sublimazione, per poi essere recuperato.³⁶ La riduzione sottovuoto invece prevede la riduzione degli ossidi metallici attraverso agenti riducenti come il carbonio o i metalli riducenti, la loro evaporazione in fase gassosa e il riciclo tramite un condensatore a bassa temperatura. Infine, il processo di pirolisi sottovuoto prevede la decomposizione termica, soprattutto di materiale organico, effettuata in pressione ridotta, per poter recuperare la componente metallica.³⁶ Il metodo di evaporazione sottovuoto presenta molti vantaggi, tra i quali un flusso più controllato, una superficie ridotta, ridotto inquinamento ambientale e basso consumo di materie prime ed energia in quanto la velocità di reazione può essere accelerata e la temperatura richiesta può essere ridotta. In particolare, questa tecnica è stata utilizzata in studi accademici per la separazione e il recupero dello zinco da rottami di leghe a base di rame in condizioni di vuoto.³⁷ Infine c'è la tecnica supercritica che utilizza fluidi, come CO_2 o acqua, in condizioni supercritiche permettendo di decomporre i polimeri organici e riciclare i metalli grazie alle sue particolari proprietà come basse viscosità, alto coefficiente di trasporto di massa, alta diffusività e alta solubilità per i composti organici.^{37,38}

Capitolo 3

Idrometallurgia

In questo Capitolo verrà presentata una breve descrizione delle tre fasi principali del processo idrometallurgico per la produzione di rame metallico da materiale primario che sono riportate in Figura 3.1: i) lisciviazione, ii) estrazione con solvente e iii) raffinazione. Inoltre, verranno anche descritti nuovi e più sostenibili agenti liscivianti e processi alternativi riportati nello stato dell'arte.¹⁵ Infatti, in letteratura sono riportati molti studi sul recupero del rame che utilizzano il processo idrometallurgico, nella sua totalità o in parte, e che mirano a ridurre l'impatto ambientale, esplorando nuovi agenti liscivianti o estraenti per massimizzare il recupero e metodi alternativi per la raffinazione.²⁴

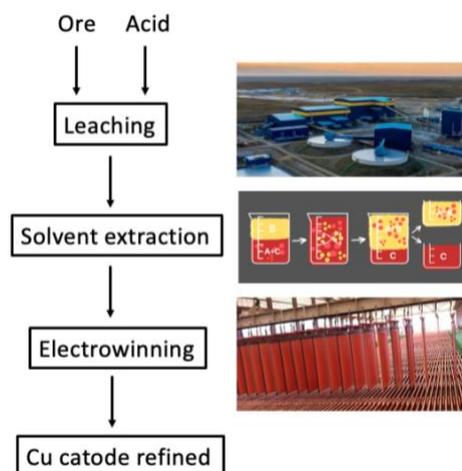


Figura 3.1. Principali fasi del processo idrometallurgico tradizionale.³⁹⁻⁴¹

3.1 Lisciviazione

La prima fase del processo idrometallurgico tradizionale è la lisciviazione, che comporta la dissoluzione del rame contenuto nei minerali presenti nel materiale estratto dalle miniere.^{15,42}

La soluzione ottenuta viene chiamata *loaded solution* (LS) e risulta ricca di metalli in quanto, oltre al rame, può contenere anche altri metalli, tra i principali Fe, Al, Co, Mn, Zn, Mg e Ca, che spesso sono presenti nel materiale.¹⁵ Il processo idrometallurgico più comune prevede l'utilizzo di acido solforico diluito come lisciviante ed esistono diversi tipi di approcci che dipendono dal tipo di materia prima di partenza. Se la roccia contiene minerali a base di ossidi di rame, che si dissolvono facilmente nella soluzione lisciviante di acido solforico, le normali condizioni

atmosferiche sono sufficienti. Tuttavia, se sono presenti alcuni solfuri più refrattari, come calcopirite (CuFeS_2) e bornite (Cu_5FeS_4), o il rame in forma metallica sono necessari ulteriori accorgimenti. Ad esempio, si possono utilizzare agenti ossidanti o alte temperature e pressioni per estrarre il rame contenuto nei minerali e trasferirlo in soluzione (*vide infra*).¹⁵

Esistono diverse soluzioni impiantistiche per la lisciviazione del rame dal materiale estratto tra le quali percolazione, agitazione, ossidazione sotto pressione e *in situ*. I processi di lisciviazione per percolazione si suddividono in tre metodi denominati *heap*, *dump* e *vat leaching*.¹⁵ Il metodo di *heap leaching* viene utilizzato per il trattamento di materiali con ossidi e minerali di zolfo secondari^c di bassa purezza (fino al 2 % in peso di Cu). Durante il processo di *heap leaching* il materiale viene macinato in modo uniforme, accumulato su un terreno in cui è presente uno strato impermeabile e poi impilato per formare cumuli dalla superficie superiore piatta.^{15,44} Successivamente i cumuli vengono impregnati in modo uniforme con una soluzione lisciviante, solitamente di acido solforico.¹⁵ La soluzione percola attraverso il materiale sotto l'influenza della gravità e il rame si dissolve per formare la LS che viene raccolta in un serbatoio di stoccaggio.^{15,44} Il *dump leaching* avviene allo stesso modo del *heap leaching* solo che prevede cumuli più irregolari e una preparazione del materiale meno accurata, ovvero esso non viene macinato ma utilizzato tal quale.¹⁵ È un metodo più economico per trattare materiali grossolani e di bassa purezza (0,1 - 0,4% in peso di Cu) che altrimenti sarebbero considerati un rifiuto.¹⁵ Il *vat leaching* invece viene effettuato in grandi recipienti, chiamate vasche, ed è impiegato per trattare materiali in cui sono presenti minerali a base di ossido e carbonato di bassa purezza (< 1% in peso di Cu), in cui la cinetica della lisciviazione è veloce.¹⁵ Il lisciviante viene inserito in ogni vasca assieme ai minerali da lisciviare e, infine, la LS contenente rame viene drenata dalla zona inferiore delle vasche e inviata per il recupero del rame.¹⁵ Un'alternativa al *vat leaching* sempre per trattare lo stesso tipo di materiali, è il metodo di lisciviazione per agitazione che consiste in una serie di serbatoi nei quali la soluzione lisciviante è mescolata assieme ai minerali a temperatura e pressione ambiente.¹⁵

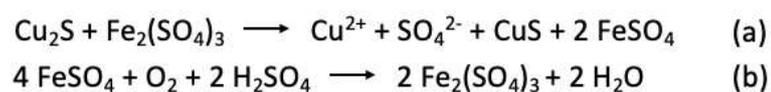
Per trattare materiali contenenti minerali refrattari come la calcopirite, viene usata la lisciviazione per ossidazione sotto pressione (*Pressure oxidation leaching* - POx). Questa tecnica

^c In geologia i minerali primari hanno origine da magma o soluzioni acquose idrotermali ad alta temperatura provenienti da grandi profondità, senza subire alterazioni. Al contrario, i minerali secondari si originano a partire dai minerali primari, quando questi si trovano in prossimità della superficie terrestre, tramite processi di ossidazione o meteorizzazione. Tra i minerali secondari più comuni si trovano i carbonati come, la malachite e gli ossidi.⁴³

utilizza alte temperature (tra 150 e 250 °C) e pressioni (tra 1000 e 3000 kPa) per promuovere, sia termodinamicamente che cineticamente la lisciviazione.^{15,45} Quando la percentuale in peso di rame nel materiale è troppo bassa o molto variabile, la lisciviazione sotto pressione può essere utilizzata per trattare il prodotto concentrato dalla flottazione, anziché essere avviato al processo pirometallurgico (si veda paragrafo 2.2). La pressione e la temperatura all'interno del recipiente di lisciviazione vengono controllate rispettivamente pressurizzando l'autoclave e iniettando vapore all'avvio.¹⁵ L'ultima tipologia di lisciviazione è la lisciviazione *in situ* (*In Situ Leaching - ISL*) in cui i materiali sono lisciviati dove si trovano naturalmente nella crosta terrestre senza la necessità di estrarli. La scelta di questo metodo di lisciviazione va valutata attentamente e dipende dalla posizione della miniera e dalla concentrazione di rame nel materiale.^{15,46}

Agenti liscivianti comuni

L'agente liscivante prevalentemente utilizzato nel mondo industriale è l'acido solforico. Infatti, gli ioni H⁺ dell'acido reagiscono con i minerali di rame, come gli ossidi, formando solfato di rame e acqua. Tuttavia, come già detto in precedenza, nel caso in cui nella materia prima siano presenti rame elementare o minerali a base sulfurea (e.g. calcopirite - CuFeS₂ o calcocite - Cu₂S) che solitamente contengono Cu(I), è necessaria l'aggiunta di un agente ossidante. Questo è essenziale perché, per quanto riguarda il rame metallico, il potenziale di riduzione standard del rame (Cu²⁺/Cu⁰ = 0,34 V) è superiore a quello dell'idrogeno (H⁺/H₂ = 0,00 V) perciò lo ione H⁺ non riesce ad ossidarli.^{15,47} Tra gli agenti ossidanti che vengono impiegati maggiormente per la lisciviazione del rame da fonti primarie troviamo l'ossigeno e lo ione ferrico. Il rame elementare può essere ossidato indipendentemente sia dall'ossigeno che dallo ione ferrico, mentre i solfuri richiedono la presenza di entrambi perché si verificano delle reazioni di ossido-riduzione che favoriscono l'ossidazione del rame. In particolare, come evidente nelle seguenti reazioni riportate per la calcocite (Cu₂S), in presenza di ossigeno, si ha un ciclo di ossidazioni e riduzioni in cui il ferro (III) ossida il solfuro di rame, riducendosi a ferro (II) per poi essere ri-ossidato a ferro (III) dall'ossigeno.¹⁵



Equazione 3.1. Reazioni di ossidazione e di riduzione della calcocite ad opera di ferro e ossigeno.¹⁵

Nei processi di produzione da fonti primarie, la lisciviazione acida con acido solforico è molto utile in quanto comporta un tempo di reazione breve e rese elevate, anche fino al 99%.⁴⁸

Esistono altri agenti liscivianti che vengono utilizzati in misura limitata per le lisciviazioni industriali o che sono riportati negli studi accademici per la lisciviazione del rame da fonti secondarie. Questi agenti possono essere di diversa natura, e possono essere sia acidi che basi, come riportato in Figura 3.2. Gli acidi minerali forti sono di gran lunga le specie liscivianti più utilizzate ma di recente stanno emergendo anche acidi organici e aminoacidi, o specie basiche come l'ammoniaca.^{24,49}

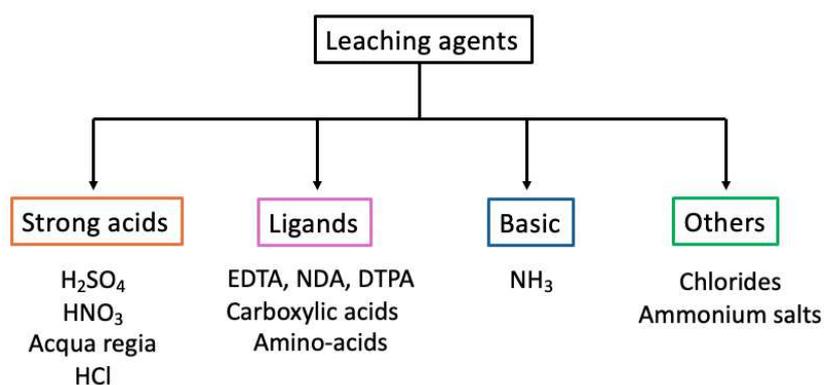
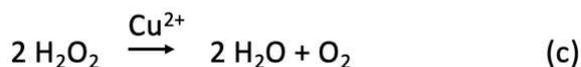
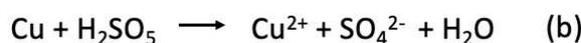
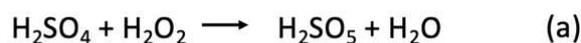


Figura 3.2. Raffigurazione dei principali agenti liscivianti utilizzati per il recupero del rame.

Anche l'acido solforico trova applicazioni per il recupero del rame metallico da fonti secondarie come dai rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) dove viene utilizzato in combinazione con un agente ossidante che può essere sia l'ossigeno che lo ione ferrico, come già spiegato in precedenza, o con il perossido di idrogeno.^{24,50} In quest'ultimo caso l'acido solforico, reagendo con acqua ossigenata, forma l'acido perossisolfurico (H_2SO_5), un composto fortemente ossidante, in grado di ossidare il rame metallico a Cu^{2+} .⁵⁰ Lo svantaggio nell'uso del perossido di idrogeno come ossidante è che, oltre ad essere costoso e instabile, lo ione Cu^{2+} prodotto dall'ossidazione del rame metallico ne catalizza la decomposizione in ossigeno molecolare e acqua, rendendo necessario un largo eccesso di acqua ossigenata per completare la reazione. Inoltre, lo sviluppo di ossigeno aumenta la pressione nel reattore, e viene adsorbito sulla superficie del rame non reagito, ostacolando il contatto con l'acido solforico.⁵⁰ Di seguito sono riportate le principali reazioni che avvengono tra rame e acido solforico in presenza di acqua ossigenata.



Equazione 3.2. Reazioni tra rame metallico e acido solforico in presenza di perossido d'idrogeno.⁵⁰

Un altro acido che viene utilizzato per il recupero del rame metallico da fonti secondarie è l'acido nitrico (HNO_3) che lo ossida producendo nitrato di rame.^{24,48} La lisciviazione produce dapprima NO che poi viene ossidato dall'ossigeno dell'aria a NO_2 , un gas acido e tossico con effetti dannosi per la salute e l'ambiente. Inoltre, il nitrato di rame non può essere utilizzato direttamente per la galvanizzazione del rame di elevata purezza, ovvero il processo di elettrodeposizione del rame su un metallo da proteggere o rivestire, ma deve essere convertito in solfato di rame mediante prima estrazione in fase organica, e poi contro estrazione in una soluzione di acido solforico.⁴⁸ Di seguito è riportata la reazione tra rame metallico e acido nitrico.



Equazione 3.3. Reazione tra rame metallico e acido nitrico.⁴⁸

L'acido nitrico viene anche utilizzato assieme all'acido cloridrico, che in rapporto volumetrico HNO_3/HCl di 1:3, forma l'acqua regia, una delle miscele acide più ossidanti in grado di sciogliere anche i metalli nobili (e.g. oro, platino, palladio).^{14,24} Il problema legato a questa miscela è correlato al fatto che è molto ossidante e corrosiva per l'ambiente industriale, soprattutto per la produzione di gas come NO_x e cloro, per cui la sua applicazione è limitata.^{24,48}

Altri agenti studiati per il recupero del rame da fonti secondarie sono i cloruri come NaCl, HCl, FeCl_3 o CuCl_2 che possono essere utilizzati da soli o in combinazione tra loro, o con acidi come H_2SO_4 .⁴⁸ Ad esempio, nell'articolo di Yazici e Deveci è riportato l'utilizzo di soluzioni di HCl- CuCl_2 -NaCl come lisciviante che garantisce la dissoluzione del rame metallico grazie all'azione ossidante dello ione Cu^{2+} , e alla stabilizzazione dello ione Cu^+ da parte del cloruro.⁵¹ In questo caso, grazie alla presenza dei cloruri, lo ione Cu^{2+} ossida il rame metallico a Cu^+ , stabilizzandolo nella forma di $[\text{CuCl}_n]^{1-n}$ con $1 \leq n \leq 4$ come visibile nelle seguenti reazioni.⁵¹



Equazione 3.4. Reazioni tra rame metallico e il sistema HCl- CuCl_2 -NaCl.⁵¹

Per evitare la precipitazione di Cu^+ sotto forma di CuCl ($K_{sp} = 1,86 \cdot 10^{-7}$), è necessario mantenere un'alta concentrazione di cloruro nel mezzo di lisciviazione.⁵¹ I cloruri, quindi, permettono un'estrazione più facile dei metalli e l'uso di Cu^{2+} come ossidante evita le contaminazioni che altrimenti ci sarebbero con l'uso dello ione ferrico. Tuttavia, la presenza di cloruri necessita l'uso di materiali particolari per i contenitori dato il loro elevato potere corrosivo.⁵¹

Dato che gli agenti ossidanti sono essenziali per la lisciviazione del rame in forma metallica, sono presenti in letteratura numerosi studi che mirano all'utilizzo di ossidanti alternativi, come lo iodio.⁵² Lo iodio molecolare risulta quasi insolubile in acqua, e per questo motivo solitamente viene impiegato in presenza di eccesso di ioduro, in modo da formare I_3^- , che risulta solubile.⁵² Lo ione ioduro può essere impiegato per formare complessi metallici stabili o anche come agente precipitante per formare sali a bassa solubilità. Queste proprietà sono ampiamente applicate per abbassare il potenziale di riduzione dei metalli favorendone l'ossidazione o per la separazione selettiva degli ioni.⁵² Nel caso del rame metallico, gli autori dell'articolo⁵², hanno sfruttato la complessazione con l'ammoniaca per favorire la reazione di ossidazione ad opera dello ione iodato ($E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,26 \text{ V}$ in ambiente basico). Per razionalizzare l'effetto che ha la formazione di un complesso metallico sul potenziale di riduzione è necessario ricordare l'equazione di Nernst che esprime la relazione tra potenziale di riduzione e quoziente di reazione come riportato di seguito:^{21,53}

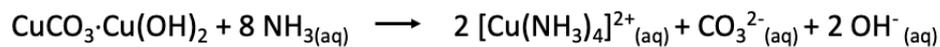
$$E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Equazione 3.5. Equazione di Nernst.^{21,53}

dove E° è il potenziale standard di riduzione, R è la costante dei gas, T è la temperatura espressa in Kelvin, ν è il numero di elettroni trasferiti, F è la costante di Faraday e Q è il quoziente di reazione.^{21,53} In questo caso, la formazione di specie solubili diverse dagli ioni isolati (i.e. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) modifica il potenziale di riduzione standard riducendolo a $-0,05 \text{ V}$ ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$) rispetto allo $0,34 \text{ V}$ per $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ e favorendo così la reazione di ossidazione.⁵² Inoltre, dato che I^- può essere ri-ossidato abbastanza facilmente a I_2 , è possibile recuperare il reagente alla fine del processo di lisciviazione rendendo il processo più circolare.⁵²

Per quanto riguarda gli agenti basici o i loro derivati, recentemente sono stati sviluppati nuovi processi che includono l'uso di soluzioni di ammoniaca o dei suoi sali come solfato o cloruro d'ammonio.⁴⁹ Dal punto di vista storico gli ossidi, i carbonati di rame e il rame metallico sono i primi ad essere stati trattati per il recupero del rame con questo metodo. In seguito è stata

considerata anche la lisciviazione dei minerali solforati refrattari, previa arrostitura ad alte temperature per convertirli in ossidi al fine di facilitare la dissoluzione in soluzioni di ammoniaca.⁴⁹ Quest'ultimo approccio è stato però progressivamente abbandonato per la necessità di temperature e pressioni elevate dovute alle lente cinetiche di processo.⁴⁹ In alcuni studi effettuati sulla lisciviazione della malachite con l'ammoniaca si riporta che la lisciviazione avviene tramite formazione del complesso ammoniacale $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ secondo la seguente reazione:⁴⁹



Equazione 3.6. Reazione complessiva tra malachite e ammoniaca.⁴⁹

I composti derivati dall'ammoniaca come il solfato, il cloruro e il carbonato d'ammonio sono ampiamente studiati in letteratura per il recupero di rame metallico. Ad esempio, Shi ha studiato il recupero del rame dai circuiti stampati utilizzando dapprima il metodo di separazione per gravità per arricchire gli scarti in rame e poi la lisciviazione con cloruro d'ammonio e ammoniaca in presenza di ossigeno atmosferico.⁵⁴ In particolare, gli autori hanno osservato che, con la diminuzione della dimensione della granulometria del materiale utilizzato, il tempo di lisciviazione diminuiva gradualmente mentre il tasso di lisciviazione del rame aumentava dall'80,23% al 95,08%.⁵⁴ In un altro studio Rudnik ha sviluppato un metodo idrometallurgico per il recupero selettivo del rame da rifiuti elettrici ed elettronici di bassa qualità tramite tre passaggi: l'iniziale fusione degli scarti per produrre una lega Cu-Zn-Ag, la successiva lisciviazione della lega in soluzione ammoniacale in presenza di ossigeno atmosferico ottenendo un residuo formato da impurezze (e.g. stagno, argento e piombo) e una soluzione di rame e zinco, e infine l'*electrowinning*, ovvero l'elettrodeposizione selettiva del rame rispetto allo zinco che, invece, rimane in soluzione.⁵⁵ Nello studio gli autori hanno testato vari sistemi composti da ammoniaca in combinazione con diversi sali d'ammonio come cloruro, carbonato, solfato e tiosolfato, ma le migliori condizioni di trattamento della lega sono state ottenute nel sistema ammoniaca-carbonato d'ammonio, dove si è ottenuto, dopo la purificazione tramite l'*electrowinning*, rame di elevata purezza (99,9%).⁵⁵

I principali vantaggi correlati all'uso dell'ammoniaca sono il possibile utilizzo di minerali con elevata carbonatazione, che non possono essere utilizzati nella lisciviazione acida a causa del maggiore consumo di acido derivante dalla reazione con i carbonati, e la rimozione dei problemi legati alla corrosione dei reattori.⁴⁹ Inoltre l'ammoniaca può essere selettiva verso il rame perché

alcuni metalli, come il ferro e il manganese, non formano complessi ammoniacali stabili e in generale gli idrossidi di questi metalli sono insolubili in ambiente basico.⁴⁹ Oltre ai vantaggi sopra descritti, caratteristiche quali il basso costo, la facile riciclabilità sono i fattori principali per il crescente uso dell'ammoniaca nei processi idrometallurgici, in particolare nella lisciviazione.⁴⁹ Le soluzioni ammoniacali utilizzate per la lisciviazione comportano però degli svantaggi legati al fatto che, essendo un gas, l'ammoniaca tende ad evaporare portando complicazioni nella gestione degli impianti a causa della sua tossicità. Inoltre, questo fenomeno è accentuato soprattutto se si lavora ad alte temperature o si insuffla ossigeno. Tuttavia, grazie all'idrolisi dell'urea, il rischio del suo trasporto può essere ridotto al minimo. Infatti, l'ammoniaca può essere trasportata sotto forma di urea e idrolizzata a destinazione con l'uso di acqua e produzione di CO₂ come sottoprodotto.⁴⁹

Nuovi liscivianti sostenibili: acidi carbossilici e amminoacidi

Un'alternativa più ecologica e meno inquinante alla lisciviazione con acidi e basi inorganici è costituita dall'uso di acidi carbossilici e amminoacidi. Tra questi troviamo i più comuni come EDTA (acido etilenamminotetraacetico), DTPA (acido dietilentriammonopentacetico), NTA (acido nitrilotriacetico), ma anche quelli più sostenibili come gli acidi carbossilici e gli amminoacidi di origine naturale.²⁴ Essi, infatti, sono biodegradabili e i rifiuti generati nella fase di lisciviazione sono facili da gestire.⁵⁶ In letteratura sono inoltre note le proprietà complessanti di acidi carbossilici e amminoacidi in quanto presentano nella struttura gruppi amminici, carbossilici o alcolici che possono interagire con il rame per formare complessi stabili.

Per razionalizzare il tipo di interazione metallo-legante, e la stabilità di quest'ultima, può essere utile la teoria HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*). Secondo la teoria HSAB gli acidi e le basi di Lewis vengono definiti *hard* o *soft* a seconda delle caratteristiche di polarizzabilità e elettronegatività degli atomi presenti.^{57,58} In particolare, gli acidi di Lewis definiti *hard* hanno bassa polarizzabilità e sono di piccole dimensioni, al contrario gli acidi di Lewis *soft* hanno alta polarizzabilità e sono di grandi dimensioni. Le basi invece sono specie donatori di elettroni e sono definiti *soft* quando presentano alta polarizzabilità, bassa elettronegatività e sono facilmente ossidabili. Al contrario, sono definiti *hard* quando hanno bassa polarizzabilità, alta elettronegatività e sono difficilmente ossidabili.⁵⁷⁻⁵⁹ In generale, gli acidi *hard* interagiscono preferenzialmente con basi *hard*, mentre gli acidi *soft* si coordinano con basi *soft*. Tuttavia, esiste

anche una regione intermedia dei cosiddetti composti borderline, dove si trovano acidi come Cu^{2+} e basi come Cl^- .^{57,58} In Figura 3.3 sono riportati alcuni acidi e basi classificati secondo la teoria HSAB.

ACIDS			BASES		
hard	borderline	soft	hard	borderline	soft
H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+}	Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+}	H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , RO^-	Cl^- , NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , RS^- , CN^- , CO , C_2H_4 , R^-

Figura 3.3. Rappresentazione di alcuni acidi e basi classificati secondo la teoria HSAB.^{57,58}

La stabilità dei complessi, e quindi la reazione di lisciviazione, può essere inoltre favorita sfruttando l'effetto chelante.⁶⁰ Secondo la IUPAC la chelazione è la formazione o la presenza di legami (o altre interazioni attrattive) tra due o più siti di legame separati all'interno dello stesso ligando e un singolo atomo centrale.⁵⁹ L'effetto chelante può essere spiegato analizzando la relazione tra la costante di stabilità e l'energia libera di Gibbs, la quale può anche essere espressa in termini di entalpia ed entropia secondo la seguente relazione:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Equazione 3.7. Relazione tra costante di stabilità ed energia libera di Gibbs.⁶⁰

dove K è la costante di stabilità, R è la costante dei gas, T è la temperatura, ΔG° è la variazione dell'energia di Gibbs standard, ΔH° è la variazione dell'entalpia standard mentre ΔS° la variazione dell'entropia standard.⁶⁰ Quindi dall'equazione si può dimostrare che l'effetto chelante deriva sia da ragioni entalpiche che entropiche. Se si confronta un legante chelante con uno non chelante che portano alla formazione dello stesso tipo di legame si nota che l'effetto entropico è quello preponderante, perché si ha un aumento del disordine, mentre quello entalpico è trascurabile perché non si ha variazione del tipo di legame. Inoltre, la formazione di una struttura chelata è favorita rispetto a quella che formerebbe con un legante singolo perché, quando il legante chelato si avvicina al metallo, i siti di coordinazione si trovano già vicini.⁶⁰ In aggiunta la stabilità è legata anche alla dimensione dell'anello che si forma in seguito alla chelazione, più in dettaglio, quando si hanno tensioni d'anello basse la stabilità aumenta.⁶⁰

Di seguito saranno analizzati più in dettaglio gli acidi carbossilici e gli amminoacidi riportati in letteratura per la lisciviazione del rame da fonti secondarie. Tra questi troviamo gli acidi bicarbossilici come l'acido ossalico che è stato studiato per l'estrazione selettiva del rame mediante lisciviazione 'inversa' a due stadi da un concentrato di calcopirite, in presenza di

perossido di idrogeno.⁶¹ Il meccanismo prevede l'ossidazione della calcopirite ad opera dell' H_2O_2 e la precipitazione selettiva dell'ossalato di rame che si viene a formare per reazione tra Cu^{2+} e acido ossalico.⁶¹ La selettività nei confronti del ferro viene migliorata grazie alla maggiore solubilità dell'ossalato di ferro che invece rimane parzialmente in soluzione (nel residuo solido sono stati ottenuti 29,3% in peso di Cu e 9,7% in peso di Fe). Infine, il precipitato di ossalato di rame viene ridisciolto utilizzando HCl come agente lisciviante per ottenere una soluzione ricca in rame e degradando l'ossalato per formazione di CO_2 .^{61,62}

Una variante molto promettente nel recupero del rame sono gli acidi α -idrossicarbossilici: essi sono ubiquitari in natura e svolgono un ruolo importante in molti processi biologici sia nelle piante che negli animali.⁶³ I loro anioni partecipano a processi biochimici fondamentali come il ciclo di Krebs (citrato, isocitrato, malato) o il ciclo di Cori (lattato).⁶³ Alcuni di questi acidi, o loro derivati, sono ampiamente utilizzati nei settori farmaceutico, cosmetico, biologico, alimentare e chimico industriale in generale. In particolare, gli acidi α -idrossicarbossilici sono composti organici con due gruppi funzionali in grado di coordinare i metalli: una parte carbossilica e una parte alcolica. Inoltre, negli acidi α -idrossicarbossilici, la presenza di un gruppo idrossile in α , che è un elettrone-donatore aumenta la forza dell'acido carbossilico e quindi la stabilità della base coniugata attraverso l'effetto induttivo.⁶³⁻⁶⁶ Essi possono avere diversi modi di coordinazione, tra cui la formazione di composti mono o polinucleari, e in taluni casi anche di strutture più complesse come i polimeri di coordinazione.^{63,67} In generale, tra gli idrossicarbossilati troviamo leganti molto promettenti e ampiamente studiati nei lavori di letteratura, anche come agenti liscivianti per la lisciviazione del rame soprattutto da fonti pure come gli ossidi (e.g. malachite o ossidi di rame (II)), come l'acido lattico, tartarico, malico e citrico riportati in Figura 3.4.^{56,68-71}

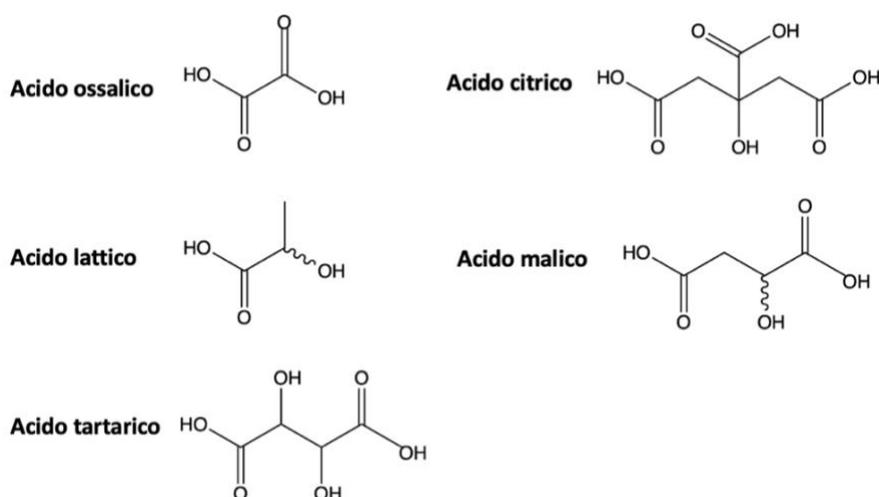


Figura 3.4. Rappresentazione delle strutture di alcuni acidi carbossilici studiati per la lisciviazione del rame.

Molti studi hanno riportato metodi alternativi per sciogliere i metalli utilizzando acidi carbossilici e amminoacidi; tuttavia, soprattutto quando la materia prima di partenza è di natura eterogenea, il problema rilevante nell'utilizzo di questi acidi per la lisciviazione del rame risiede nella selettività. Un esempio può essere quello dell'acido citrico, in cui in studi di letteratura è utilizzato sia in combinazione con H₂O₂ come ossidante che con altri acidi come l'acido acetico ottenendo una lisciviazione completa di tutti i metalli dai rifiuti.^{70,72}

Gli amminoacidi invece sono molecole che presentano sia una funzione carbossilica che una amminica, e tra questi i più comuni testati per la lisciviazione del rame sono la glicina e l'acido glutammico, riportati in Figura 3.5.



Figura 3.5. Rappresentazione delle strutture di alcuni amminoacidi studiati per la lisciviazione del rame.

La glicina è l'amminoacido più semplice e viene prodotto in modo relativamente economico su scala industriale.⁷³ È un composto chimico industriale non tossico, non volatile, non infiammabile che viene utilizzato nelle industrie alimentari, metallurgiche, farmaceutiche, in mangimi per animali e per la produzione di erbicidi glifosato.⁷³ In uno studio accademico è stata utilizzata da Huang per lisciviare selettivamente il rame dallo scarto derivante dalla sua fusione (*copper slag*), ottenendo un recupero del rame dell'86,4%.⁷⁴ Invece, in un altro studio, Oraby ha evidenziato la lisciviazione selettiva del rame (98%) in due stadi per 48 h e a temperatura ambiente utilizzando la combinazione glicina-H₂O₂ da un concentrato rame-oro.⁷⁵

Un'alternativa alla glicina è il glutammato monosodico che si presenta come un interessante candidato per la lisciviazione del rame e di altri metalli grazie al suo basso costo, all'alta efficienza e alla bassa tossicità a basse concentrazioni. Perea ha riportato un'estrazione del 92% di Cu dopo 2 ore di lisciviazione da RAEE tramite l'utilizzo di glutammato e H₂O₂.⁷⁶

Sebbene alcuni acidi carbossilici e gli amminoacidi siano più costosi degli acidi inorganici, il loro utilizzo è comunque conveniente in quanto sono più sicuri, biocompatibili e possono essere prodotti attraverso metodi più sostenibili e non originano acque reflue pericolose.⁵⁶ Infatti, in generale dai prezzi medi si evince che gli acidi inorganici si aggirano sotto ai 1000 euro/ton mentre gli acidi carbossilici e gli amminoacidi tra 1000-2000 euro/ton. Ovviamente i prezzi variano in base al fornitore, al luogo di produzione e alla materia prima utilizzata. Quindi,

sebbene meno costosi, bisogna tenere conto che gli acidi inorganici non sono selettivi e richiedono ulteriori *step* nel processo di lisciviazione come l'uso di estraenti organici che innalzano il costo totale del processo.⁷⁷

3.2 Estrazione con solvente

L'estrazione con solvente (SX) è un passaggio intermedio nella produzione di rame metallico essenziale in quanto la maggior parte delle soluzioni ottenute dopo la lisciviazione sono troppo diluite (1-10 g/L Cu), impure (1-20 g/L di Fe, nonché altre specie, come Mn, cloruri o nitrati) e non sufficientemente conduttive per l'elettrodeposizione diretta di rame catodico a elevata purezza.¹⁵ Dal punto di vista industriale questa fase è composta da due processi in continuo che sono l'estrazione e lo *stripping*, raffigurati in Figura 3.6. Nel processo di estrazione la LS entra in contatto con una fase organica contenente un estraente organico (tipicamente con funzionalità acida, RH, R = gruppo alchilico, arilico) che reagisce selettivamente con Cu^{2+} , portandolo nella fase organica e lasciando tutte le altre impurità presenti nel LS nella fase acquosa. Le due fasi sono separate per densità e la soluzione acquosa, chiamata raffinato e impoverita di rame, viene riciclata nel circuito di lisciviazione. La fase organica carica di rame viene poi mandata alla seconda fase di *stripping* in cui il rame viene estratto e trasferito in fase acquosa sfruttando una soluzione acida, solitamente a base di H_2SO_4 , rigenerando così l'estrattore organico.¹⁵

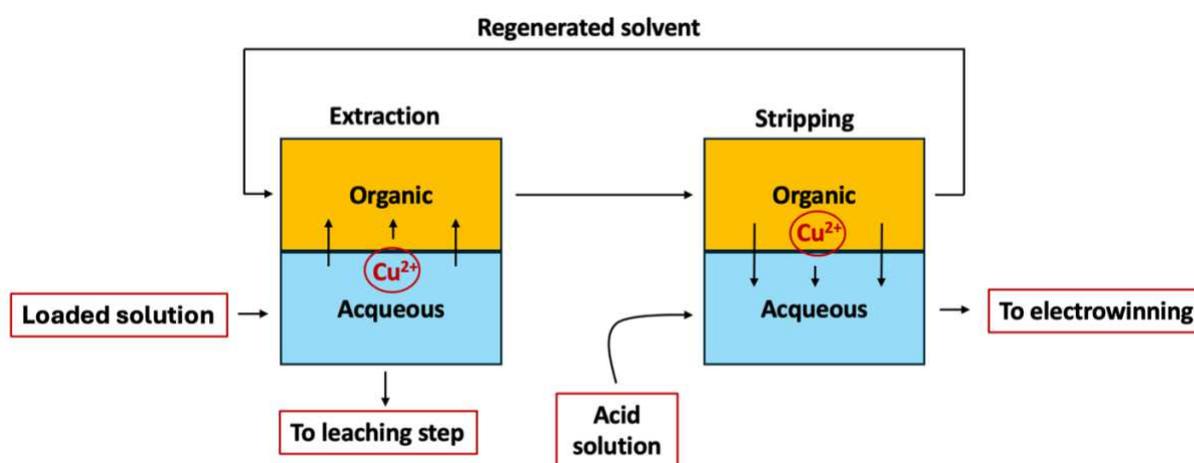


Figura 3.6. Raffigurazione del processo di estrazione e stripping.¹⁵

La fase organica comprende due componenti essenziali: l'estrattore, che è la molecola attiva che forma il complesso con il Cu^{2+} consentendo il trasferimento dalla fase acquosa alla fase organica, e il diluente che è un solvente inerte a base di idrocarburi.¹⁵ Gli estrattori di rame industriali

comunemente utilizzati possono essere suddivisi in: idrossiossime, che presentano il gruppo funzionale (-C=N-OH), β -dichetoni, ammine terziarie, estrattori misti o particolari come la piridina carbossilato e l'8-idrossichinolina.⁷⁸ Grazie alle loro elevate capacità di estrazione del rame e alla forte selettività nei confronti del rame rispetto al ferro, negli ultimi tempi le idrossiossime sono diventate l'estrattore più utilizzato (> 80%) nell'industria del rame.⁷⁸ Tra queste, le più utilizzate sono quelle che presentano come sostituente legato al carbonio un gruppo fenolico come visibile in Figura 3.7. Un'alternativa al gruppo fenolico è la salicilaldeide, che sta diventando sempre più importante grazie alla cinetica di estrazione favorevole e alla selettività rispetto al ferro.^{15,78,79}

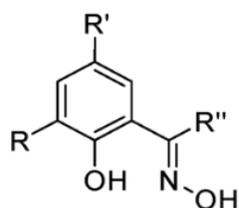


Figura 3.7. Struttura dell'ossima fenolica.⁷⁹

Le idrossiossime agiscono in modo da chelare il Cu^{2+} formando un complesso tetragonale planare stabile con quattro atomi coordinati come visibile dalla Figura 3.8.⁷⁸ La particolarità di questa struttura determina la differenza nelle proprietà tra il Cu^{2+} e gli altri ioni metallici, che costituisce la base chimica per la sua estrazione e separazione.⁷⁸

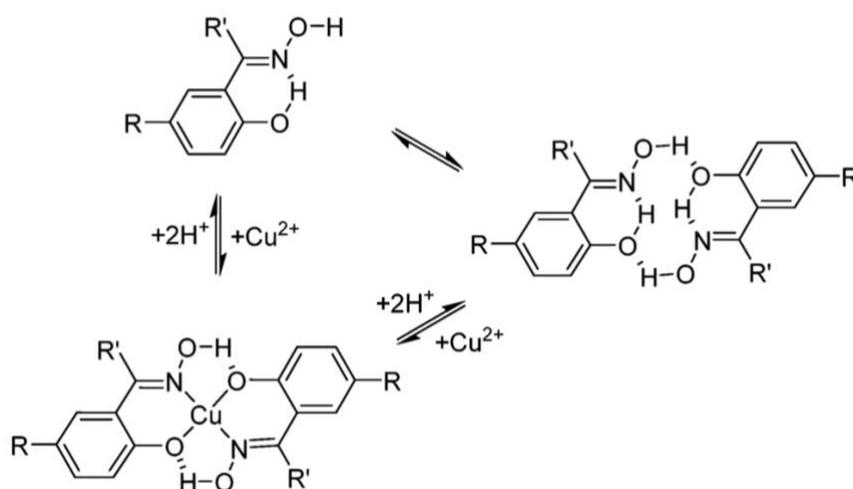


Figura 3.8. Pre-organizzazione dei leganti ossimici fenolici e strutture pseudo-macrocicliche dei loro complessi di Cu (II).⁷⁹

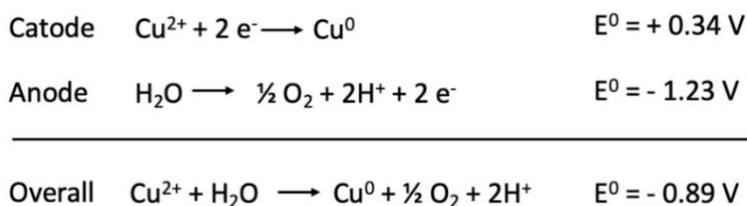
L'aspetto negativo legato alle idrossiossime è che presentano una struttura instabile che tende a degradarsi all'interno del complesso sistema di estrazione del rame. Infatti, il gruppo funzionale ossima (-C=N-OH) responsabile dell'estrazione è facile da de-ossimare a causa della degradazione che può avvenire in diversi modi: per via fotochimica, per idrolisi, per reazione di ossidazione in

presenza di Mn^{2+} e Cl^- o per nitrato se è presente NO_3^- .⁷⁸ Quindi, in generale, la selezione dell'estrattore più appropriato per una determinata applicazione dipende dalle proprietà della LS compresi il pH, il tenore di Cu e la natura delle impurità, le caratteristiche richieste per la soluzione elettrolitica finale, il numero di fasi di estrazione e di *stripping*.¹⁵

Il diluente, oltre a fungere da solvente per le ossime, viene aggiunto anche per ridurre la viscosità e la densità della fase organica in modo che possa interagire più facilmente con le fasi acquose per consentire il trasferimento di massa e la separazione per gravità delle due fasi.¹⁵ La selezione del diluente in cui l'estrattore è sciolto dipende dalla disponibilità locale, dalla concentrazione di estrattore impiegato e dalle considerazioni di sicurezza, di salute e ambientali. Essi sono sottoprodotti della distillazione del petrolio moderatamente raffinati e ad alto punto di fiamma (cherosene purificato) per cui, tra tutti, si preferiscono quelli con meno del 20% di contenuto aromatico perché questi forniscono il miglior compromesso tra una buona solvatazione del complesso estrattore nella fase organica, una buona separazione di fase e caratteristiche di salute e sicurezza accettabili.¹⁵

3.3 Electrowinning

Il processo di *electrowinning* (EW) è l'ultima fase del processo idrometallurgico tradizionale e comporta l'immersione di catodi di acciaio inossidabile e anodi inerti in un elettrolita purificato contenente $CuSO_4$ e H_2SO_4 .¹⁵ In particolare, gli anodi inerti sono lamiere in lega di piombo laminate o titanio con un rivestimento di ossido di Ir o Ru, mentre l'elettrolita proviene dalla fase di *stripping*. In seguito, l'applicazione di un potenziale elettrico (circa 2 V) da una fonte esterna fa sì che avvenga la riduzione degli ioni Cu^{2+} dalla soluzione al catodo formando Cu^0 .^{15,21} All'anodo avviene l'ossidazione dell'acqua, rilasciando ossigeno e protoni. Il rame viene placcato sui catodi per un periodo compreso tra 4 - 7 giorni, dopo di che vengono eliminate le parti in acciaio inossidabile, viene lavato, confezionato e venduto come rame metallico ad alta purezza.^{15,21} Le reazioni che avvengono all'anodo e al catodo sono riportate di seguito.



Equazione 3.8. Reazioni che avvengono nel processo di *electrowinning*.¹⁵

3.4 Altri processi di raffinazione

Oltre all'estrazione con solvente e all'*electrowinning* esistono altri processi meno comuni di raffinazione della soluzione lisciviata ottenuta nel processo di produzione o di recupero del rame. Tra questi processi troviamo quelli chimici come la cementazione, la precipitazione selettiva e lo scambio ionico ma anche quelli fisici come l'adsorbimento.²⁴ La cementazione sfrutta il principio della riduzione per contatto che consiste nella riduzione spontanea di uno ione metallico presente in soluzione da parte di un metallo sacrificale più elettropositivo. In particolare, i metalli con potenziale di riduzione più bassi, come Fe e Zn, possono essere utilizzati per cedere elettroni al rame, che si riduce e precipita sotto forma di rame elementare.^{24,80} La precipitazione permette invece la rimozione dalla soluzione di ioni metallici solubili attraverso l'aggiunta di agenti precipitanti che portano alla formazione di composti metallici insolubili. In generale, si possono precipitare i metalli tramite aggiunta di idrossido (OH^-), solfuro (S^{2-}) o carbonato (CO_3^{2-}). Nel caso particolare degli idrossidi, dato che la precipitazione dipende dal pH, si possono sfruttare per la separazione le differenti regioni di pH di precipitazione dei vari metalli, ad esempio l'idrossido di ferro è noto per precipitare già a pH 2,5 mentre gli idrossidi di rame e zinco precipitano a pH rispettivamente di 6 e 8.^{24,80-82} Invece, lo scambio ionico consiste nell'utilizzo di materiali, come le resine polimeriche cariche, in cui si ha una reazione reversibile tra gli ioni delle resine e determinati cationi metallici al fine di ottenere una separazione selettiva.^{24,80} Infine l'adsorbimento consiste nell'interazione fisico-chimica della specie da separare (adsorbato) sulla superficie dell'adsorbente che normalmente è composto da carboni attivi, zeoliti o argille.^{24,80}

Capitolo 4

Approcci razionali per l'ottimizzazione del recupero: Design of Experiment

4.1 Introduzione ai principi del Design of Experiment

I disegni sperimentali e i metodi statistici sono due strumenti molto potenti per l'efficientamento e l'ottimizzazione dei processi sperimentali e industriali.⁸³ In particolare, i disegni sperimentali, o DoE (*Design of Experiment*), sono metodologie statistiche attive, in quanto prevedono l'esecuzione di una serie di test sul processo o sul sistema in esame, variando i parametri in ingresso e osservando le variazioni corrispondenti nei parametri e nei valori risultanti dall'esperimento.⁸³ Inoltre, il DoE prevede l'analisi simultanea di tutte le variabili e si contrappone a uno degli approcci più comuni, l'*One Variable At a Time* (OVAT). Questo metodo prevede la modifica di una sola variabile per volta, mantenendo tutte le altre costanti. Tuttavia, gli esperimenti OVAT sono spesso inefficienti e richiedono un notevole dispendio di tempo e risorse. Inoltre, possono non considerare ragioni significative nel contesto sperimentale globale e possono portare a condizioni ottimali solo apparenti per il processo, in quanto non tutte le variabili influenzano le prestazioni allo stesso modo.^{13,84}

I processi sperimentali (come una reazione chimica, un processo estrattivo o un'analisi strumentale) o quelli industriali sono caratterizzati da variabili e risposte. Per esplorare le relazioni tra queste è utile ricorrere al DoE, che permette di determinare quali variabili, o combinazioni di variabili, influenzano maggiormente le prestazioni e i risultati finali. Questo consente di ottimizzare le condizioni del processo per ottenere risultati di output soddisfacenti.^{13,84} Di norma, per pianificare in modo efficiente un esperimento, è essenziale conseguire un'approfondita comprensione del processo, ovvero la trasformazione degli *input* in *output*, come esemplificato in Figura 4.1.⁸⁴

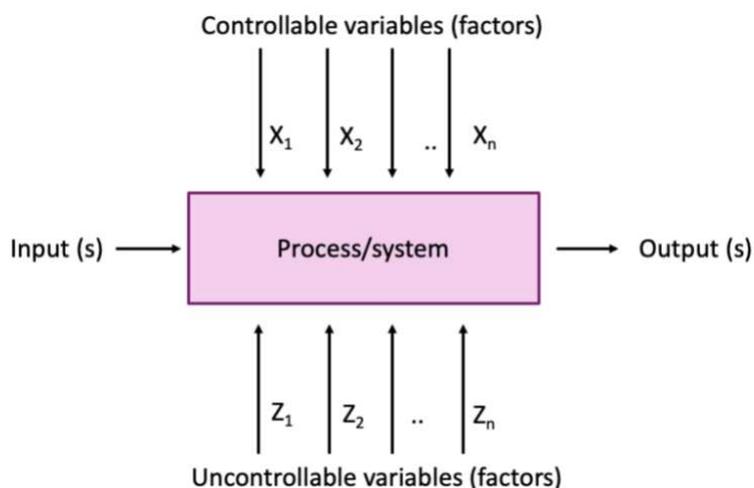


Figura 4.1. Raffigurazione di fattori e delle variabili di un processo.⁸⁴

In generale, le variabili possono essere di due tipi: controllabili e incontrollabili. Le variabili controllabili (rappresentate da X), possono essere variate facilmente durante un esperimento dell'operatore e possono essere, ad esempio, il tempo, la temperatura, il pH o la concentrazione delle specie. Viceversa, le variabili incontrollabili (rappresentate da Z), come possono essere i fattori ambientali o, ad esempio, equilibri chimici e di complessazione, sono responsabili della variabilità, o dell'incoerenza, delle prestazioni del prodotto rispetto a quelle desiderate. Quindi la strategia fondamentale per avere un design robusto consiste nel determinare le impostazioni ottimali delle X al fine di ridurre al minimo gli effetti delle Z .⁸⁴

In generale, i vantaggi del *Design of Experiment* includono: una migliore resa e stabilità del processo, un miglioramento dei profitti, la riduzione dei costi e dei tempi e il ritorno sull'investimento, la ridotta variabilità del processo e una maggiore comprensione della relazione tra gli *input* chiave del processo e gli *output*.⁸⁴

In particolare, in ambito chimico l'utilizzo del DoE si rivela utile per l'ottimizzazione razionale della sintesi di nuovi materiali o delle procedure. Infatti, valutando come i parametri di reazione, ad esempio, il tempo, la temperatura o il solvente, influenzano le caratteristiche dell'esperimento, il DoE permette un potenziale risparmio di risorse (solventi, reagenti, energia) e di tempo e quindi maggiori efficienza e sostenibilità ambientale.⁸⁵

Per la progettazione di un *design* sperimentale è necessario seguire degli *step* che sono riportati più in dettaglio in Figura 4.2.⁸³

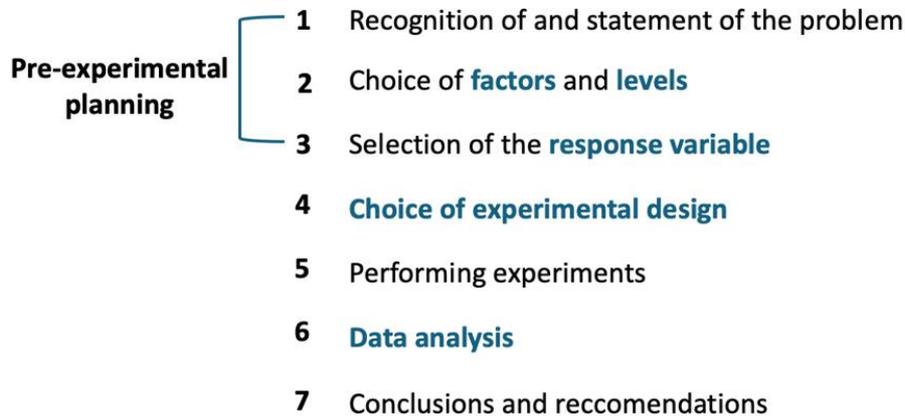


Figura 4.2. Rappresentazione degli step essenziali nello sviluppo di un disegno sperimentale.⁸³

La prima fase della progettazione consiste nella parte pre-sperimentale, che include il riconoscimento del problema oggetto di studio, la selezione dei fattori da variare nell'esperimento (ossia le variabili da analizzare nel *design* e che potenzialmente influenzano i risultati), dei livelli (come variano i fattori) e della variabile di risposta.⁸³ Successivamente c'è la fase fondamentale dello studio che è la scelta del *design* sperimentale. Da questo passaggio in poi ci si avvale dell'aiuto di software, nel nostro caso Minitab19, che guidano lo sperimentatore nella scelta del *design* stesso e poi nell'analisi. In particolare, la scelta del *design* comporta la considerazione del numero di fattori e dei livelli, la selezione di un ordine di esecuzione adatto per gli esperimenti e se sono coinvolti, o meno, il *blocking*, la replicazione o altre restrizioni di randomizzazione.⁸³ Il *blocking* è una tecnica sperimentale utilizzata per suddividere un esperimento in sottogruppi omogenei, chiamati blocchi. È un metodo utile per eliminare i fattori di disturbo noti e controllabili bloccando il loro potenziale effetto sulla risposta.⁸⁵ La ripetizione, che è diversa dalla replica^d, consiste nell'esecuzione multipla e indipendente delle stesse condizioni sperimentali, che devono essere processate individualmente nell'esperimento e in ordine casuale.⁸⁵ Consente allo sperimentatore di ottenere una stima più accurata dell'errore sperimentale e dell'effetto del fattore/interazione aumentando la precisione.⁸³ Infine, la randomizzazione consiste nel rendere casuali gli esperimenti da svolgere ed è utile per ridurre l'effetto dei *bias* sistematici sperimentali. Tra i *design* più comuni si trovano il *design* fattoriale che si divide in *design* fattoriale completo (*Full Factorial Design*) e frazionario (*Fractional Factorial Design*), il metodo di Taguchi, il *design* misto (*Mixture Design*) e il *design* della superficie di risposta (*Response Surface Design*).⁸³ In seguito, si ha l'esecuzione dell'esperimento in

^d La replica consiste nel ripetere la stessa misura all'interno di un esperimento un certo numero di volte.

laboratorio e l'analisi dei dati eseguita con l'aiuto di software che permettono di visualizzare semplici rappresentazioni grafiche per l'interpretazione dei dati e modelli, anche impiegando l'analisi residua e il controllo della validità del modello.⁸³ Infine ci sono le conclusioni sempre tenendo conto di prevedere le esecuzioni di *follow-up* e i test di conferma.⁸³

4.2 Design fattoriale

In questa Tesi, tra le varie tipologie di *design*, viene utilizzato il *design* fattoriale in quanto si vuole effettuare una semplice analisi dell'influenza dei fattori sul sistema e della loro interazione al fine di ottimizzare il processo di recupero del rame. Più in dettaglio, un *design* fattoriale (*factorial design*) è un tipo di esperimento molto comune che permette di studiare gli effetti che diversi fattori possono avere su una risposta. In particolare, un *design* fattoriale si può suddividere in completo o frazionario.^{83,84,86} Nel *design* completo vengono determinate le risposte a tutte le combinazioni dei livelli di ogni fattore. I *design* fattoriali completi possono essere composti da diversi fattori, ciascuno con diversi livelli, in cui all'aumentare numero di esperimenti necessari aumentano il numero dei fattori e dei livelli. Ad esempio, nel caso particolare di 2 fattori e k livelli ciascuno il numero di esperimenti è 2^k dove a è il numero di livelli mentre k è il numero di fattori.^{83,84,86} Un *design* frazionario è invece un *design* in cui viene condotta solo una frazione degli esperimenti del disegno fattoriale completo che può essere scelta dal programma di analisi o dallo sperimentatore.^{83,84,86} Essi sono generalmente rappresentati nella forma $2^{(k-p)}$, dove k è il numero di fattori e $1/(2^p)$ rappresenta la frazione del fattoriale completo 2^k . Ad esempio, $2^{(5-2)}$ è una 1/4 di frazione di un disegno fattoriale completo di 2^5 . Ciò significa che si può essere in grado di studiare 5 fattori a 2 livelli in soli 8 esperimenti sperimentali invece di 32.⁸³ In Figura 4.3 sono riportate le rappresentazioni grafiche di alcuni disegni sperimentali e, in particolare, ogni punto rappresenta una combinazione unica di livelli di fattori. Come si può osservare il disegno 2^2 può essere rappresentato graficamente da un quadrato invece il disegno 2^3 presenta otto combinazioni a livello di fattore e geometricamente è raffigurato come un cubo con le otto corse che formano gli vertici del cubo.^{83,84,86} Di questo, il disegno frazionario 1/2 indica che la risposta viene misurata solo in quattro degli otto possibili punti della porzione fattoriale del progetto.^{83,84,86}

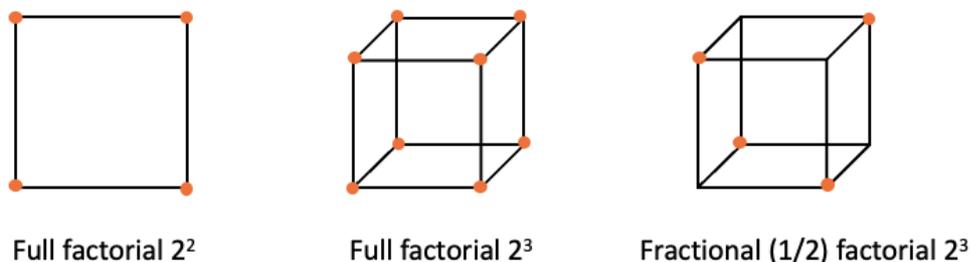


Figura 4.3. Raffigurazione grafica del disegno fattoriale 2² e 2³.⁸⁶

4.3 Metodi per l'analisi dei dati e del Design

Esistono diversi strumenti che permettono l'analisi dei risultati ottenuti dagli esperimenti definiti dal *design* sperimentale e di seguito sono elencati quelli che vengono utilizzati in questo lavoro di Tesi. Tra gli strumenti troviamo il metodo di regressione dei dati, l'analisi della varianza e dei residui, il diagramma di Pareto, il diagramma degli effetti principali e il diagramma delle interazioni.

Metodo di regressione dei dati

Il metodo di regressione è essenziale per costruire modelli matematici che descrivano la relazione tra le variabili indipendenti (fattori) e la variabile dipendente (risposta) e per identificare quali fattori hanno un effetto significativo sulla risposta e in che misura.^{83,84,86} Esistono diverse tipologie di modelli dai multipli lineari, ai polinomiali, ai non lineari a quelli logici che comprendono risposte binarie e molti altri. Tra questi, il modello di regressione lineare è il più semplice e approssima il valore dell'esito a una combinazione lineare di fattori. In generale il modello è rappresentato da un'equazione della forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

Equazione 4.1. Modello di regressione lineare.^{83,84,86}

dove y è la variabile di risposta, x_n sono un insieme di variabili di regressione, β_n sono i coefficienti di regressione ed ε è un termine di errore, che si presume sia NID $(0, \sigma^2)$.^{83,84,86} I coefficienti di regressione in questi modelli vengono stimati mediante il metodo dei minimi quadrati, il cui obiettivo principale è ridurre al minimo la discrepanza tra i dati osservati e quelli predetti dal modello. Il modello lineare presenta alcuni svantaggi poiché si basa su assunzioni quali la

^e La notazione NID(0, σ^2) è una notazione statistica che indica che gli errori sono indipendenti tra loro e seguono una distribuzione normale con media zero e una varianza costante σ^2 .

linearità, l'indipendenza degli errori, l'omogeneità della varianza e la normalità dei residui.^{83,84,86} L'inclusione di termini di interazione nel modello lo rende più flessibile e può migliorare la precisione evidenziando relazioni complesse tra le variabili che non sarebbero visibili in un rapporto OVAT. Tuttavia, per includere relazioni non lineari, è necessario utilizzare modelli di regressione non lineari. Invece, le altre assunzioni devono essere verificate tramite i diagrammi diagnostici forniti dal programma dopo l'esecuzione dell'analisi della varianza.^{83,84,86}

Nella parte di costruzione del modello può essere anche incluso, come avviene in questo lavoro di Tesi, un metodo utilizzato per identificare i fattori da mantenere nel modello chiamato *backward elimination*. Inizialmente, tutte le variabili e le interazioni sono incluse nel modello. Dopo aver calcolato il p-value per ciascun termine, se almeno un valore è maggiore del livello di significatività α scelto dall'operatore, viene scartato il fattore con il p-value maggiore. Il programma continua con questo criterio finché tutte le variabili nel modello hanno p-value inferiori all' α scelto.⁸⁶

Analisi della varianza

Nel contesto della progettazione degli esperimenti (DoE) si inserisce l'Analisi della Varianza (ANOVA). Si tratta di un test statistico che consente sia di valutare l'importanza di uno o più fattori confrontando i valori medi dei risultati di *output* a diversi livelli dei fattori che di verificare la significatività statistica dei termini nel modello di regressione.⁸⁶ Nel caso dell'analisi del *design* eseguita con MiniTab19, l'ANOVA è utilizzata solo per verificare il modello di regressione dei dati. Nella risposta è importante osservare i valori di alcuni parametri che saranno descritti di seguito. Il **p-value**, che rappresenta il livello di significatività più basso che porterebbe al rifiuto dell'ipotesi nulla, viene utilizzato per determinare la significatività statistica di un test di ipotesi e serve a stabilire se ciascun termine del modello è statisticamente significativo. In particolare, se un gruppo di termini è statisticamente significativo, si può concludere che almeno uno dei termini del gruppo ha un effetto sulla risposta.^{83,84,86} In generale, è consigliabile considerare un livello di significatività α pari a 0,05 o al massimo 0,1, il che implica un rischio rispettivamente del 5% o 10% di affermare che esiste una differenza tra i valori quando, in realtà, non esiste una differenza effettiva.^{83,84,86} Il parametro **S** che invece definisce come il modello descrive la variabile risposta e rappresenta quanto i valori dei dati sperimentali si discostano dai valori predetti dal modello. Minore è il valore di S, migliore è la descrizione della risposta da parte del modello. Tuttavia, un

valore basso di S non garantisce che il modello soddisfi le ipotesi su cui si basa per cui è necessario controllare anche i grafici dei residui.⁸⁶ Infine, il parametro **R-sq** che rappresenta la percentuale di variazione della risposta del modello e varia tra 0% e 100%; più alto è R-sq migliore è la conformità del modello ai dati sperimentali.⁸⁶

Per verificare le ipotesi alla base dell'ANOVA, ovvero che gli errori del modello siano indipendenti, normalmente distribuiti e che la varianza sia costante, risulta utile esaminare i residui, che rappresentano la differenza tra i valori effettivamente osservati e quelli previsti dal modello.⁸⁶ La distribuzione normale dei residui può essere valutata utilizzando il grafico *Normal Probability Plot*, dove i residui dovrebbero seguire approssimativamente una linea retta. Se i residui si discostano significativamente dalla retta, i dati corrispondenti a questi residui sono considerati *outliers* e non dovrebbero essere inclusi nell'analisi.⁸⁶ Il *Versus Fit Plot* è un grafico che mostra i valori stimati (*fitted values*) sull'asse x e i residui sull'asse y. Se i punti sono distribuiti casualmente su entrambi i lati dello 0 e non mostrano correlazione con alcuna variabile, inclusa la risposta, i residui possono essere considerati distribuiti casualmente e con varianza costante.⁸⁶ Invece se il *Versus Order Plot*, che ha una risposta simile al *Versus Fit Plot* ma presenta in ascissa l'ordine con cui sono stati raccolti i dati, presenta dei punti che non mostrano schemi o tendenze particolari, si può concludere che i residui sono indipendenti.⁸⁶

Diagramma di Pareto

Il grafico di Pareto (*Pareto chart of standardized effects*) permette di identificare immediatamente i fattori e le interazioni più rilevanti nel disegno sperimentale. Sulle ascisse del grafico è riportato l'effetto standardizzato, mentre sulle ordinate sono riportati, su un grafico a barre, tutti i termini, ordinati dal maggiore al minore effetto standardizzato.^{83,84,86} L'effetto standardizzato viene calcolato dividendo l'effetto osservato, riportato nell'Equazione 4.2, per la deviazione standard dell'effetto stesso. L'effetto di un processo o di un fattore può essere calcolato matematicamente utilizzando la seguente equazione:

$$E_f = F_{(+1)} - F_{(-1)}$$

Equazione 4.2. Calcolo dell'effetto di un fattore.

dove $F_{(+1)}$ rappresenta la risposta media all'impostazione di alto livello di un fattore e $F_{(-1)}$ rappresenta la risposta media all'impostazione di basso livello di un fattore.^{83,84,86} L'uso dell'effetto standardizzato rende più facile capire quali effetti sono grandi rispetto alla variabilità

naturale dei dati. Nel grafico compare anche una linea di riferimento, basata su un livello di significatività determinato dallo sperimentatore (ad esempio 95%), che viene tracciata per distinguere tra effetti significativi e non significativi. Se un effetto supera questa linea, è considerato statisticamente significativo. Di seguito è riportato un esempio di come appare il diagramma di Pareto.^{83,84,86}

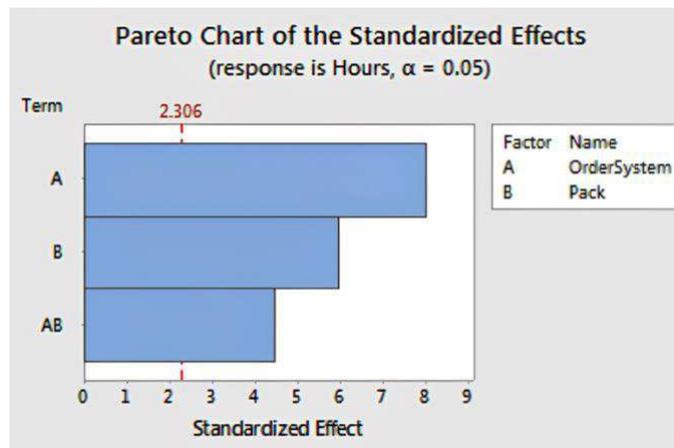


Figura 4.4. Rappresentazione di un diagramma di Pareto.⁸⁷

Diagrammi degli effetti principali

Il grafico degli effetti principali riporta visivamente la relazione tra le variabili in *input* e le risposte ottenute e permette di confrontare l'intensità relativa degli effetti di vari fattori. In particolare, in ascissa sono riportati i fattori e in ordinata il loro valore di risposta. La retta che collega i risultati ai singoli fattori indica sia la direzione sia l'intensità dell'effetto.^{83,84,86} La direzione dell'effetto mostra se il valore medio della risposta aumenta o diminuisce con il cambiamento del livello del fattore. Se la retta sale, indica un effetto positivo, cioè la risposta media è più alta a un livello elevato del fattore rispetto ad un livello basso.^{83,84,86} Se la retta scende, indica un effetto negativo, ovvero la risposta media è più bassa ad un livello elevato del fattore. La pendenza della retta rappresenta l'intensità dell'effetto, con pendenze più ripide che indicano effetti più forti. Di seguito è riportato un esempio di come appare il grafico degli effetti principali.^{83,84,86}

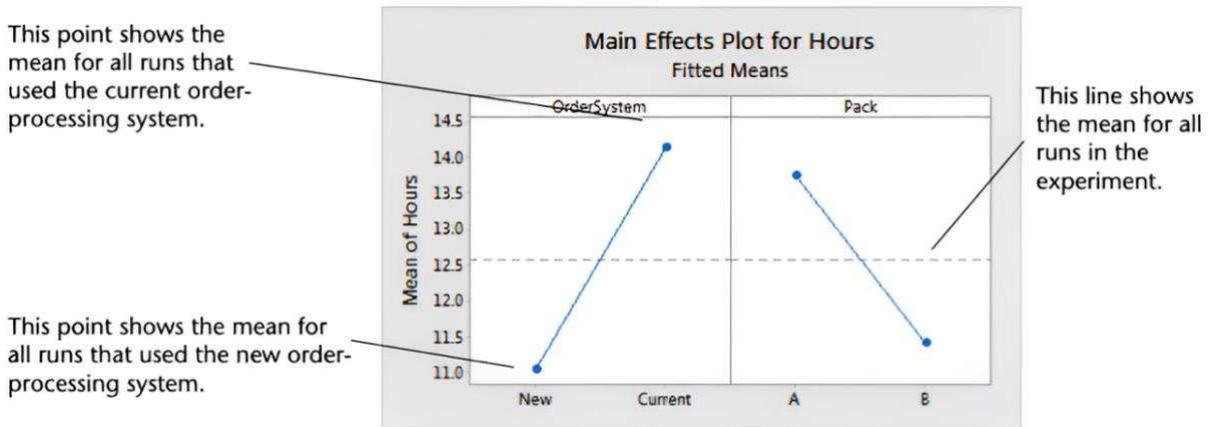


Figura 4.5. Rappresentazione di un grafico degli effetti principali.⁸⁷

Diagrammi delle interazioni

Il grafico delle interazioni riporta la risposta media di due fattori in tutte le possibili combinazioni, permettendo di determinare se esiste un'interazione tra i parametri.^{83,84,86} Se le linee sono parallele, non c'è interazione tra i fattori. Al contrario, se le linee non sono parallele, ciò indica la presenza di un'interazione tra i fattori. Inoltre, maggiore è l'inclinazione delle linee, maggiore è l'effetto di ciascun fattore. Anche in questo caso è riportato un esempio di un grafico delle interazioni.^{83,84,86}

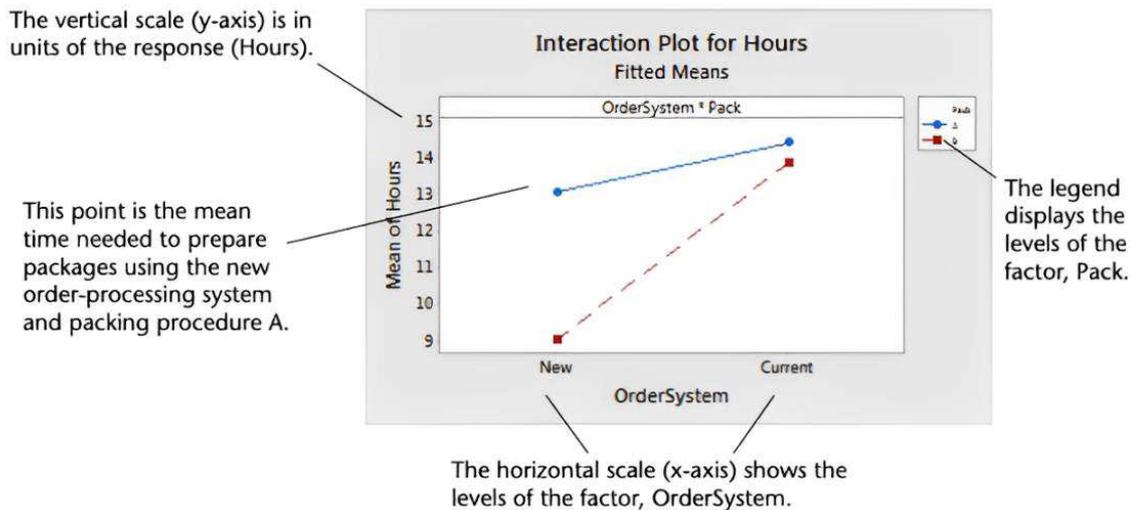


Figura 4.6. Rappresentazione di un grafico delle interazioni.⁸⁷

Capitolo 5

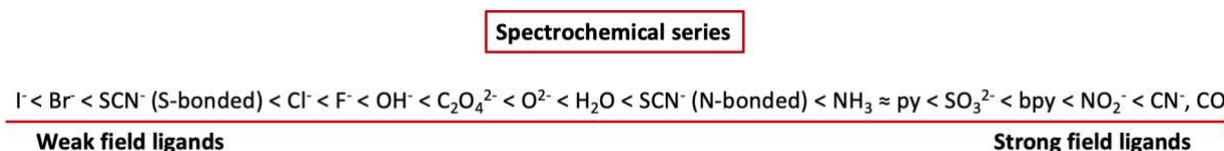
Risultati e discussione

In questo Capitolo vengono presentati e poi discussi dapprima il processo di selezione dei leganti per il recupero di rame. In particolare, lo studio della complessazione del rame con questi leganti al variare del pH è stato effettuato preparando diversi complessi e utilizzando per la caratterizzazione delle soluzioni e dei precipitati sia i diagrammi di equilibrio e speciazione disponibili, ricavati utilizzando il software e le relazioni riportati nel paragrafo 7.3 del Capitolo 7, che le spettroscopie UV-Vis, IR e Raman. Successivamente vengono riportati i risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame a partire dalla malachite impostati sulla base di un *design* sperimentale (DoE) volto ad ottimizzarne il recupero. Infine, sulla base dei parametri ottimizzati precedentemente, sono riportati gli esperimenti di selettività eseguiti sulle polveri multi-metalliche.

Di seguito è riportata una concisa discussione delle proprietà elettroniche e vibrazionali del rame tipicamente osservate nei suoi composti di coordinazione che saranno poi richiamate nel lavoro di Tesi. In particolare, per avere una migliore comprensione degli spettri UV-Vis è bene avere una visione generale sulle caratteristiche dello ione rame (II). Il rame (II) ha una configurazione elettronica $[Ar]3d^9$ e può formare diversi complessi con diverse geometrie di coordinazione: le più tipiche sono quella ottaedrica (ML_6, O_h), tetraedrica (ML_4, T_d) e quadrato planare (ML_4, D_{4h}).⁶⁰ In generale, il rame, come tutti i metalli di transizione, presenta due principali tipologie di transizioni elettroniche: quelle relative agli orbitali d-d e quelle a trasferimento di carica (CT) dal metallo al legante o viceversa. In questo lavoro di Tesi saranno però indagate solo le prime in quanto per l'analisi della variazione di coordinazione le transizioni a trasferimento di carica, sono meno sensibili rispetto alle transizioni d-d.^{60,88}

Nel caso delle transizioni d-d la posizione, il numero, la forma e l'intensità delle bande osservate dipendono da molti fattori come dalla simmetria e dalla geometria del complesso e leganti coinvolti, dal tipo di solvente e dall'intorno chimico.⁶⁰ Più in dettaglio, la posizione delle bande dipende dalla separazione di energia tra gli orbitali. Questa separazione deriva dal fatto che gli orbitali d vengono influenzati dal campo elettrico generato dai leganti e dipende direttamente dalla simmetria del complesso (campo ottaedrico o tetraedrico o altre geometrie) e dalla

tipologia di legante. Infatti, passando dallo ione isolato, in cui gli orbitali d sono degeneri ad uguale energia, allo ione in simmetria sferica si ha un aumento dell'energia degli orbitali.⁶⁰ Questa successivamente, per interazione con i leganti tramite formazione di altre geometrie, provoca la rimozione della degenerazione. In particolare, in base all'orientazione spaziale degli orbitali, si avrà una separazione diversa: ad esempio nel campo ottaedrico i due orbitali e_g aumentano di energia mentre i tre orbitali t_{2g} diminuiscono di energia rispetto a quella iniziale degenerare in campo sferico. In generale, i leganti sono classificati secondo una serie spettrochimica, riportata in Figura 5.1, in leganti a campo forte e debole che, rispettivamente, aumentano e diminuiscono la separazione energetica degli orbitali.⁶⁰ Quelli a campo forte sono i leganti π -acidi, ovvero leganti con orbitali di tipo π vuoti, che quindi possono accettare densità elettronica dal metallo, come CN^- e CO ; nel mezzo si collocano i donatori σ , ovvero molecole in cui l'HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) è di tipo σ , come H_2O e NH_3 ; mentre quelli a campo debole sono i π -basici, ovvero leganti con orbitali di tipo π occupati, che quindi possono donare densità elettronica al metallo, come OH^- e Cl^- .⁶⁰



*Figura 5.1. Rappresentazione della serie spettrochimica.*⁶⁰

Per far avvenire la transizione, ovvero eccitare un elettrone dallo stato fondamentale al primo stato eccitato, occorre fornire energia pari alla differenza tra i due livelli. In particolare, per la relazione inversamente proporzionale tra energia e lunghezza d'onda, maggiore è l'energia richiesta, minore sarà la lunghezza d'onda associata alla transizione.⁶⁰ In aggiunta, considerando la distribuzione degli elettroni d dello ione rame (II) nei livelli energetici, si possono prevedere il numero di transizioni spin permesse che sono direttamente correlate al numero di bande osservabili nello spettro UV-Vis del complesso. Tuttavia, questo non implica che siano tutte distinguibili in uno spettro di assorbimento UV-Vis, dato che spesso sono di energia molto simile dando origine ad una banda allargata.⁶⁰ Invece, la forma delle bande può dipendere dalle interazioni vibrazionali, dall'accoppiamento spin-orbita e, in generale, da fattori che provochino una diversa suddivisione dei livelli energetici degli orbitali.⁶⁰ Infine, l'intensità dei picchi dipende dalla probabilità della transizione ed è direttamente correlata alle regole di selezione di spin e di Laporte. La regola dello spin dice che le transizioni permesse sono quelle in cui non c'è una

variazione di molteplicità di spin ($\Delta S = 0$), mentre la regola di Laporte dice che in un complesso centrosimmetrico sono permesse solo le transizioni accompagnate da una variazione della parità. In generale, più regole sono rispettate maggiore è la probabilità della transizione e quindi l'intensità della banda.⁶⁰ In particolare, le transizioni d-d sono normalmente deboli in quanto per complessi centrosimmetrici sono vietate per Laporte perché gli orbitali presentano la stessa parità ma sono permesse per lo spin ($\Delta S = 0$); al contrario per i complessi non centrosimmetrici sono entrambe non permesse. In alcuni casi queste regole possono rilassare come, ad esempio, quella di Laporte che può essere attiva nel caso di distorsioni o di un parziale mescolamento degli orbitali p e d che ne modifica la simmetria, o di un accoppiamento spin-orbita che permette di mescolare stati con spin diversi.⁶⁰ Per il caso specifico del rame, essendo di configurazione d^9 , ovvero con uno stato fondamentale degenere, esso presenta delle distorsioni della geometria causate da fenomeni elettronici chiamate distorsioni di Jahn-Teller.⁵⁹ Queste distorsioni riducono la simmetria del complesso, aumentando così la probabilità delle transizioni, che risultano quindi Laporte permesse, e di conseguenza aumenta anche l'intensità delle stesse.⁶⁰

Nel caso invece della spettroscopia IR, essa permette di dare una indicazione sulla tipologia di coordinazione tra rame e legante (e.g. carbossilato) quantificando la differenza nei valori di numero d'onda tra gli stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo COO^- rispetto all'anione libero. In generale, in base a questa variazione, riportata più in specifico nella Tabella 6.1, si possono avere tre tipi di coordinazione: monodentata, chelante bidentata e bidentata a ponte.⁸⁹

5.1 Selezione dei leganti: valutazione dell'effetto della catena laterale

La valutazione e selezione dei leganti sono state eseguite per individuare un agente lisciviante di origine naturale e biocompatibile che permettesse dapprima di formare un complesso di rame solubile, possibilmente selettivo nei confronti degli altri metalli, e successivamente di precipitare $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a pH 12. La precipitazione dell'idrossido si rivela fondamentale al fine di avere una specie di rame riutilizzabile per la produzione di altri composti come il solfato di rame pentaidrato o l'ossicloruro di rame. In particolare, sulla base delle ricerche effettuate in letteratura e dell'obiettivo del progetto di Tesi, sono stati selezionati quattro acidi: l'acido succinico, l'acido L-aspartico, l'acido DL-malico e l'acido DL-lattico, riportati in Figura 5.2.

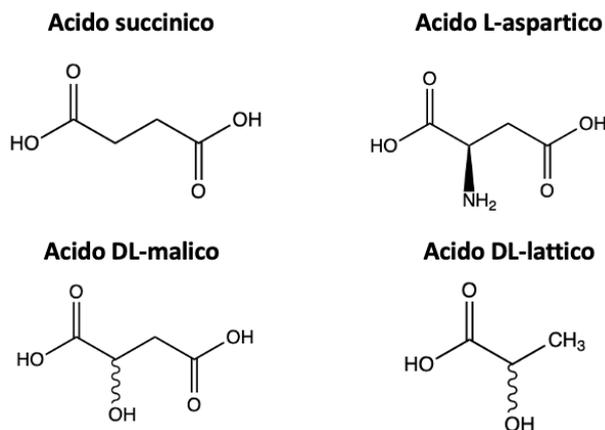
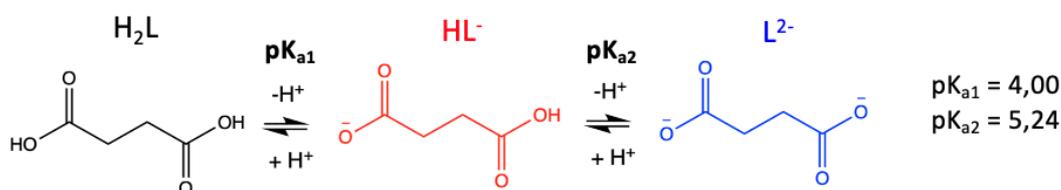


Figura 5.2. Strutture degli acidi selezionati.

Alcuni di questi sono delle specie chirali come l'acido aspartico, malico e lattico, ma dato che in letteratura non è stata trovata alcuna evidenza della diversa azione lisciviante al variare della chiralità, sono stati usati i composti più disponibili.

Il primo acido che è stato analizzato è l'acido succinico, che presenta una struttura dicarbossilica lineare. Di seguito sono riportati le costanti e gli equilibri di deprotonazione per l'acido succinico e il diagramma logaritmico della concentrazione delle varie specie in funzione del pH.^{90,91}



Equazione 5.1. Reazioni di deprotonazione dell'acido succinico.

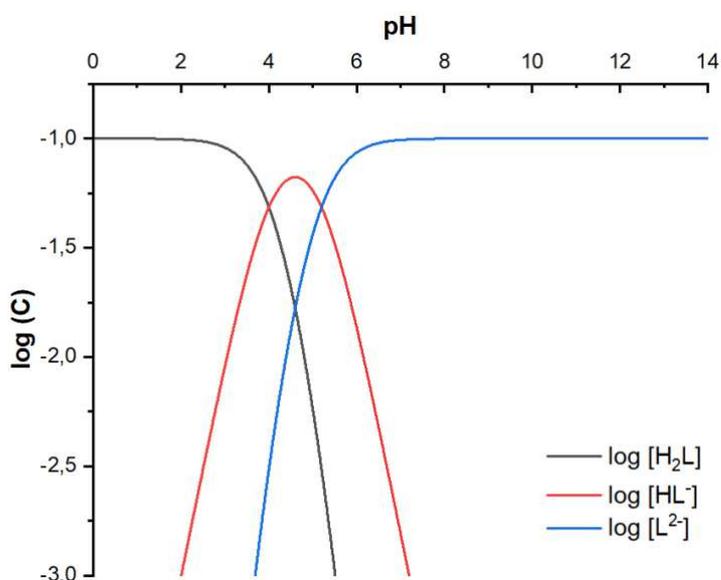


Figura 5.3. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido succinico 0,1 M.

Per razionalizzare i risultati ottenuti dalle prove sperimentali, è stato costruito un diagramma di speciazione del complesso succinato di rame, riportato in Figura 5.4. Nella costruzione del diagramma è stata considerata la presenza, oltre che dell'acquione di rame e dei suoi idrossocomplessi, anche delle specie derivanti dalla complessazione dell'acido succinico con il rame, tra le quali CuL , CuL_2^{2-} , $[\text{Cu}(\text{HL})]^+$, $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{L})]^-$ riportate dall'articolo di Sursyakova.^{90,91}

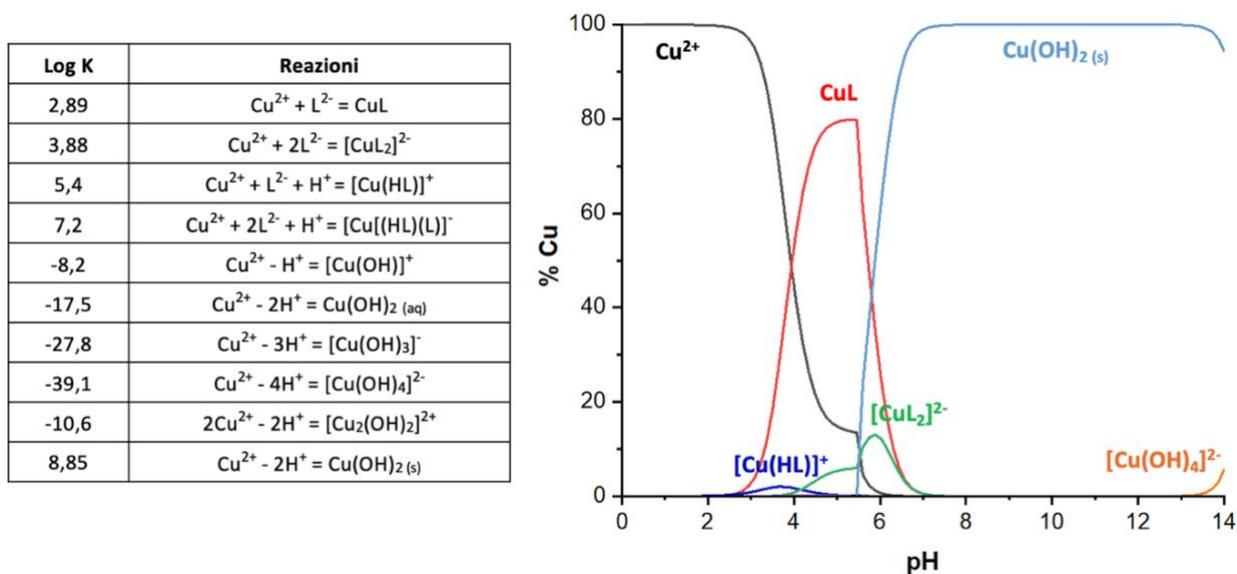


Figura 5.4. Tabella con le costanti di formazione del complesso succinato di rame e rispettive reazioni (sinistra) e diagramma di speciazione al variare del pH (destra).^{81,90,91}

Per lo studio della complessazione tra rame e acido succinico al variare del pH sono state preparate delle soluzioni a partire da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con concentrazione 0,1 M ed è stato mantenuto un rapporto molare tra rame e acido (Cu/L) di 1:1. Le soluzioni sono state ottenute utilizzando come basificante una soluzione di NaOH 2 M e sono state disposte, come riportato nell'immagine in Figura 5.5, in ordine di pH crescente a partire dal pH autogeno di 2,3 e fino a circa 7. Non sono riportati pH superiori perché il complesso era già precipitato completamente.

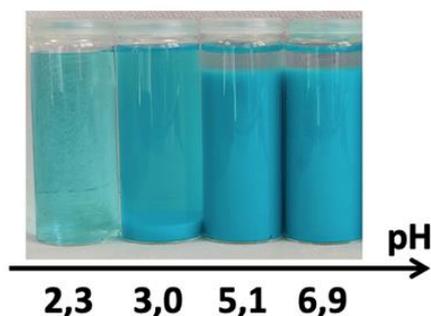


Figura 5.5. Immagine dei complessi di succinato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, da sinistra verso destra ai seguenti pH: 2,3-3,0-5,1-6,9.

Dalla Figura 5.5 si osserva visivamente che, a pH autogeno di 2,3, è presente una soluzione azzurra e che, raggiungendo pH 3,0 comincia la precipitazione di un solido azzurro, il quale aumenta in quantità all'aumentare del pH. Dopo aver separato le soluzioni dai precipitati è stato acquisito lo spettro UV-Vis solo per i pH 2,3 e 3,0 in quanto a pH superiori non è stato rivelato segnale. Gli spettri normalizzati sono riportati in Figura 5.6.

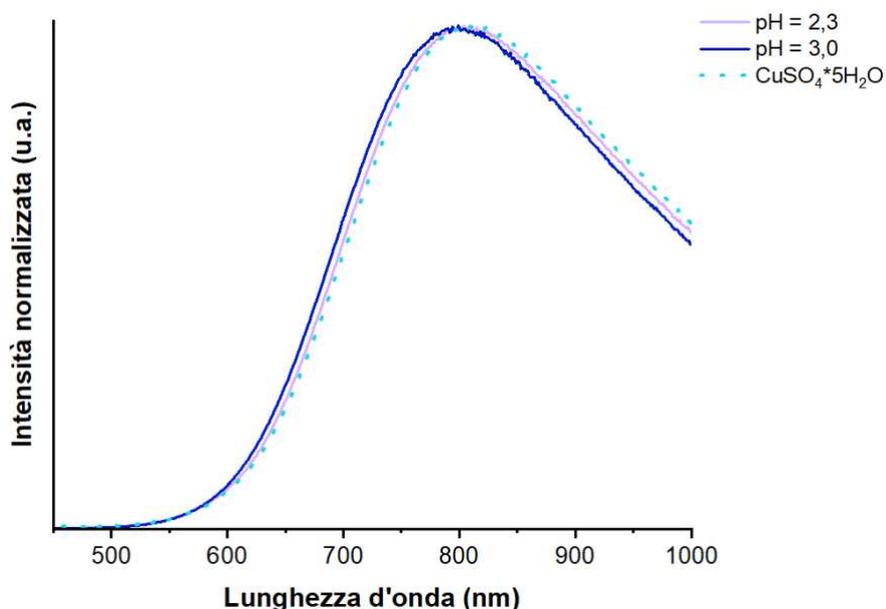
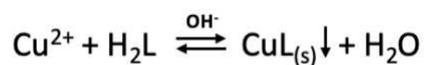


Figura 5.6. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido succinico.

Analizzando lo spettro UV-Vis, si osserva la sovrapposizione tra la curva a questi pH con quella dell'acquione di rame libero. Questo è in accordo con il fatto che, in soluzione acquosa, a pH 2,3 e 3,0, l'acido succinico è presente nella forma protonata (i.e. H_2L , Figura 5.1) e che, sempre a quei valori pH, dal diagramma di speciazione del succinato di rame (Figura 5.3), si evidenzia la prevalente presenza dello ione Cu^{2+} che non interagisce con il legante. Il precipitato che invece si osserva a pH 3,0, nonostante prevalga ancora la forma protonata dell'acido succinico, è spiegabile con il fatto che ci si trova nella zona del diagramma di speciazione in cui sono presenti, oltre all'acquione, anche i complessi CuL e $[Cu(HL)]^+$, seppure in quantità molto basse. Quindi si suppone che, a quel pH, il legante abbia cominciato a interagire con il rame formando un complesso neutro e insolubile che, precipitando, sposta l'equilibrio di reazione, riportata di seguito, verso destra favorendo un'ulteriore deprotonazione dell'acido e la sostituzione degli atomi di idrogeno del gruppo carbossilico con il rame.



Equazione 5.2. Reazione di complessazione tra Cu^{2+} e acido succinico.

In seguito, per approfondire la natura del solido precipitato a pH 3,0, 5,1 e 6,9 sono stati acquisiti gli spettri IR e Raman delle polveri, riportati in Figura 5.7 e 5.8.

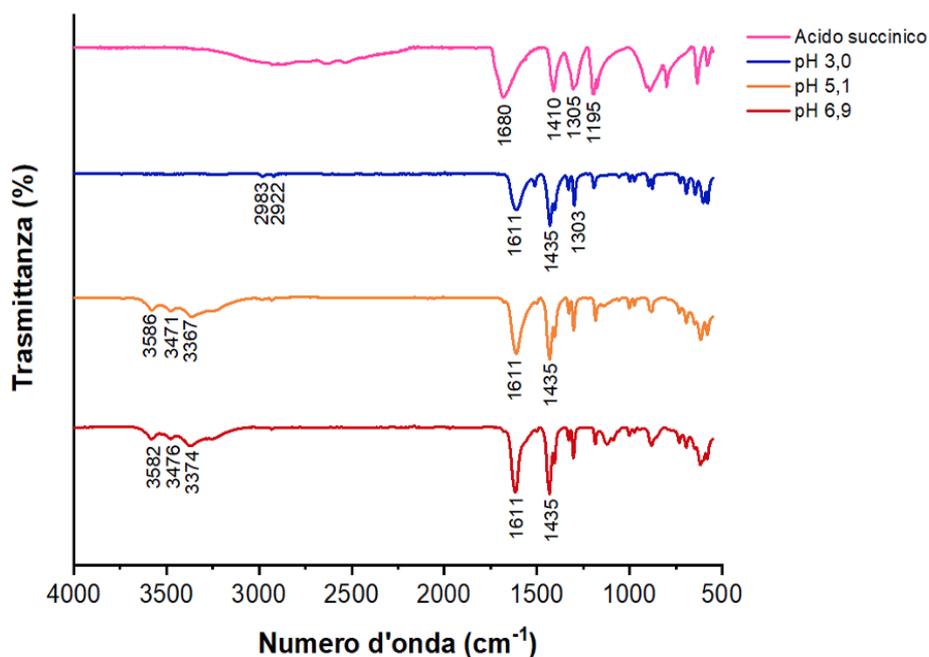


Figura 5.7. Spettri IR delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido succinico.

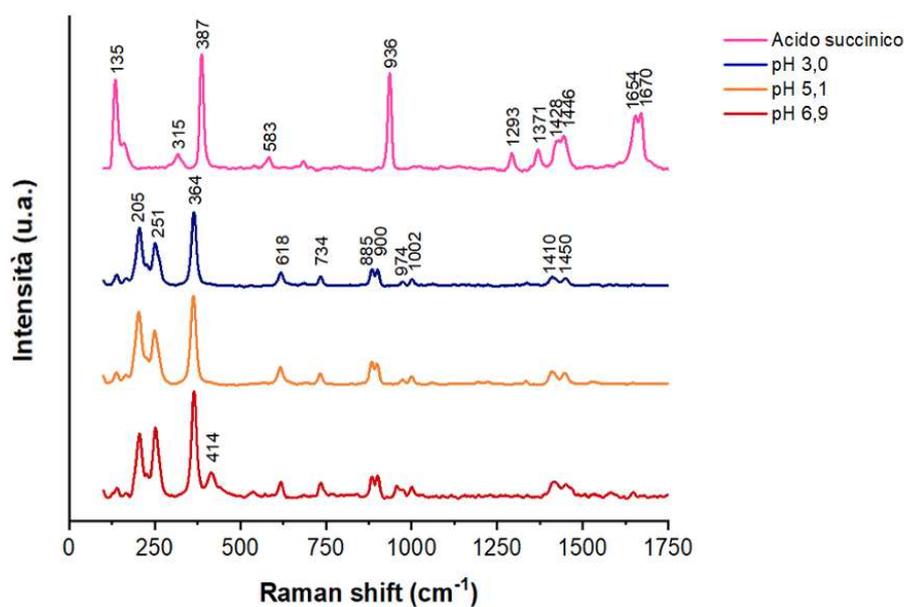


Figura 5.8. Spettri Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido succinico.

Sia dagli spettri IR che Raman si possono osservare i picchi relativi alla formazione del complesso tra rame e acido succinico. Più in dettaglio, negli spettri IR si riconoscono, nell'intervallo che va da 1300 a 1650 cm^{-1} gli stretching relativi ai segnali asimmetrico e simmetrico del gruppo COO^- , rispettivamente a 1611 cm^{-1} e 1435 cm^{-1} .⁹² Inoltre, tra 3300 e 3600 cm^{-1} per i pH 5,1 e 6,9 si osservano i picchi relativi allo stretching del gruppo OH riconducibile alla presenza di idrossidi. Invece, dall'analisi dello spettro Raman (Figura 5.7) si osservano spettri identici per i tre precipitati e, in particolare, si osservano a 251 e 364 cm^{-1} i segnali tipici del legame Cu-O, che variano in base al tipo di legante coinvolto nell'interazione con il rame e, in questo caso, indicano la formazione del complesso.⁹² Considerando la differenza tra la posizione dello stretching asimmetrico e di quello simmetrico nello spettro IR del gruppo COO^- nei solidi ottenuti questa risulta di 176 cm^{-1} , rispetto a 154 cm^{-1} del succinato di sodio riportato in letteratura.⁹³ La limitata differenza tra le due variazioni porta ad ipotizzare la formazione di una coordinazione definita bidentata a ponte in cui il carbossilato coordina due diversi ioni metallici. Oltretutto questa supposizione è in accordo con gli intervalli riportati in letteratura (per gli intervalli si veda Tabella 6.1). Un'ulteriore corrispondenza la si osserva anche nel diagramma di speciazione del succinato di rame in cui nell'intervallo di pH che va da 3,0 a 6,9 si trova la specie CuL in cui si ha l'interazione 1:1 tra rame e acido succinico che verosimilmente corrisponde alla struttura estesa riportata in letteratura e in Figura 5.9.⁹⁴ I valori di variazione tra stretching asimmetrico e simmetrico ottenuti sono inoltre confrontabili con quelli degli analoghi complessi, ma con leganti monocarbossilici, acetato e butanoato di rame. Infatti questi acidi, interagendo con il rame formano, come il succinato, una struttura a "lanterna" in cui gli atomi di ossigeno dei carbossilati si legano a due atomi di rame differenti.⁹⁴⁻⁹⁶

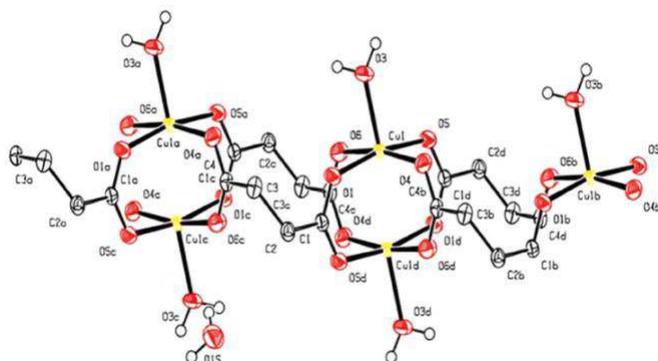


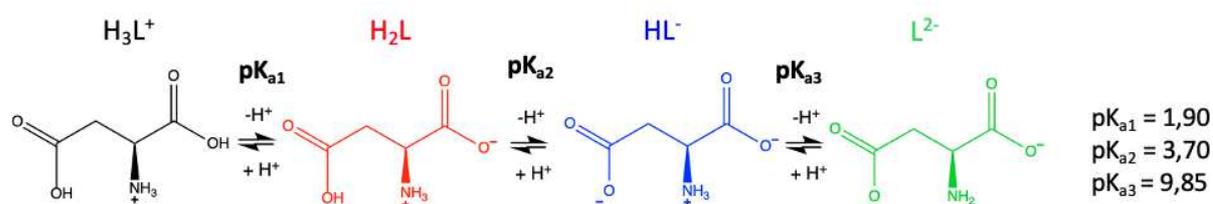
Figura 5.9. Struttura del succinato di rame lungo l'asse b.⁹⁴

Quindi, per quanto riguarda l'acido succinico, è stato osservato che, al variare del pH, non si ottengono dei complessi solubili utilizzabili al fine del recupero del rame. Questo perché si

formano delle strutture neutre insolubili in quanto la catena apolare dell'acido succinico lo rende poco solubile in acqua, soprattutto se le cariche vengono neutralizzate dalla complessazione con il rame.

Per ovviare al problema di solubilità è stato cercato un acido che presentasse nella catena carboniosa un gruppo polare che potesse interagire con il rame in modo diverso al variare del pH. L'acido in questione è l'acido aspartico, analogo del succinico ma con un gruppo laterale NH_2 . Inoltre, in letteratura è riportata un'interazione coordinativa tra acido aspartico e rame simile a quella che si ottiene con i leganti industriali utilizzati per estrarre selettivamente il rame, ad esempio, le idrossiosime che sono state affrontate in dettaglio nel Capitolo 3.

Nell'equazione 5.3 sono riportati le costanti e gli equilibri di deprotonazione per l'acido aspartico mentre in Figura 5.10 viene riportato il diagramma logaritmico della concentrazione delle varie specie al variare del pH.^{90,97,98}



Equazione 5.3. Reazioni di deprotonazione dell'acido L-aspartico.

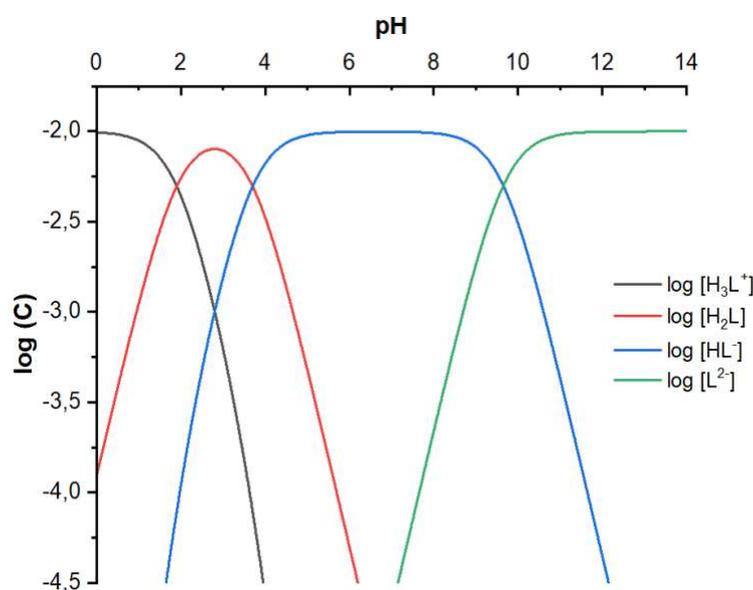


Figura 5.10. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido aspartico 0,01 M.

Per razionalizzare i risultati ottenuti dalle prove sperimentali è stato costruito un diagramma di speciazione del complesso aspartato di rame, riportato in Figura 5.11. Nella costruzione del

diagramma è stata considerata la presenza, oltre che dell'acquoione di rame e dei suoi idrosso complessi, delle specie derivanti dalla complessazione dell'acido aspartico con il rame tra le quali CuL , $[\text{CuL}_2]^{2-}$, $\text{Cu}(\text{HL})_2$, $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]^+$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2+}$ ricavate dall'articolo di Rani.⁹⁷

Log K	Reazioni
9,15	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} = \text{CuL}$
16,20	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} = [\text{CuL}_2]^{2-}$
25,16	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{HL})_2$
28,22	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} + 3\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]^+$
31,03	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} + 4\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2+}$
-8,2	$\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})]^+$
-17,5	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{aq})$
-27,8	$\text{Cu}^{2+} - 3\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$
-39,1	$\text{Cu}^{2+} - 4\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$
-10,6	$2\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = [\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$
8,85	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$

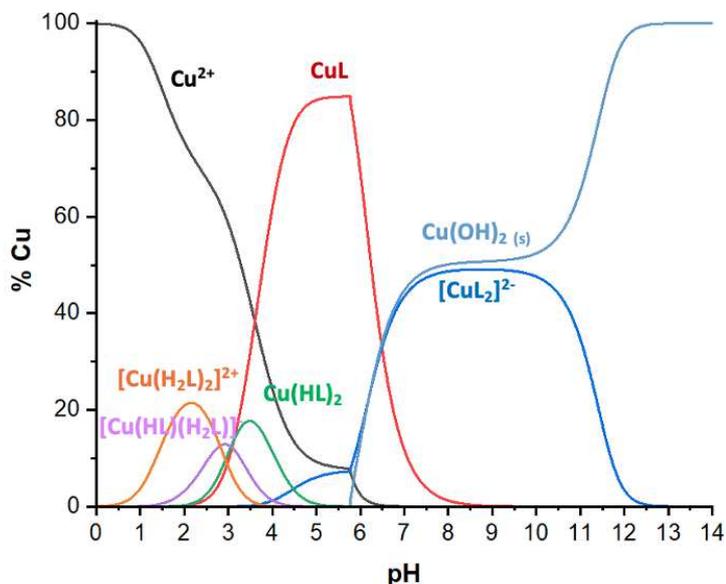


Figura 5.11. Tabella con le costanti di formazione del complesso aspartato di rame e rispettive reazioni (sinistra) e diagramma di speciazione al variare del pH (destra).^{81,97}

In questo caso, per lo studio della complessazione al variare del pH sono state preparate delle soluzioni a partire da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M (è stata usata una concentrazione più bassa di metallo e legante rispetto agli esperimenti precedenti a causa della bassa solubilità del legante) mantenendo un rapporto molare tra rame e amminoacido (Cu/L) di 1:1. Le soluzioni sono state ottenute utilizzando come basicificante una soluzione di NaOH 2 M e sono state disposte, come riportato nell'immagine in Figura 5.12, in ordine di pH crescente a partire dal pH autogeno di 2,8 e fino a 12.

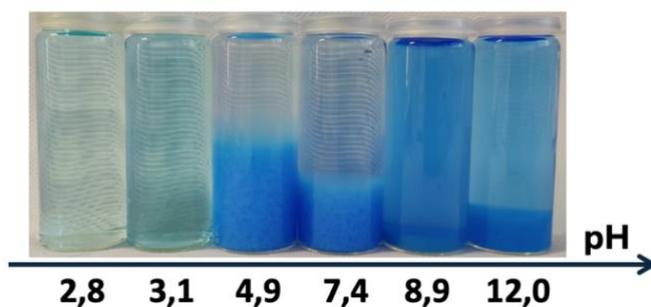


Figura 5.12. Immagine dei complessi di aspartato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, da sinistra verso destra ai seguenti pH: 2,8-3,1-4,9-7,4-8,9-12,0.

Dalla Figura 5.12 si osserva la formazione di una soluzione azzurra a pH di 2,8 e 3,1 che poi diventa di un azzurro meno intenso a pH 4,9 e 7,4 e più intenso a 8,9 e 12,0. Inoltre, da pH 4,8 in poi si

osserva la formazione di un precipitato azzurro che visivamente diminuisce in quantità all'aumentare del pH. Dopo aver separato le soluzioni dai precipitati, è stato possibile analizzare, utilizzando la spettroscopia UV-Vis, solo le soluzioni a pH 2,8, 3,1, 8,9 e 12,0 in quanto, per le altre, non è stato rivelato segnale. Di seguito in Figura 5.13 sono riportati gli spettri UV-Vis normalizzati.

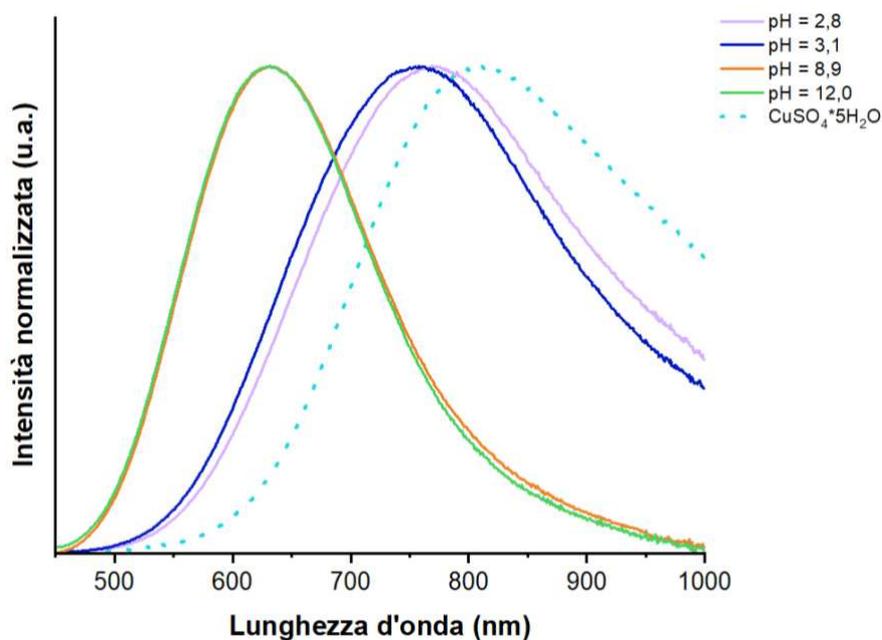


Figura 5.13. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido aspartico.

Già da un pH autogeno di 2,8, come visibile in Figura 5.13, si può evincere un'interazione tra rame e acido in quanto lo spettro non coincide con quello dell'acquione di rame (II). Infatti, la variazione del tipo di legante, da acqua ad amminoacido, si riflette nello spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda minori, e quindi energie maggiori, indice di un aumento della separazione degli orbitali d. Tutto questo è confermato dal fatto che l'acido aspartico, in quell'intervallo di pH, è in forma monodeprotonata (H_2L) e che quindi può interagire con il rame formando molte specie (i.e. $Cu(HL)_2$, $[Cu(HL)(H_2L)]^+$ e $[Cu(H_2L)_2]^{2+}$) come visibile anche nel diagramma di speciazione dell'aspartato di rame (Figura 5.11). Inoltre, l'aumento del pH fino a 3,1 e quindi l'ulteriore deprotonazione dell'acido aspartico ne permette un'interazione più forte con il rame (i.e. interazione elettrostatica), portando alla formazione di specie che assorbono a lunghezze d'onda minori a causa dell'aumento della distanza tra gli orbitali d. Infine, a pH 8,9 e 12,0, dove prevalgono le forme dell'acido HL^- e L^{2-} , si osserva un ulteriore spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda minori che potrebbe essere spiegato dalla maggiore forza del legante completamente deprotonato (HL^-) rispetto a quello

monodeprotonato (H_2L) che porta alla formazione di un complesso più stabile come $[CuL_2]^{2-}$, diverso da quello ottenuti a pH acidi. I precipitati che si sono formati sono stati analizzati tramite spettroscopie IR e Raman e gli spettri sono riportati di seguito in Figura 5.14 e 5.15.

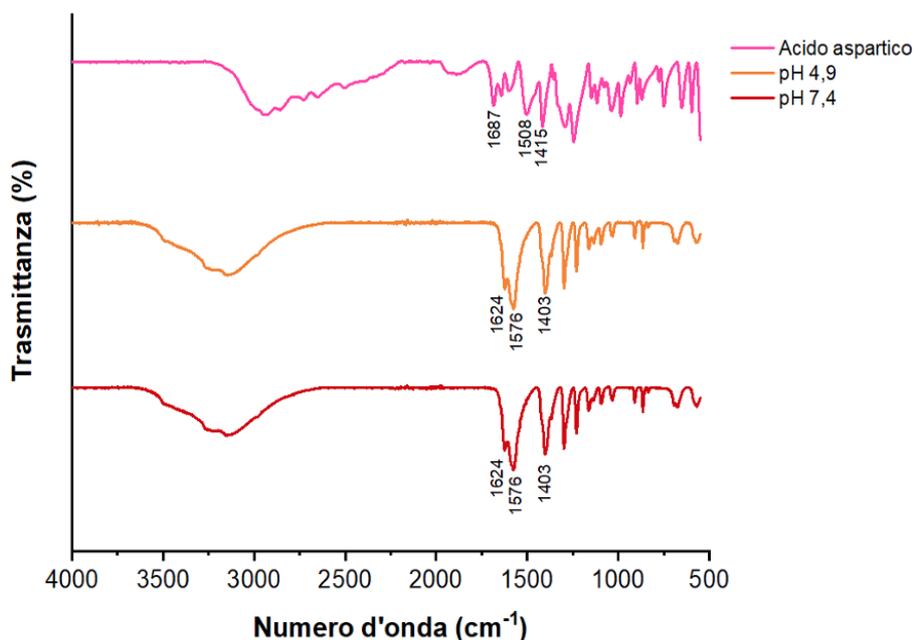


Figura 5.14. Spettro IR delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido aspartico.

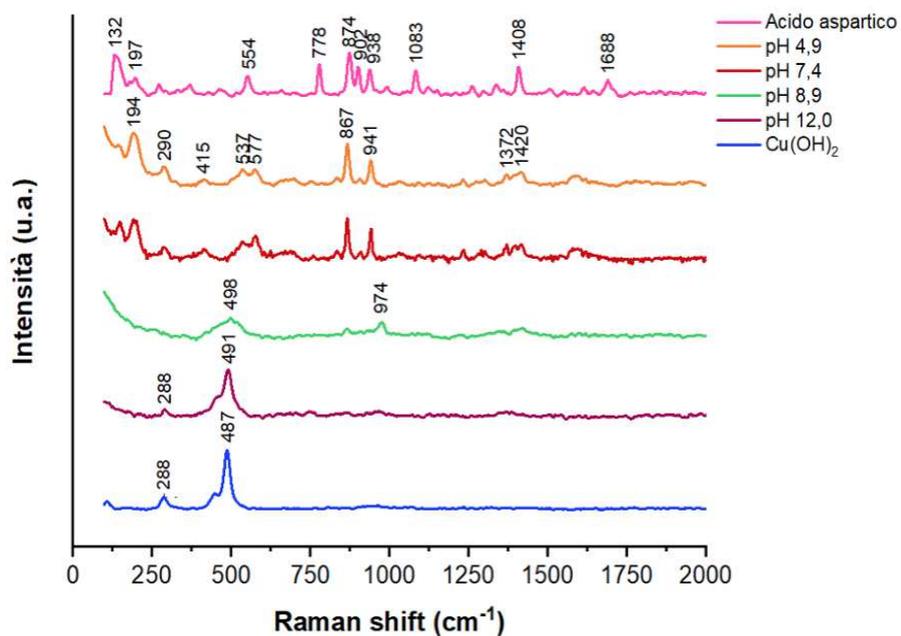


Figura 5.15. Spettro Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido aspartico.

Sia dagli spettri IR che Raman si possono osservare i picchi relativi alla formazione del complesso tra rame e acido aspartico. In particolare, nello spettro IR si osservano lo stretching asimmetrico

a 1624 e 1576 cm^{-1} , che appare sdoppiato a causa del differente intorno chimico dei due gruppi carbossilato, e quello simmetrico a 1403 cm^{-1} che invece non appare sdoppiato, come accordo dalla letteratura.⁹⁹ Mentre, dallo spettro Raman, la precipitazione del complesso a pH 4,9 e 7,4 è confermata dalla presenza del picco a 415 cm^{-1} attribuito allo stretching Cu-N e del picco a 290 cm^{-1} attribuito allo stretching Cu-O.¹⁰⁰ Tutte queste osservazioni sono in accordo con il diagramma di speciazione dell'aspartato di rame in cui si osserva che a partire da pH 4 e fino a circa 7 si ha la prevalenza del complesso CuL in cui rame e acido interagiscono in rapporto molare 1:1. Analizzando la variazione della differenza di numero d'onda tra stretching asimmetrico e simmetrico tra i due picchi nell'acido aspartico rispetto al complesso si osserva un incremento nella distanza da 174 cm^{-1} a 221 cm^{-1} . Questo aumento permette di definire la coordinazione di tipo monodentato sulla base delle variazioni riportate in letteratura (per il confronto si veda Tabella 6.1). Infatti, sebbene nelle strutture riportate in Figura 5.16 per i complessi CuL e $[\text{CuL}_2]^{2-}$ si osserva l'interazione dell'acido aspartico come legante tridentato con una geometria di tipo tetragonale distorta, la coordinazione del gruppo carbossilato è di tipo monodentato.⁹⁷

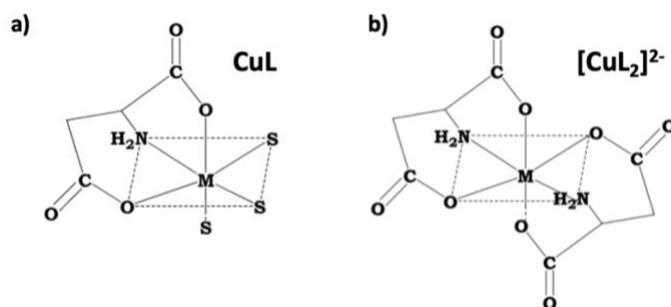
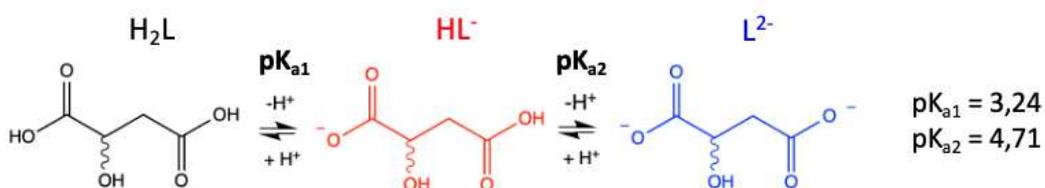


Figura 5.16. Struttura dei complessi di aspartato di rame (CuL e $[\text{CuL}_2]^{2-}$) riportate da Rani. In particolare, S indica le molecole di solvente, ovvero acqua.⁹⁷

Per quanto riguarda i precipitati ottenuti a pH 8,9 e 12,0, dallo spettro Raman si osserva una sovrapposizione dei picchi con quelli dell'idrossido di rame, sintetizzato secondo la procedura riportata nel paragrafo 7.2 e preso come riferimento. In particolare, si osservano i picchi a 288 cm^{-1} e 491-498 cm^{-1} relativi agli stretching del gruppo Cu-O.¹⁰¹ Questo è confermato dal diagramma di speciazione (Figura 5.11) in cui si osserva che, a pH maggiori di 8, si dovrebbe avere la ri-solubilizzazione del complesso CuL neutro (i.e. il complesso precipitato a pH 5) in seguito alla formazione della specie $[\text{CuL}_2]^{2-}$ solubile e allo stesso tempo la formazione dell'idrossido di rame. Infatti, gli spettri UV-Vis delle soluzioni a pH 8,9 e 12,0 mostrano un segnale riconducibile alla formazione di un complesso solubile (Figura 5.13). In questo caso, la presenza di un gruppo amminico laterale non porta alla formazione di un composto solubile negli intervalli di pH utili al

processo di lisciviazione, ma alla precipitazione del complesso a pH superiori di 4,9 e la copresenza di un complesso solubile e di un precipitato di idrossido di rame a pH basici. Questo potrebbe essere dovuto alla forte interazione che ha il rame con gli aminoacidi che, avendo elevate costanti di complessazione anche a pH basici (Figura 5.11), compete maggiormente con la precipitazione dell'idrossido. Quindi, sia per la formazione di un composto insolubile, che per la bassa solubilità dell'acido aspartico (4,5 g/L in acqua¹⁰²) rispetto ad altri acidi simili, che renderebbe meno efficiente il processo di lisciviazione, questo legante è stato scartato per il recupero del rame.

In seguito, è stato cercato un acido che avesse sempre la struttura dicarbossilica, ma che presentasse un gruppo laterale polare differente. Questo per permettere sia un'interazione favorevole alla solubilizzazione in soluzione acquosa e la formazione di complessi solubili con il rame in un intervallo di pH sufficiente al recupero che la precipitazione dell'idrossido a pH basici. L'acido scelto è stato l'acido malico che presenta un gruppo alcolico laterale nella catena dicarbossilica al posto del gruppo amminico dell'acido aspartico. L'acido malico presenta due costanti di deprotonazione e, di seguito, sono riportati le sue costanti e gli equilibri di deprotonazione e il diagramma logaritmico della concentrazione delle varie specie in funzione del pH.^{90,103}



Equazione 5.4. Reazioni di deprotonazione dell'acido DL-malico.

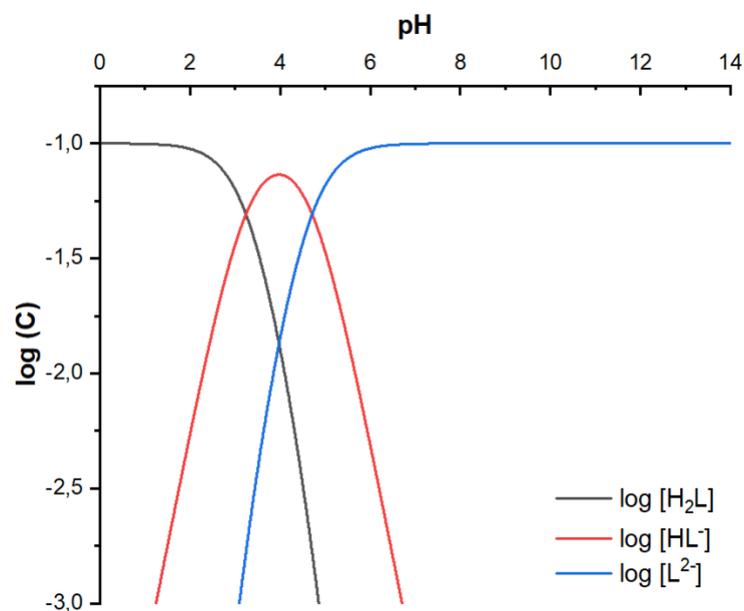


Figura 5.17. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido malico 0,1 M.

Nel caso di questo acido sono stati utilizzati due rapporti molari (Cu/L) di 1:1 e 1:2 per valutare la variazione nella complessazione. Per razionalizzare i risultati ottenuti dalle prove sperimentali è stato costruito un diagramma di speciazione del complesso malato di rame con entrambi i rapporti molari Cu/L, riportati in Figura 5.18. Nella costruzione del diagramma è stata considerata la presenza, oltre che dell'acquione di rame e dei suoi idrossocomplessi, anche delle specie derivanti dalla complessazione dell'acido malico con il rame, tra le quali $Cu(HL)_2$, $[Cu(HL)]^+$, Cu_2L_2 , $[Cu_2(H_{-1}L)]^-$, $[Cu_2(H_{-1}L)_2]^{2-}$ ricavate dall'articolo di Zabiszaket.¹⁰³ In particolare, la scrittura $H_{-1}L$ indica che nell'acido è avvenuta anche la deprotonazione del gruppo alcolico. Questo è insolito, ma può avvenire in particolari casi a pH basici (pK_a del gruppo idrossilico = $14,5^{104}$) in cui il complesso che si forma con il rame è così stabile da far allontanare l'atomo di idrogeno alcolico, e sostituirlo con il rame nel legame.¹⁰³

Log K	Reazioni
15,29	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{L}^{2-} = \text{Cu}(\text{HL})_2$
8,96	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^{2-} = [\text{Cu}(\text{HL})]^+$
11,37	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} = \text{Cu}_2\text{L}_2$
6,8	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} - \text{H}^+ = [\text{Cu}_2(\text{H}_{-1}\text{L})\text{L}]^-$
1,13	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} - 2\text{H}^+ = [\text{Cu}_2(\text{H}_{-1}\text{L})_2]^{2-}$
-8,2	$\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})]^+$
-17,5	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ (aq)}$
-27,8	$\text{Cu}^{2+} - 3\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$
-39,1	$\text{Cu}^{2+} - 4\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$
-10,6	$2\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = [\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$
8,85	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ (s)}$

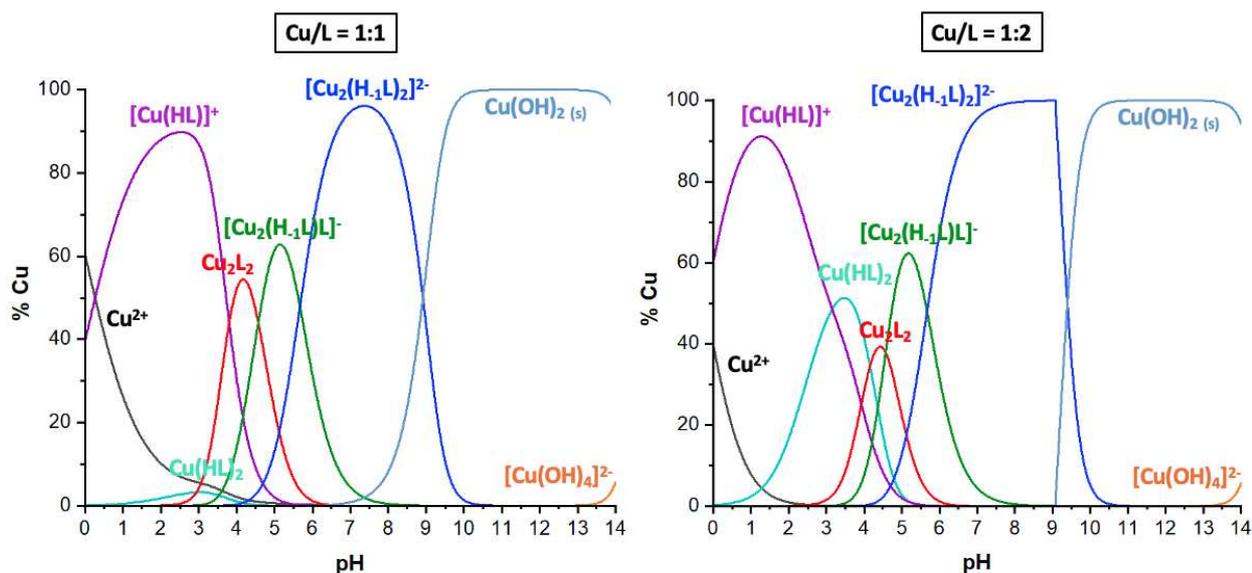


Figura 5.18. In alto tabella con le costanti di formazione del complesso di malato di rame e rispettive reazioni mentre in basso il diagramma di speciazione al variare del pH per il rapporto molare Cu/L = 1:1 (sinistra) e 1:2 (destra).^{81,103}

Per lo studio della complessazione al variare del pH sono state preparate delle soluzioni a partire da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M con rapporto molare tra rame e acido malico (Cu/L) sia di 1:1 che di 1:2. Questo per poter analizzare la variazione delle specie all'equilibrio al variare del pH. Le soluzioni sono state ottenute utilizzando come basicificante una soluzione di NaOH 2 M e sono state disposte, come riportato nell'immagine in Figura 5.19, in ordine di pH crescente a partire dal pH autogeno (1,8 per Cu/L = 1:1 e 1,6 per Cu/L = 1:2) e fino a 12.

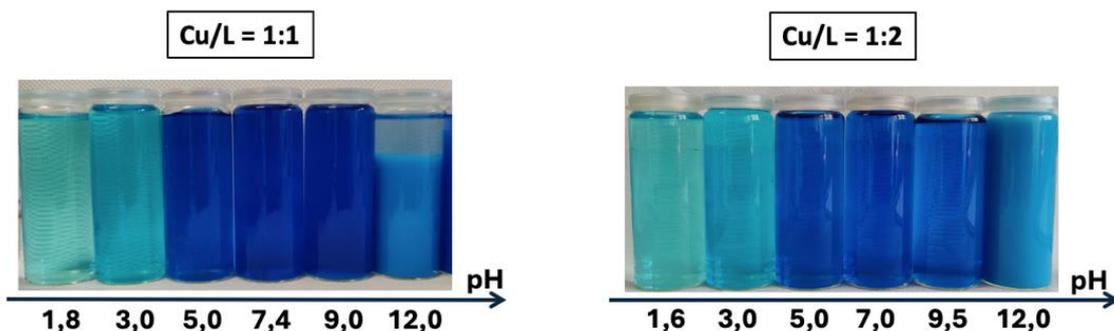


Figura 5.19. Immagine dei complessi di malato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, il rapporto molare $Cu/L = 1:1$ con i seguenti pH da sinistra verso destra: 1,8-3,0-5,0-7,4-9,0-12,0 (sinistra) e il rapporto molare $Cu/L = 1:2$ con i seguenti pH da sinistra verso destra: 1,6-3,0-5,0-7,0-9,5-12,0 (destra).

Dalla Figura 5.19 si osserva, per entrambi i rapporti molari, la formazione di un complesso solubile che passa dal colore azzurro a pH 1,8 e 3,0 fino ad un blu intenso a pH 9,0. Mentre a pH 12,0 si osserva la precipitazione di un solido azzurro che viene identificato come idrossido di rame. In seguito, le soluzioni sono state analizzate tramite spettroscopia UV-Vis. Per la soluzione ottenuta dopo aver separato il precipitato a pH 12 non è stato osservato alcun assorbimento UV-Vis, indice del fatto che la precipitazione dell'idrossido di rame è stata quantitativa. In Figura 5.20 sono riportati gli spettri UV-Vis normalizzati rispetto al massimo.

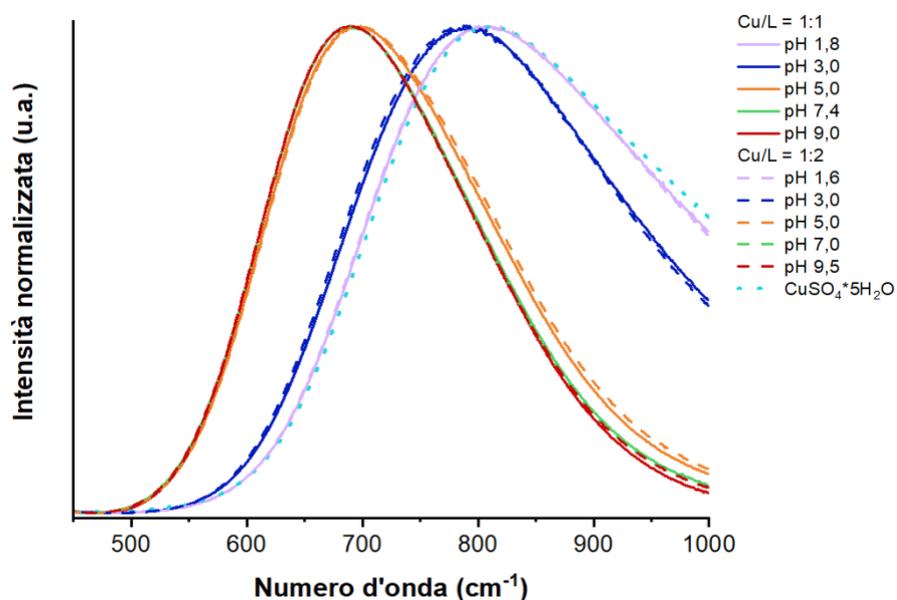


Figura 5.20. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH e del rapporto molare nello studio dell'interazione tra rame e acido malico. In particolare, linee continue per $Cu/L = 1:1$ e linee tratteggiate per $Cu/L = 1:2$.

Lo spettro UV-Vis della soluzione a pH 1,8 è molto simile allo spettro dell'acquione di rame libero suggerendo così una molto debole interazione tra rame e acido malico in accordo con il fatto che, a quel valore di pH l'acido è completamente protonato (H_2L). Nel diagramma di

speciazione in Figura 5.18 si riscontra la formazione del complesso $[\text{Cu}(\text{HL})]^+$ già a pH 1. Perciò la somiglianza tra lo spettro UV-Vis del solfato di rame e del complesso a pH 1,8 è da ricondurre alla tipologia di complesso che si forma, in cui si ha l'interazione 1:1 tra rame e acido. In queste condizioni, l'acido malico non satura i siti di coordinazione del rame, che vengono saturati da molecole di solvente (acqua), non alterando quindi in modo significativo il campo dei leganti attorno allo ione rame (II) (i.e. la posizione del massimo di assorbimento non viene influenzata significativamente). Aumentando il pH fino a 3,0 il gruppo carbossilico comincia a deprotonarsi in modo più significativo, e questo si riflette nello spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda minori ed è attribuibile, anche in questo caso come per l'acido aspartico, alla maggiore interazione tra rame e l'acido che, sostituendosi ulteriormente all'acqua di coordinazione, modifica il campo generato dai leganti e aumenta la separazione degli orbitali d del rame. Il successivo spostamento della posizione del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda minori con l'aumentare del pH è dovuto alla successiva deprotonazione dell'acido che, come anione carbossilato, diventa potenzialmente un legante bidentato e interagisce diversamente con il rame, probabilmente formando un complesso con differente geometria e più stabile che sposta la banda di assorbimento a lunghezze d'onda minori. Inoltre, dall'analisi degli spettri per i due rapporti molari, si evince che non c'è differenza tra la posizione dei massimi di assorbimento al medesimo pH e quindi anche nel tipo di coordinazione e di interazione che avviene con il variare pH per queste specifiche concentrazioni, come confermato anche dai diagrammi di speciazione.^{103,105}

Per comprendere meglio l'interazione tra rame e acido malico è stato condotto uno studio di pH più dettagliato da pH 4,0 a 9,5 (utilizzando 21 valori di pH) ed è stato eseguito mescolando una soluzione di malato di sodio 0,04 M con solfato di rame pentaidrato in rapporto molare (Cu/L) di 1:1 come indicato nella procedura riportata nel paragrafo 7.2. Di seguito (Figura 5.21) sono riportati tutti gli spettri UV-Vis acquisiti a valori di pH crescenti partendo da 4,0.

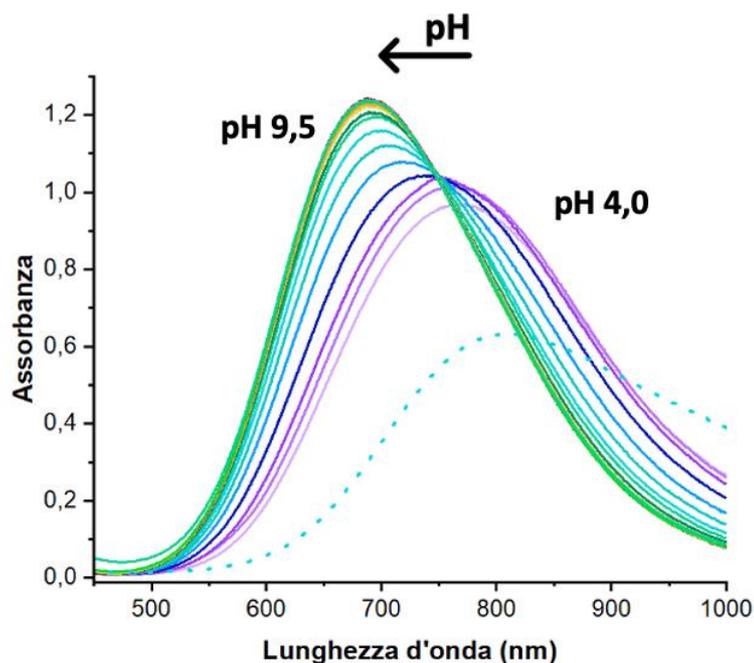


Figura 5.21. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute nello studio di pH a partire da malato di sodio e solfato di rame pentaidrato.

Analizzando lo spettro, si possono fare le stesse considerazioni fatte in precedenza sulla posizione dei picchi al variare del pH, ovvero che aumentando il pH il massimo di assorbimento si sposta verso lunghezze d'onda minori a causa della variazione nella coordinazione del rame con l'acido malico, che aumenta la separazione degli orbitali d. Invece, per quanto riguarda l'intensità, si può osservare un aumento dell'assorbimento all'aumentare del pH. In generale, il processo di diluizione, ad esempio con acqua, porta una diminuzione della concentrazione delle specie che, di conseguenza, porta ad una diminuzione dell'intensità dell'assorbimento come previsto dalla legge di Lambert-Beer. Mentre, nel nostro caso, nonostante la soluzione contenente il complesso sia stata basificata con una soluzione di NaOH, e quindi è stata diluita, si è osservato un aumento dell'intensità dell'assorbimento Vis, che potrebbe essere dovuto a un duplice effetto correlato sia alla variazione della geometria di coordinazione del rame che alla distorsione della simmetria. Questi effetti provocano un rilassamento delle regole di selezione (Laporte) che a sua volta porta ad un aumento della probabilità della transizione e, di conseguenza, dell'intensità del segnale.⁶⁰ Per approfondire l'analisi dei complessi e identificare il tipo di interazione tra rame e acido malico utilizzando anche le spettroscopie IR e Raman, è stato fatto evaporare il solvente delle soluzioni ottenute nel caso del rapporto Cu/L 1:1, e sono state analizzate le polveri ottenute. Di seguito in Figura 5.22 e 5.23 sono riportati gli spettri IR e Raman acquisiti sulle polveri.

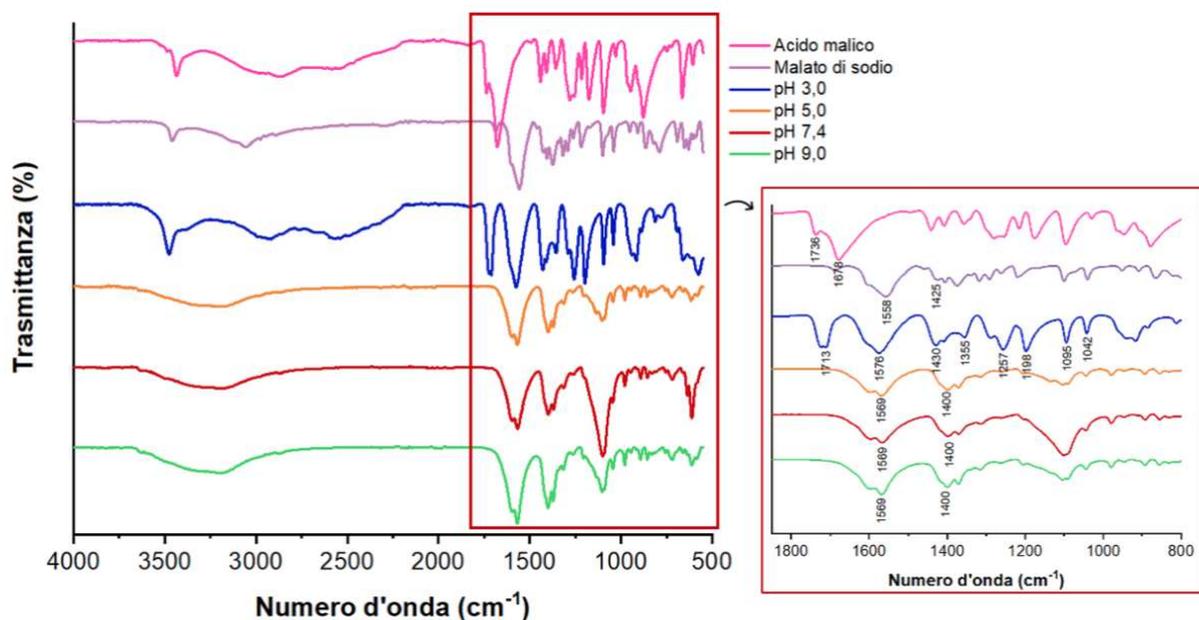


Figura 5.22. Spettro IR delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.

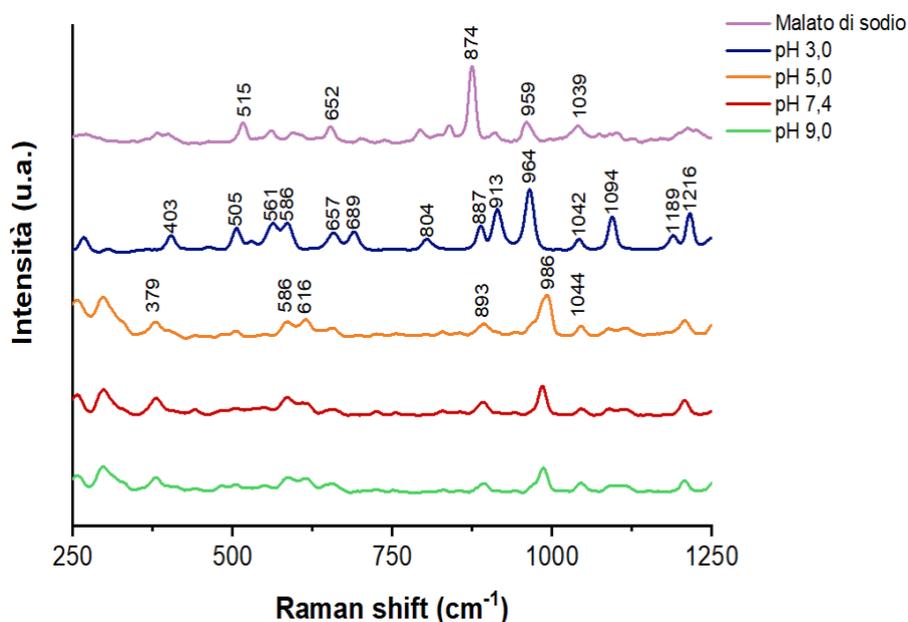


Figura 5.23. Spettro Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.

Dallo spettro IR riportato in Figura 5.22, è visibile la differenza tra il complesso precipitato a pH 3,0 rispetto agli altri. In particolare, rispetto ai solidi precipitati a pH superiori, a pH 3,0 sono presenti il picco a 3473 cm^{-1} riferito allo stretching del gruppo OH del CHO, una banda larga, simile a quella dell'acido malico (curva rosa), con due picchi a 2913 e 2556 cm^{-1} che include i vari stretching CH_2 , lo stretching CH del gruppo CHO ma anche dei legami idrogeno con COOH, e il picco del gruppo carbonile a 1713 cm^{-1} che poi scompare a pH superiori (5 in poi) in cui si ha la

prevalenza della forma deprotonata.¹⁰⁶ Inoltre, in tutti gli spettri si osservano i due picchi riferiti allo stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo carbossilico rispettivamente a 1576 e 1430 cm^{-1} per pH 3,0 mentre a 1569 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} per gli altri.¹⁰⁶ In aggiunta, nello spettro è osservabile la differenza tra la forma e la posizione del massimo dei picchi dello stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo carbossilico al variare del pH. Infatti, all'aumentare del pH si nota lo sdoppiamento dei picchi che indica una diversa coordinazione dei due gruppi carbossilati della stessa molecola. Analizzando la differenza tra il massimo dello stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo COO^- si può osservare una variazione di 146 cm^{-1} per pH 3,0 fino a 169 cm^{-1} per gli altri. Se lo si confronta con la variazione osservabile nel malato di sodio che è di 133 cm^{-1} , si nota un generale aumento della differenza di numero d'onda che, se si confronta sia la variazione rispetto all'anione libero che agli intervalli tipici riportati in Tabella 6.1, si colloca ad un valore intermedio tra una coordinazione di tipo bidentata chelante e monodentata.^{89,107} Il riscontro di questa variazione intermedia si ritiene sia dovuta alla presenza del gruppo alcolico nella coordinazione con il rame. Inoltre, la differenza della variazione tra pH 3 e i valori di pH superiori indica che il rame ha una coordinazione diversa come anche riportato da diversi lavori di letteratura.^{103,105,108} In particolare, per pH 3 è riportata una coordinazione tra l'atomo di ossigeno del gruppo carbossilato, che è in forma deprotonata, e l'atomo di ossigeno del gruppo alcolico adiacente per formare un anello a 5 (5-O-ring), come riportato in Figura 5.24, che inoltre conferma le ipotesi fatte precedentemente.^{103,105,108}

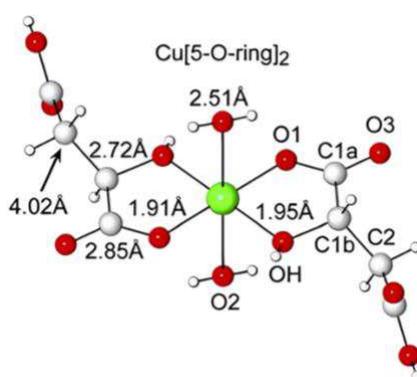


Figura 5.24. Struttura del complesso malato di rame riportata nell'articolo di Mancenau.¹⁰⁸

Invece, la struttura geometrica che assume il complesso a pH superiori a 5, in cui l'acido malico è nella forma completamente deprotonata nei gruppi carbossilici, è ancora oggetto di dibattiti in letteratura. Infatti, alcuni ritengono che si formi una struttura 5/6-O-ring simile a quella del citrato in cui entrambi gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilato e quello del gruppo alcolico si legano allo stesso atomo di rame.¹⁰⁵ Altri sostengono che si mantiene sempre un anello a 5 con

gli atomi di ossigeno alcolico e carbossilico sono coordinati in modalità equatoriale e altri due atomi di ossigeno di altre molecole di acido malico nelle posizioni assiali.¹⁰⁸ Altri ancora ritengono che, all'aumentare del pH, si formino delle strutture dimeriche con complessi contenenti due ioni rame (II) nella molecola.¹⁰³ Sulla base dei dati sperimentali e dei diagrammi di speciazione ottenuti si può concludere che in questo lavoro di tesi le strutture riscontrate siano in accordo con la prima ipotesi della struttura 5-O-ring ma non si può escludere la formazione di specie polinucleari come riportato nel diagramma di speciazione (Figura 5.18).

Per completare l'analisi dell'interazione tra acido malico e rame sono stati eseguiti gli spettri IR e Raman dei solidi precipitati a pH 12,0. Di seguito, nelle Figure 5.25 e 5.26, sono riportati gli spettri acquisiti in cui è riportato anche pH 9,0 per il confronto.

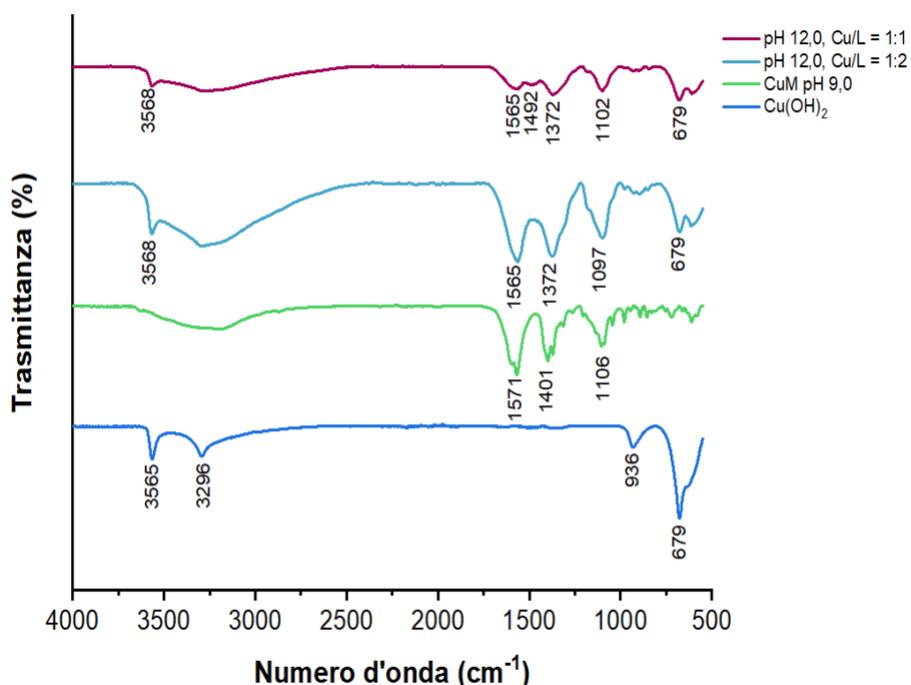


Figura 5.25. Spettro IR delle polveri ottenute a pH 12,0 nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.

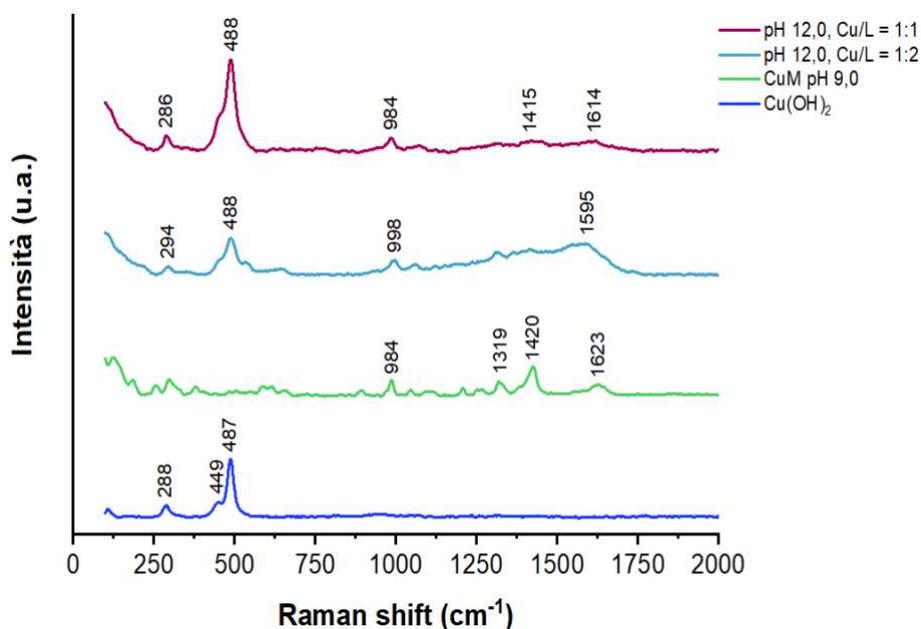


Figura 5.26. Spettro Raman delle polveri ottenute a pH 12,0 nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.

Dagli spettri IR e Raman si osserva la presenza di alcuni picchi poco definiti nella zona 1400-1550 cm^{-1} che corrispondono ai segnali vibrazionali del complesso malato di rame precipitato a pH inferiori (curva verde), mentre a bassi numeri d'onda (610 e 679 cm^{-1} per l'IR e 288 e 488 cm^{-1} per il Raman) si osserva la corrispondenza con lo spettro dell'idrossido di rame degli stretching Cu-O.¹⁰¹ In conclusione, essendo lo spettro molto simile a quello dell'idrossido di rame si può concludere che a pH 12,0 avviene la precipitazione del solo idrossido di rame.

Dopo aver eseguito ulteriori precipitazioni a pH 12,0 per i due rapporti molari e aver separato la polvere dalla soluzione è stata osservata, a parità di concentrazione di rame iniziale, una variazione nell'intensità del colore della soluzione residua, che passava da un azzurro chiaro per il rapporto molare 1:1 a uno più intenso per l'1:2, e nella quantità di precipitato ottenuto. Per questo motivo è stata condotta un'analisi più dettagliata della precipitazione a pH 12. In particolare, sono state considerate due concentrazioni diverse di rame iniziale (23 g/L e 5 g/L) e due rapporti molari Cu/L (1:1 e 1:2) con lo stesso metodo utilizzato per la selezione dei leganti riportato nel paragrafo 7.2. Dopo la separazione dei solidi precipitati dalle soluzioni, sono stati eseguiti, rispettivamente, gli spettri UV-Vis (Figura 5.27), IR e Raman (Figura 5.28).

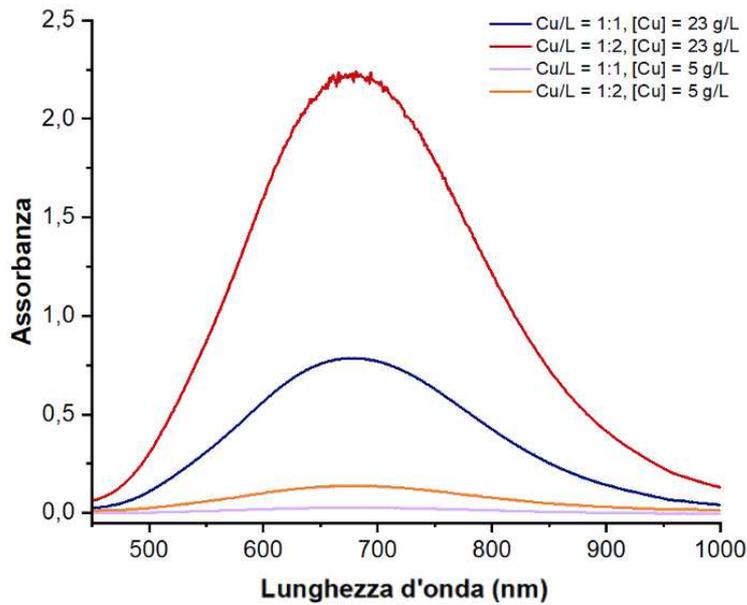


Figura 5.27. Spettro UV-Vis della soluzione rimasta dopo la precipitazione dell'idrossido di rame a pH 12 a partire dalla soluzione di malato di rame.

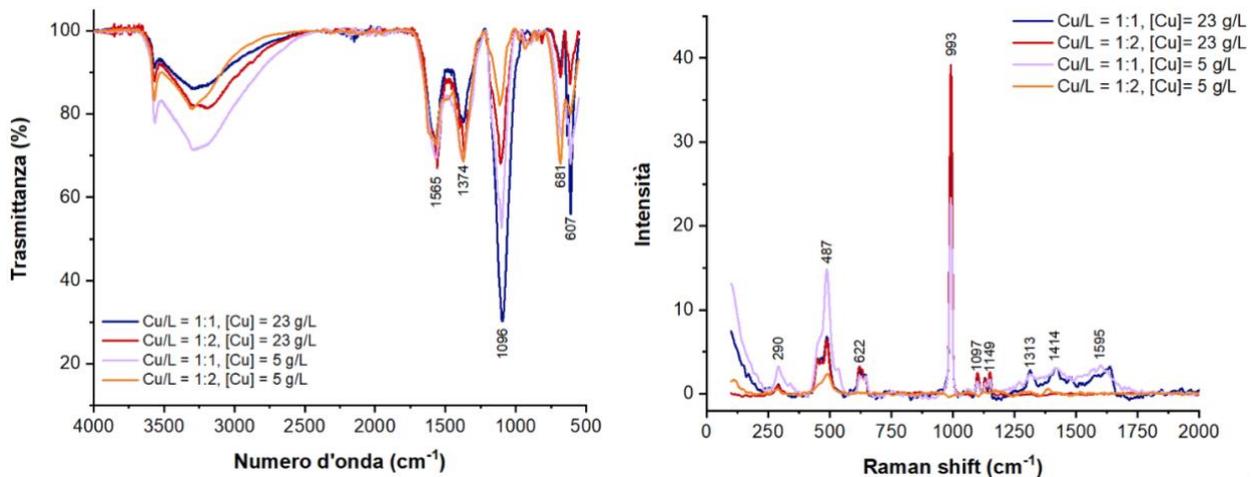


Figura 5.28. Spettri IR (sinistra) e Raman (destra) del solido ottenuto dopo la precipitazione dell'idrossido di rame a pH 12 a partire dalla soluzione di malato di rame.

Lo spettro UV-Vis mostra che, aumentando la concentrazione di rame iniziale e il rapporto molare (Cu/L) da 1:1 a 1:2, si ha un incremento in assorbanza della soluzione, che quindi si traduce quantitativamente in una maggior perdita di rame recuperato. Questo perché, nell'ottica del recuperare il rame a pH basico come idrossido, quello che rimane in soluzione non è sfruttabile. La variazione nell'assorbimento si pensa sia correlata al fatto che, a rapporto molare Cu/L 1:2, si modificano gli equilibri favorendo la precipitazione dell'idrossido di rame rispetto al complesso rame-acido malico. In altre parole, anche se si parte da una soluzione concentrata per lo *step* di lisciviazione, poi è possibile recuperare più rame nel secondo *step* tramite diluzione della

soluzione.⁸¹ Invece, gli spettri IR e Raman del solido precipitato (Figura 5.28) non riportano differenze sul tipo di precipitato nelle diverse condizioni recupero e che presenta alcuni dei segnali, relativi al complesso e all'idrossido di rame, già discussi in precedenza negli spettri riportati nelle Figure 5.25 e 5.26. In particolare, nell'IR a 1565 e 1237 cm^{-1} i segnali relativi al complesso malato di rame e nel Raman tra 1113 e 1595 cm^{-1} . In aggiunta però risultano identificabili il picco molto intenso a 993 cm^{-1} e quelli a 1197 e 1149 cm^{-1} tipici del solfato, riportato come riferimento in Appendice.¹⁰⁹ Quindi, si ritiene che, in questo caso, si sia ottenuto il solfato tribasico (per riferimento si veda Figura A2 in appendice) con tracce di legante.

Nell'ottica di purificare il precipitato è stato prodotto del solfato di rame pentaidrato, che, tramite la cristallizzazione, avrà lo scopo di produrre una fonte di rame pura lasciando le impurezze in soluzione. Quindi, il solido precedentemente precipitato a pH 12,0 a partire da una soluzione di solfato di rame pentaidrato con $[\text{Cu}] = 5 \text{ g/L}$ e rapporto molare 1:1 Cu/L, è stato trattato con l'aggiunta di acido solforico 1 M, secondo la procedura riportata nel paragrafo 7.2. Lo spettro Raman del solido cristallizzato è riportato in Figura 5.29 ed è risultato sovrapponibile con lo spettro di un campione di solfato di rame standard.

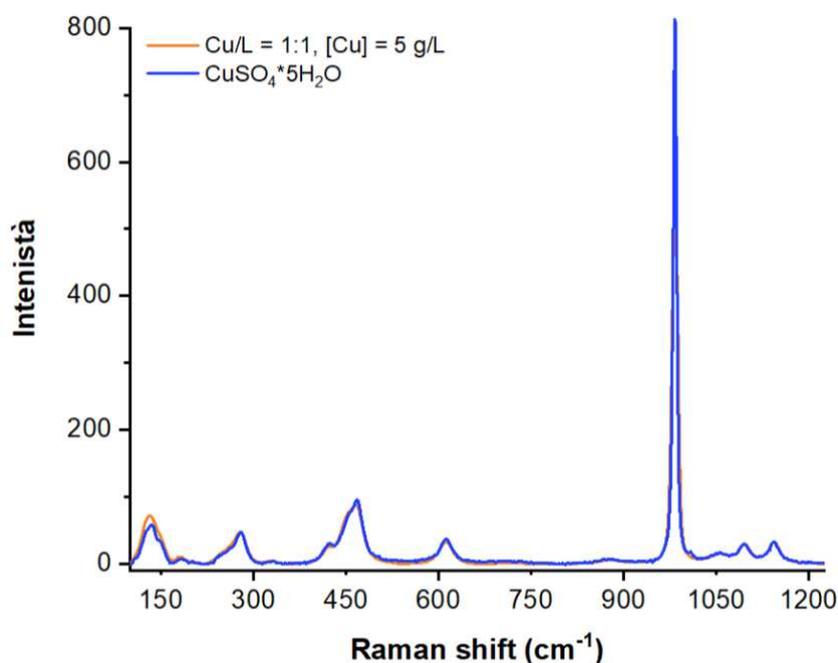
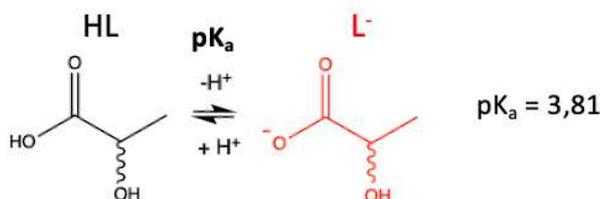


Figura 5.29. Spettro Raman del solfato di rame pentaidrato ottenuto dal trattamento con acido solforico del solido precipitato a pH 12.

Dato che l'acido malico si è rivelato molto promettente per il possibile recupero del rame in quanto forma complessi solubili in un ampio intervallo di pH, utile al recupero del rame, è stato studiato come ultimo possibile agente lisciviante l'acido lattico. In particolare, perché esso

potrebbe sia avere un comportamento simile dal punto di vista coordinativo, pur essendo monocarbossilico invece che bicarbossilico, che presentare una selettività diversa nei confronti dei metalli. Infatti, proprio per questa analogia strutturale ci si aspetta che possa interagire, in modo analogo all'acido malico, tramite gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilico e alcolico per formare complessi stabili e solubili. Più in dettaglio, l'acido lattico presenta un'unica costante di deprotonazione e di seguito vengono riportati le sue costanti e gli equilibri di deprotonazione e il diagramma logaritmico della concentrazione delle varie specie in funzione del pH.^{110,111}



Equazione 5.5. Reazioni di deprotonazione dell'acido DL-lattico.

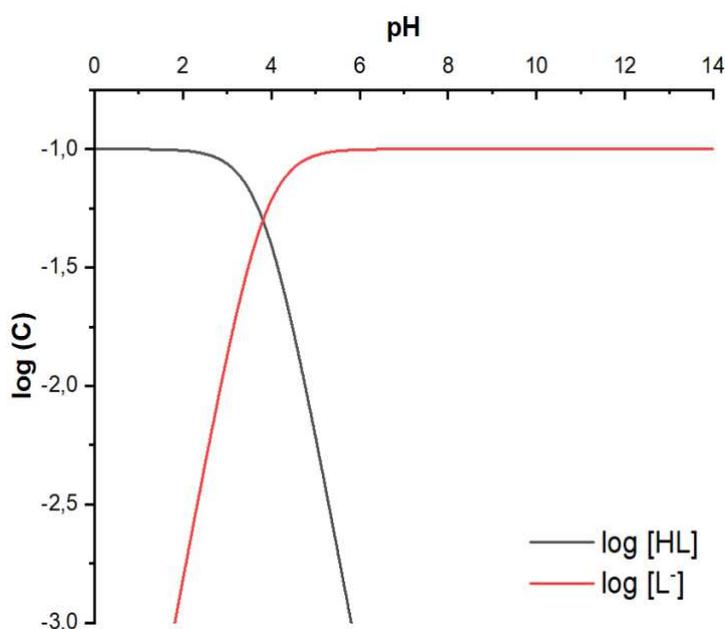


Figura 5.30. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido lattico 0,1 M.

Per razionalizzare i risultati ottenuti dalle prove sperimentali è stato costruito un diagramma di speciazione del complesso lattato di rame, riportato in Figura 5.31. Nella costruzione del diagramma è stata considerata la presenza, oltre che dell'acquione di rame e dei suoi idrossocomplessi, delle specie derivanti dalla complessazione dell'acido lattico con il rame tra le quali [CuL]⁺, CuL₂, [Cu(H₋₁L)]⁻ e [Cu(H₋₁L)₂]²⁻ ricavate dall'articolo di Chen.^{110,111} Nel calcolo delle costanti è stata considerata anche la deprotonazione dell'alcol laterale indicato come H₋₁L, che normalmente avviene a pH basici (pK_a del gruppo idrossilico = 15,1¹⁰⁴).

Log K	Reazioni
2,45	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- = [\text{CuL}]^+$
4,08	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- = \text{CuL}_2$
-2,07	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - \text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{H}_1\text{L})\text{L}]^-$
-11,82	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{H}_1\text{L})_2]^{2-}$
-8,2	$\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})]^+$
-17,5	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{aq})$
-27,8	$\text{Cu}^{2+} - 3\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$
-39,1	$\text{Cu}^{2+} - 4\text{H}^+ = [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$
-10,6	$2\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = [\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$
8,85	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$

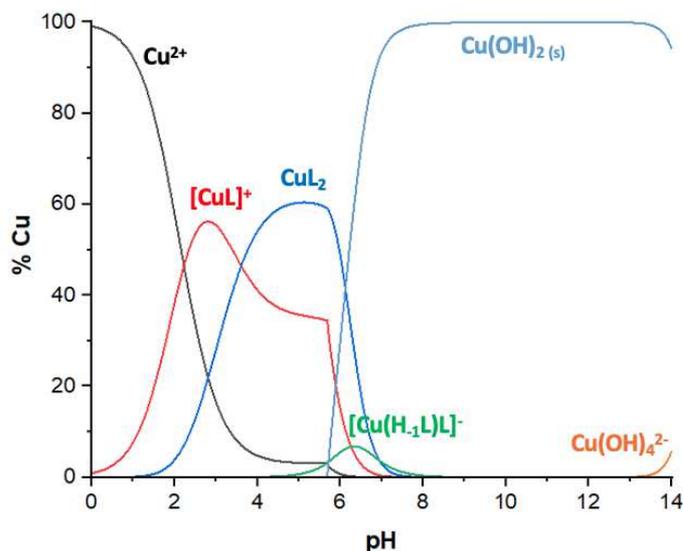


Figura 5.31. Tabella con le costanti di formazione del complesso lattato di rame e rispettive reazioni (sinistra) e diagramma di speciazione al variare del pH (destra).^{81,110,111}

Per lo studio della complessazione al variare del pH sono state preparate delle soluzioni a partire da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M con rapporto molare tra rame e acido lattico di 1:2. Le soluzioni sono state ottenute utilizzando come basificante una soluzione di NaOH 2 M e sono state disposte, come riportate nell'immagine in Figura 5.32, in ordine di pH crescente a partire dal pH autogeno di 1,7 e fino a circa 12.

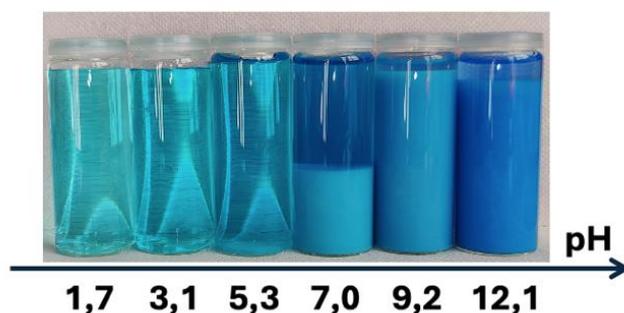


Figura 5.32. Immagine dei complessi di lattato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, da sinistra verso destra ai seguenti pH: 1,7-3,1-5,3-7,0-9,2-12,1.

Dall'immagine in Figura 5.32 si può osservare la formazione di una soluzione azzurra da pH autogeno e fino a 5,3 e in seguito la precipitazione di un solido azzurro che aumenta di quantità all'aumentare del pH. Dopo aver separato le soluzioni dai precipitati, queste sono state analizzate utilizzando la spettroscopia UV-Vis. Nella seguente Figura 5.33 sono riportati gli spettri normalizzati rispetto al massimo di assorbimento.

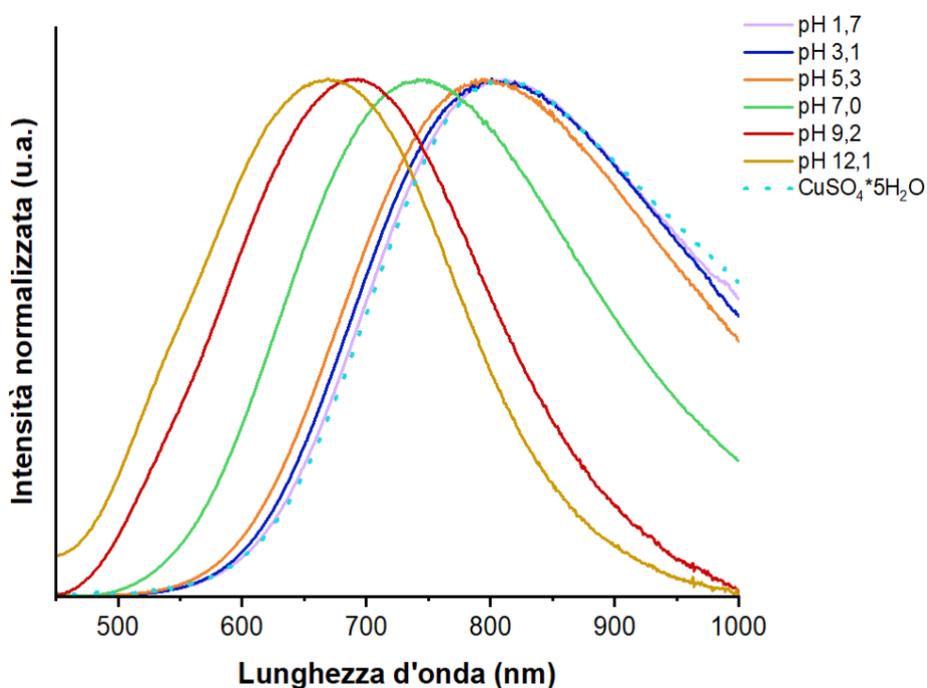


Figura 5.33. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido lattico.

Lo spettro delle soluzioni ottenute a pH 1,7 è simile a quello dell'acquione di rame libero (spettro del solfato di rame pentaidrato, riportato tratteggiato in Figura 5.33). Questo è in accordo con il fatto che, in quell'intervallo di pH, l'acido lattico si trova ancora in forma protonata anche se dal diagramma di speciazione risulta, come nel caso del malico, la prevalente formazione della specie $[\text{CuL}]^+$. Anche in questo caso, come in precedenza per il malico, la spiegazione deriva dal fatto che, in queste condizioni, l'acido lattico non satura i siti di coordinazione del rame, che vengono saturati da molecole di solvente (acqua), non alterando in modo significativo il campo dei leganti attorno allo ione rame (II). All'aumentare del pH fino a 3,1 si osserva un leggero spostamento della curva verso lunghezze d'onda minori, e questo è dovuto all'aumento della concentrazione della frazione deprotonata del legante che interagisce più fortemente con il rame (II). Per pH 5,3, invece, si osserva un ulteriore spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda minori che si ritiene sia dovuto alla variazione delle specie all'equilibrio, quali Cu^{2+} , $[\text{CuL}]^+$ e CuL_2 , come visibile dal diagramma di speciazione (Figura 5.31), risultando in un generale aumento della differenza di energia tra gli orbitali d e, di conseguenza, una maggiore energia richiesta per far avvenire la transizione. Inoltre, nonostante ci si aspetti la precipitazione di CuL_2 , in quanto complesso neutro e apolare, la presenza del gruppo alcolico come nel malico potrebbe favorire la sua solubilità. A pH superiori a 7,0 si osserva un ulteriore spostamento dell'assorbimento verso lunghezze d'onda inferiori, dovuto alla formazione di un

complesso più forte per la presenza del lattato deprotonato (L^-) che diventa un legante più forte dell'acido lattico (HL). Ciò porta ad un aumento della separazione degli orbitali d e quindi dell'energia necessaria per far avvenire la transizione. L'ulteriore variazione che si osserva a pH 9,2 e 12,1 è probabilmente dovuta alla progressiva variazione dell'intorno chimico dello ione per deprotonazione prima di uno e poi dell'altro atomo di ossigeno alcolico di due molecole diverse. Questo è in disaccordo con il diagramma di speciazione che riporta la precipitazione del solo idrossido di rame ma si ritiene che la liberazione del legante in seguito alla precipitazione favorisca l'interazione con il rame presente in soluzione portando, di conseguenza, a osservare un segnale di assorbimento nella soluzione. I precipitati che si formano da valori di pH superiori a 7,0 in poi sono stati analizzati tramite spettroscopia IR e gli spettri sono riportati in Figura 5.34.

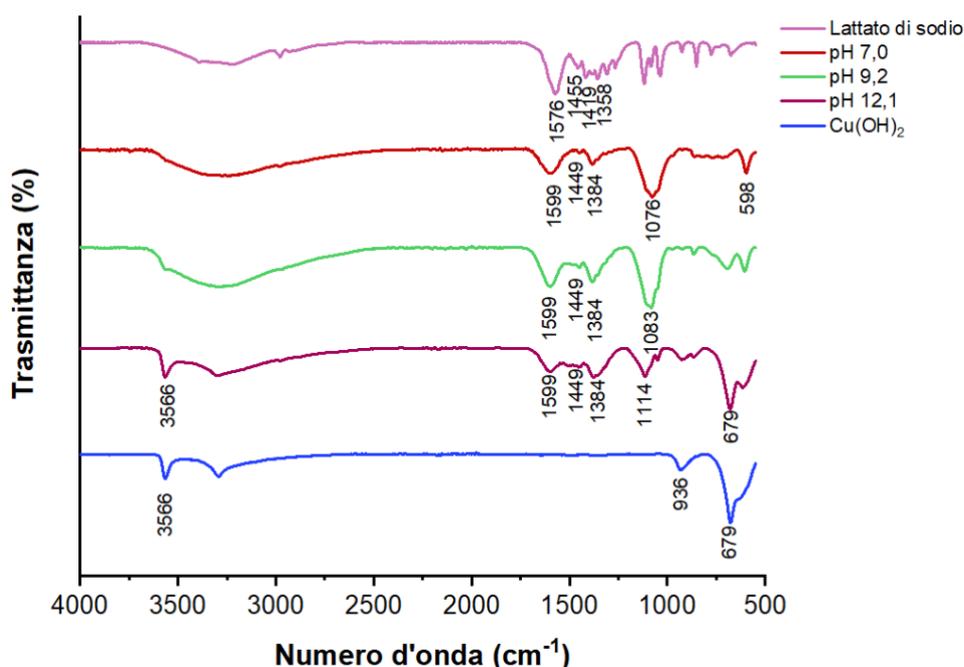


Figura 5.34. Spettro Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido lattico.

Confrontando lo spettro IR con i dati riportati in letteratura è stato possibile attribuire lo stretching asimmetrico al picco a 1599 cm^{-1} mentre quello simmetrico a 1384 cm^{-1} .¹¹² Si ottiene quindi una differenza di numeri d'onda di 215 cm^{-1} rispetto al 157 cm^{-1} del lattato di sodio, che è compatibile con la coordinazione di tipo monodentato. Questo è anche confermato da studi strutturali, riportati in letteratura e in Figura 5.35, in cui è osservabile l'interazione tra gli atomi di ossigeno del gruppo carbossilato e del gruppo alcolico dell'acido, analoga a quella dell'acido malico.^{113,114} Inoltre, dallo spettro si osserva che, all'aumentare del pH, si ha la successiva comparsa dei picchi riconducibili all'idrossido di rame. Infatti, a pH 12 si osserva il picco a 675 cm^{-1} .

¹ dello stretching Cu-O e 3296 cm⁻¹ riferito agli stretching OH dell'acqua adsorbita e a 3566 cm⁻¹ relativo allo stretching del gruppo OH del Cu(OH)₂.¹⁰¹

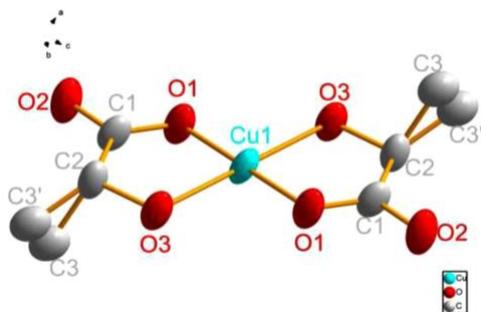


Figura 5.35. Struttura del lattato di rame (CuL₂).¹¹⁴

Quindi, come l'acido malico, anche il lattico si è rivelato un buon candidato per la possibile lisciviazione del rame in quanto ha un ampio intervallo di pH (1,7-5,3) in cui si formano complessi solubili e a pH 12 precipita principalmente sottoforma di idrossido di rame. Questo, come già detto in precedenza, è dovuto alla particolare interazione tra il rame con l'acido lattico che forma complessi solubili ma abbastanza deboli da competere con la precipitazione dell'idrossido a pH basici.

In conclusione, dopo aver valutato l'effetto della variazione della catena laterale sulla complessazione degli acidi con il rame, sono stati selezionati come candidati più promettenti l'acido malico e l'acido lattico per la loro capacità di formare complessi stabili e solubili con il rame in un ampio intervallo di pH.

5.2 Recupero del rame da malachite

Prima di affrontare il recupero del rame da un sistema complesso costituito dalle polveri multi-metalliche è stato ottimizzato il recupero del rame a partire da una fonte pura e con stechiometria nota dello stesso. In particolare, è stata scelta la malachite, un carbonato basico di rame (CuCO₃·Cu(OH)₂), perché è un solido cristallino a base di rame insolubile in acqua, con stechiometria ben definita. Per l'ottimizzazione del processo di lisciviazione è stato utilizzato un approccio statistico, il DoE (per maggiori dettagli si veda Capitolo 4), tramite il quale è stato impostato un *design* fattoriale completo per valutare l'effetto di alcuni parametri sul recupero del rame. Più in dettaglio, sono stati scelti quattro fattori di ingresso (*input*): la temperatura di lisciviazione (A), il tempo di lisciviazione (B), il pH (C) e il rapporto molare tra rame e legante (D) variati su due o tre livelli, che sono riportati in dettaglio in Tabella 7.3 nel Capitolo 7.

Dall'impostazione del DoE sono stati ottenuti 24 esperimenti randomizzati senza repliche, mentre come risposta di output è stata scelta la concentrazione di rame nella soluzione lisciviata espressa in ppm. In tutti gli esperimenti è stato mantenuto fisso il rapporto solido liquido (S/L) di 1:25 g/mL in quanto, da esperimenti preliminari, era stata evidenziata la criticità della solubilità della soluzione lisciviata che si otteneva nel caso di volumi di liquido inferiori. I rapporti molari invece sono stati calcolati rispetto alle moli di rame presenti nella malachite. Infine, per comprendere meglio il meccanismo di lisciviazione, la polvere residua non lisciviata è stata analizzata tramite spettroscopia IR. I risultati di tutti gli esperimenti, visibili in Figura 5.36 e Tabella 5.1, sono stati espressi in % di rame recuperato, calcolato secondo la seguente equazione:

$$\% \text{ Cu recuperato} = \frac{m \text{ Cu iniziale (g)}}{m \text{ Cu soluzione lisciviata (g)}} \cdot 100$$

Equazione 5.6. Formula del calcolo della % di rame recuperato.

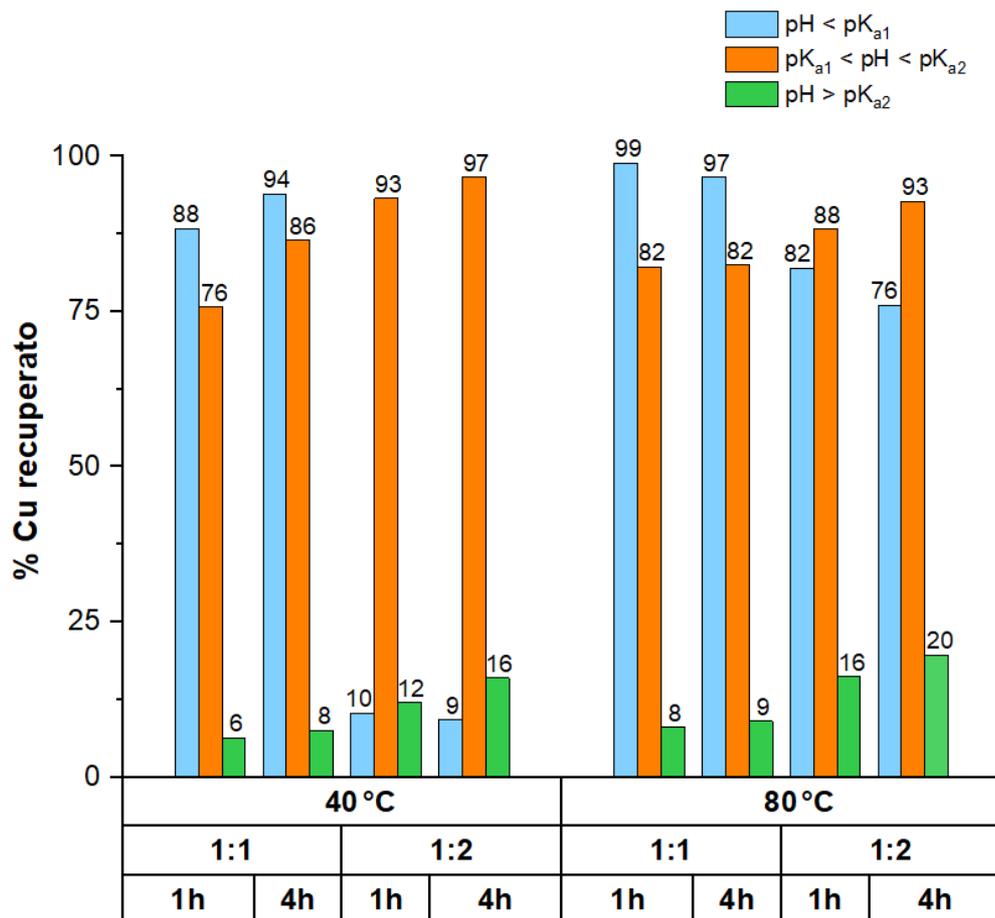


Figura 5.36. Istogramma dei risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame da malachite.

Rapporto molare (Cu/L)	Temperatura di lisciviazione (°C)	Tempo di lisciviazione (h)	pH < pK _{a1}	pK _{a1} < pH < pK _{a2}	pH > pK _{a2}
			% Cu recuperato		
1:1	40	1	88%	76%	6%
		4	94%	86%	8%
	80	1	99%	82%	8%
		4	97%	82%	9%
1:2	40	1	10%	93%	12%
		4	9%	97%	16%
	80	1	82%	88%	16%
		4	76%	93%	20%

Tabella 5.1. Risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame da malachite.

Analizzando i risultati riportati nell'istogramma si evince che il miglior recupero si ha per pH < pK_{a1}, con un rapporto molare 1:1, per una temperatura di 80 °C e nel tempo di 1h. In generale, considerando l'intervallo di pH inferiore alla pK_{a1} si osserva un aumento del recupero di rame da 40 °C a 80 °C che è spiegabile con il fatto che la temperatura velocizza la reazione, quindi a parità di tempo di lisciviazione è possibile lisciviare una quantità maggiore di rame. Invece, per quanto riguarda il tempo, si osserva che l'effetto dell'aumento del tempo di lisciviazione è trascurabile. Si ha, invece, una diminuzione del recupero passando da Cu/L 1:1 a 1:2 confermato dal fatto che il solido residuo dalle prove di lisciviazione è risultato essere il complesso malato di rame come confermato dagli spettri IR in Figura 5.37. Questo è dovuto al fatto che, in quell'intervallo di pH e a quelle concentrazioni di rame e legante, la concentrazione delle specie supera la K_{ps} del composto che precipita, riducendo il recupero di rame precedentemente lisciviato dalla malachite. Anche nel caso di Cu/L = 1:1, 40 °C e 4h è stato ottenuto il complesso precipitato e questo si pensa sia correlato al fatto che la bassa temperatura e il lungo tempo di lisciviazione ne hanno favorito la precipitazione.

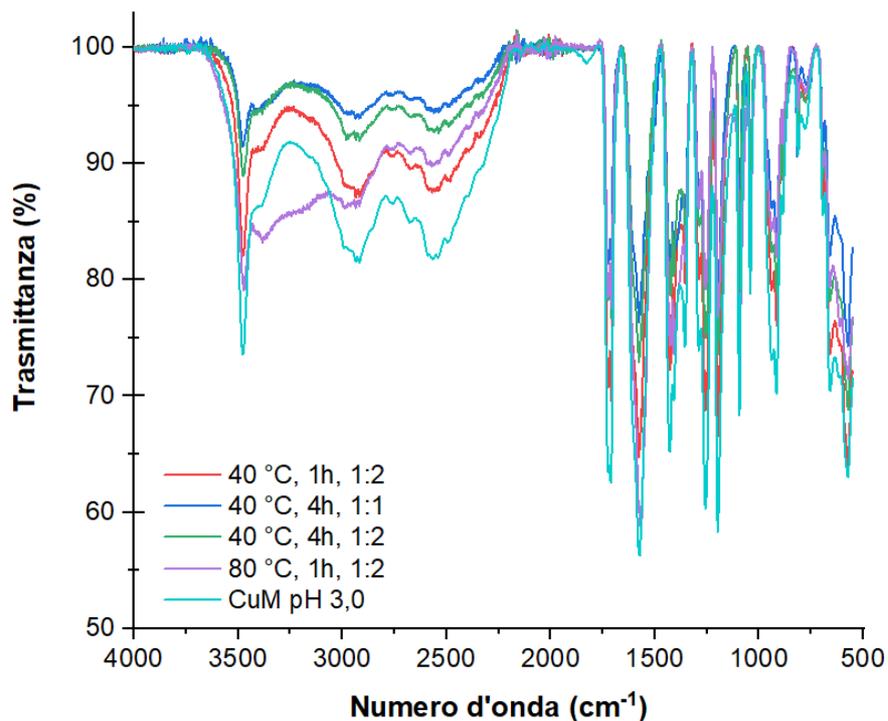


Figura 5.37. Spettri IR di alcuni residui solidi ottenuti dopo l'esperimento di lisciviazione della malachite.

Nel caso invece dell'intervallo di pH compreso tra le due pK_a non si osserva una particolare variazione del recupero del rame con l'aumento della temperatura e del tempo di lisciviazione, mentre si ha un significativo aumento passando dal rapporto molare Cu/L 1:1 a 1:2, con cui si ottiene un recupero comparabile con il massimo ottenuto a $pH < pK_{a1}$. Per spiegare ciò è necessario analizzare le variazioni tra il pH iniziale e finale dell'esperimento di lisciviazione per i due rapporti molari. In particolare, a fronte di un uguale pH di partenza di 4,21 è stato ottenuto come pH finale nel caso del rapporto 1:1 un valore di 7 mentre per l'1:2 di circa 5. Infatti, si può supporre che la malachite, essendo un carbonato basico, reagisca in ambiente acido per dare una reazione di neutralizzazione acido-base. Reagendo con l'acido, la malachite rilascia CO_2 , cosa che è visivamente confermata dalla comparsa di bolle non appena si aggiunge la polvere da lisciviare. Inoltre, la successiva complessazione del rame in soluzione con l'acido tende a spostare la reazione verso destra, stabilizzando il complesso e favorendo un'ulteriore dissoluzione della malachite e, di conseguenza, un aumento del rame recuperato. L'ipotesi della reazione acido-base è anche confermata dall'aumento generale di pH che avviene in tutti gli esperimenti. Quindi sulla base del meccanismo di lisciviazione, questa differenza nel pH finale permette di concludere che il rapporto 1:2, mantenendo un pH più acido dovuto a una maggiore concentrazione di acido, favorisce la lisciviazione della malachite. Inoltre, in questo caso, l'aumento del pH finale rispetto

al caso precedente per $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ (in cui era 3-3,5) permette di supporre la formazione di differenti specie che risultano più solubili e che non precipitano, in accordo con il diagramma di speciazione (Figura 5.18). Per pH di lisciviazione maggiori della pK_{a2} invece, il recupero è molto inferiore rispetto agli altri intervalli di pH e, anche in questo caso, la variazione della quantità di rame recuperato al variare del pH può essere spiegata dal meccanismo di lisciviazione ovvero che è favorita da pH acidi.

In seguito, è stata analizzata la risposta del DoE eseguito con il metodo riportato nel paragrafo 7.4 in cui sono state incluse solo le interazioni fino al secondo ordine (*pair interaction*). Il modello di regressione e l'analisi della varianza sono riportate in Figura A5 nell'Appendice mentre i grafici utili ad analizzare il *design* eseguiti dal software sono riportati in Figura 5.38.

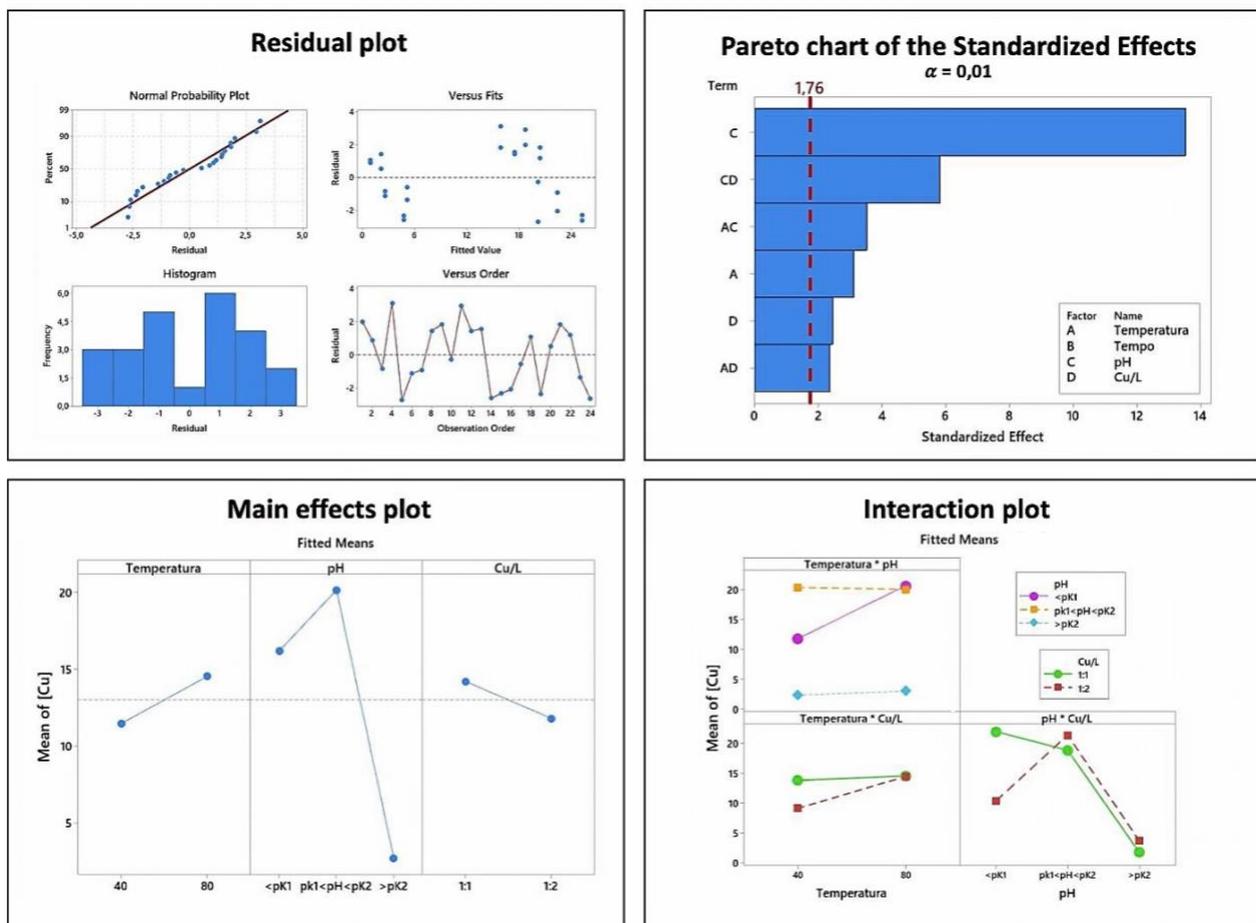


Figura 5.38. Rappresentazione del diagramma dei residui, del diagramma di Pareto, del diagramma degli effetti principali e delle interazioni ottenuti dall'analisi DoE.

Come prima cosa, per capire se il modello di regressione scelto fosse adeguato è stato analizzato il diagramma dei residui. La ragionevole distribuzione dei punti attorno alla retta rossa nel *Normal Probability Plot* e la distribuzione casuale dei punti nei grafici *Versus Fit* e *Versus Order*

hanno permesso di escludere la presenza di *outlier* o punti anomali e di determinare la distribuzione normale dei dati.

Il diagramma di Pareto, la cui teoria è riportata nel Capitolo 4, riporta che il pH, la temperatura, il rapporto molare Cu/L e le interazioni di secondo ordine (pH·Cu/L), (temperatura·pH) e (temperatura·Cu/L) assumono rilevanza statistica in quanto il loro valore standardizzato supera il valore limite delimitato dalla linea rossa (*threshold*). Invece, il tempo e le sue interazioni di secondo ordine, dato che non compaiono nel diagramma di Pareto, non sono risultate rilevanti. I risultati ottenuti dai diagrammi degli effetti principali e delle interazioni vanno analizzati con attenzione e in modo simultaneo. Dal diagramma degli effetti principali si osserva che l'aumento della temperatura ha un effetto positivo sul recupero del rame dovuto probabilmente all'effetto cinetico della temperatura sul sistema, anche se inferiore al pH, mentre il rapporto molare (Cu/L) ha un effetto negativo dovuto alla riduzione del recupero con l'aumento della quantità del legante. L'effetto positivo è inoltre osservabile sia nell'interazione tra la temperatura ed entrambi i rapporti molari che tra la temperatura e il pH dove fa un'eccezione nell'intervallo di pH compreso tra le due pK_a . Invece, per quanto riguarda l'effetto del pH, sebbene dal diagramma degli effetti principali si nota che ha un effetto positivo fino al secondo livello corrispondente a $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$, bisogna tenere conto anche dell'interazione che ha con gli altri fattori. Infatti, questo è valido solo per il rapporto molare (Cu/L) 1:2; al contrario, per il rapporto molare 1:1 è preferibile un intervallo di pH inferiore alla pK_{a1} . In generale, tutti questi risultati ottenuti dal diagramma di Pareto e dai diagrammi degli effetti principali e delle interazioni sono in accordo con quelli osservati dall'istogramma e, in particolare, con il fatto che il pH e la sua interazione con il rapporto molare acquisiscono una rilevanza statistica maggiore.

Per verificare la significatività statistica degli esperimenti è stato effettuato un controllo eseguendo tre repliche dell'esperimento più rilevante e la controparte a temperatura inferiore. La stima dell'errore, calcolato con il metodo della semidispersione massima, è riportata nella seguente tabella.

	40 °C	80 °C
	% Cu recuperato	
Replica 1	88%	99%
Replica 2	84%	94%
Replica 3	85%	92%
Media	(86±2) %	(95±4) %

Tabella 5.2. Risultati delle repliche a Cu/L 1:1, 1h e pH < pK_{a1} e relativo errore calcolato con la semidispersione massima.

Per valutare la differenza tra le due medie ottenute è stato utilizzato un t-test. In particolare, per decidere quale test applicare nel nostro sistema è stato necessario definire se fossimo in presenza di due varianze uguali o diverse eseguendo un F-test.¹¹⁵ Quindi è stata definita l'ipotesi nulla (H₀) nel caso in cui le due varianze fossero uguali mentre l'ipotesi alternativa (H₁) nel caso in cui fossero diverse. Il calcolo del valore di F è riportato di seguito:

$$F_{sp} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{4^2}{2^2} = 4$$

Equazione 5.7. F-test per il confronto delle varianze.

in cui s₁ e s₂ sono, rispettivamente, il valore maggiore e minore delle stime dell'errore calcolato precedentemente. Il valore di F_c (critico) è stato calcolato, basandosi sulla distribuzione F per F_(1- $\frac{\alpha}{2}$, v₁, v₂) e considerando un α di 0,05. Dai risultati è stato quindi ottenuto F_{sp} < F_c (39,00) per cui è stata accettata l'ipotesi nulla e cioè che le due varianze fossero uguali.¹¹⁵ Dato questo riscontro, in seguito, è stato utilizzato un t-test per due medie indipendenti con varianza sconosciuta e uguale dove l'ipotesi nulla (H₀) consisteva nel definire le due medie uguali mentre l'ipotesi alternativa (H₁) nel considerarle diverse. Il calcolo del valore di t è riportato di seguito:

$$t_{sp} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|86 - 95|}{4,47} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 3,4856$$

Equazione 5.8. T-test per il confronto di due medie indipendenti con varianza sconosciuta e uguale.

dove s_p è la deviazione standard pooled, n₁ è il numero di osservazioni della media \bar{x}_1 mentre n₂ della media \bar{x}_2 . Il valore di t_c (critico) è stato calcolato, basandosi sulla distribuzione t per t_(1- $\frac{\alpha}{2}$, v) e considerando un α di 0,05. In questo caso, invece, è stato ottenuto un t_{sp} > t_c (2,78).¹¹⁵ Questo ha permesso di rifiutare l'ipotesi nulla e di confermare quella alternativa e cioè che le due medie sono significativamente diverse. Il risultato del test è stato utilizzato nel caso particolare di questi

due risultati, ma l'uso di un sistema omogeneo e delle medesime procedure permette di definire, per associazione, una buona significatività di tutti risultati riportati dagli esperimenti di lisciviazione (Tabella 5.1).

In seguito, i due campioni ottenuti dalla lisciviazione da malachite a 80 °C, 1h, $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ e rapporto molare (Cu/L) 1:1 e 1:2 sono stati utilizzati per il secondo *step* del processo di recupero del rame che contempla la precipitazione dell'idrossido di rame a pH 12,5. Lo spettro IR dei precipitati, riportato in Figura 5.39, mostra i medesimi segnali riscontrati nelle precipitazioni eseguite durante la selezione dei leganti (Figura 5.22). In particolare, per il rapporto molare 1:2 si può osservare che i segnali nella zona 1300-1600 cm^{-1} relativi al complesso sono più evidenti rispetto al rapporto 1:1. In aggiunta in quest'ultimo si osserva la sovrapposizione dei picchi relativi allo stretching del legame Cu-O a 676 cm^{-1} e allo stretching del gruppo OH del $Cu(OH)_2$ a 3565 cm^{-1} con quelli osservati nello spettro del $Cu(OH)_2$ (curva azzurra).¹⁰¹

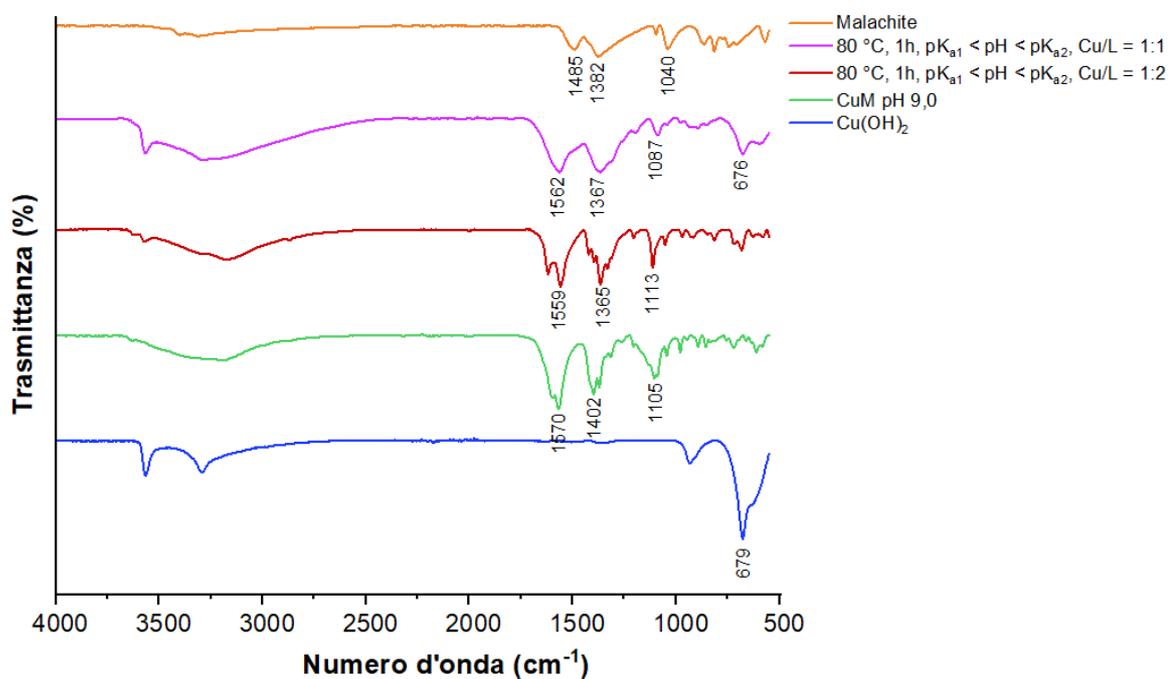


Figura 5.39. Spettro IR dei campioni ottenuti per precipitazione a pH 12,5 delle due soluzioni liscivate dalla malachite.

Infine, per avere la conferma che, anche in questo caso, come già visto nel paragrafo precedente, l'aggiunta di acido solforico permettesse la purificazione tramite la precipitazione del solfato di rame pentaidrato, è stato applicato il medesimo procedimento. In Figura 5.40 sono riportate le immagini dei precipitati mentre in Figura 5.41 si osserva una sovrapposizione, sia nel caso dell'IR che del Raman, degli spettri cristallizzati con quelli del solfato di rame pentaidrato, indicando la formazione di quest'ultimo.

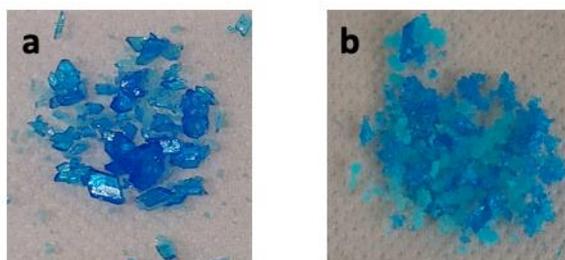


Figura 5.40. Immagini del solfato di rame pentaidrato ottenuto nella terza fase del processo di recupero del rame da malachite che era stata precedentemente lisciviata a 80°C, 1h, $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ e con rapporto molare rame/legante rispettivamente di 1:1 (a) e 1:2 (b).

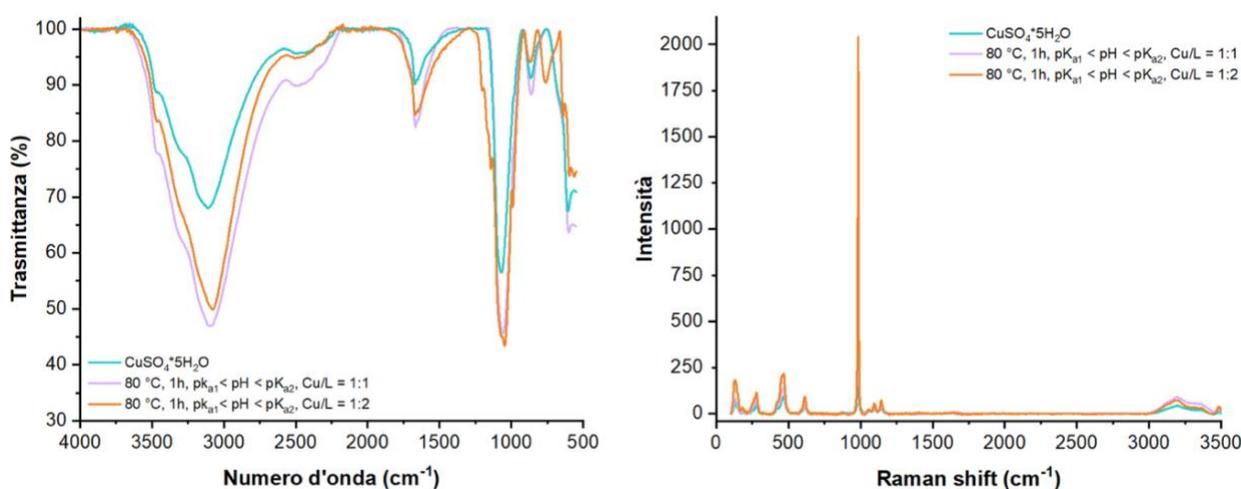


Figura 5.41. Spettri IR e Raman del solfato prodotto nella terza fase di recupero del rame da malachite.

5.3 Recupero del rame da polvere multi-metallica

Una delle più grandi sfide nel riciclo dei metalli è la composizione multi-metallica del materiale da riciclare, per esempio nei RAEE in cui la composizione media è del 30% plastica, 30% ossidi refrattari, 20% Cu e per il restante 20% altri metalli come, ad esempio, Al, Zn, Fe, Sn, Pb e Ni.¹¹⁶

Quindi, per simulare la natura multi-metallica del materiale sono state preparate *ad hoc* due polveri dove, per testare la selettività nei confronti degli ioni trivalenti, sono stati aggiunti ferro e alluminio, mentre per quella degli ioni bivalenti manganese, calcio e zinco. Sono stati scelti questi metalli in quanto, oltre ad essere tra i più comuni negli scarti metallici, si voleva valutare l'effetto della carica del metallo sul processo di lisciviazione. Dato che, nel corso della selezione dei leganti, era stata ottenuta la formazione di complessi solubili con geometria simile sia nel caso dell'acido malico che del lattico sono stati utilizzati entrambi per gli esperimenti di selettività al fine di poterne confrontare l'efficacia. In particolare, le condizioni di recupero sono state ricavate dall'ottimizzazione eseguita sul recupero da malachite con l'acido malico e, in seguito,

state adattate all'acido lattico. Anche in questo caso, in tutti gli esperimenti è stato mantenuto costante il rapporto solido liquido (S/L) a 1:25 g/mL mentre, per quanto riguarda il tempo di lisciviazione, è stata mantenuta fissa un'ora dato che dal DoE era risultato essere un parametro irrilevante e inoltre era stato ottenuto un recupero completo già in quell'intervallo di tempo. Invece, per quanto riguarda il rapporto molare (Cu/L), per l'acido malico è stato mantenuto di 1:1, mentre per l'acido lattico 1:2, in accordo con la carica dello ione Cu (II) e quella dell'acido deprotonato. Per quanto riguarda la temperatura, sono state testate entrambe mentre per il pH sono stati scelti i due intervalli migliori basati sui risultati ricavati dalla lisciviazione con l'acido malico che sono $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ e $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$. Infine, per avere una misura di controllo e per verificare che l'azione lisciviante fosse effettivamente a carico del legante scelto e non solo dall'ambiente acido, assieme ai due acidi, è stato anche testato anche il recupero in acqua deionizzata e in ambiente acido a pH 2,1, per simulare il pH autogeno. Per maggiori approfondimenti, nella Tabella 7.4 nel Capitolo 7 sono riportati tutti i parametri di temperatura e pH utilizzati per questi esperimenti.

Polvere CuFeAl

La prima polvere che è stata testata è la polvere CuFeAl ed è composta da malachite, ossido di ferro (III) e ossido di alluminio (III). Le % di metalli rispetto alla massa della polvere totale sono riportate nel Capitolo 7 in Tabella 7.2. Anche in questo caso i risultati degli esperimenti, visibili in Figura 5.42 e Tabella 5.3, sono stati espressi in % di metallo recuperato con la seguente formula:

$$\% \text{ metallo recuperato} = \frac{m \text{ metallo iniziale (g)}}{m \text{ metallo nella soluzione lisciviata (g)}} \cdot 100$$

Equazione 5.9. Formula del calcolo della % di metallo recuperato.

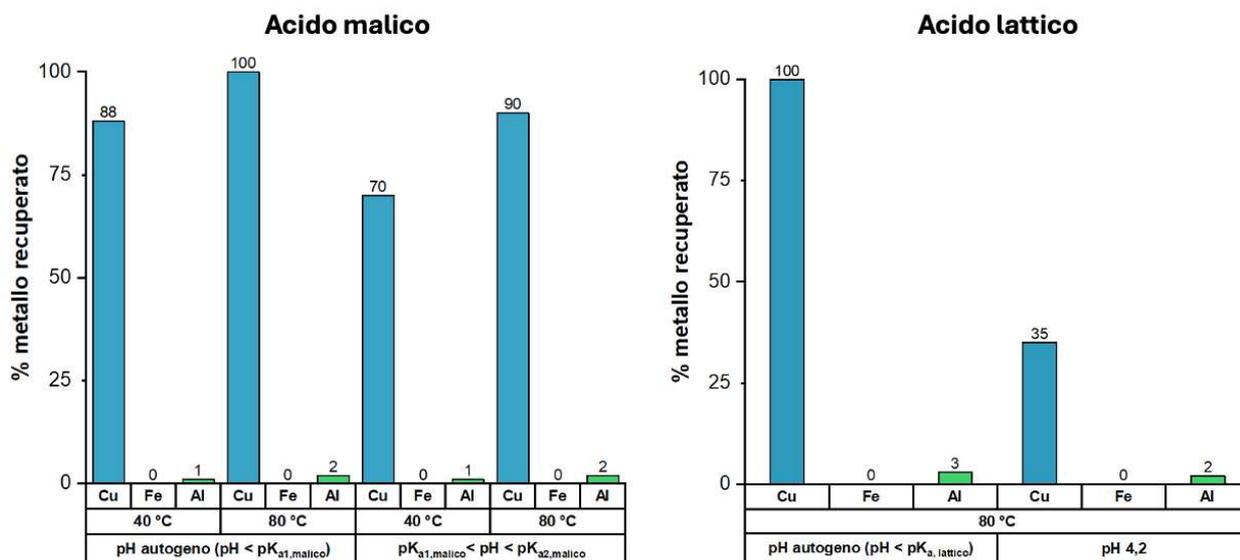


Figura 5.42. Istogramma dei risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAl.

Acido	Temperatura di lisciviazione (°C)	pH iniziale	pH finale	% metalli recuperati		
				Cu	Fe	Al
Acido malico	40	2	3,5	88%	0%	1%
	80	2,1	3,6	100%	0%	2%
	40	4,1	5,0	70%	0%	1%
	80	4,1	7,4	90%	0%	2%
Acido lattico	80	2	4,8	100%	0%	3%
		4,2	6,0	35%	0%	2%
Acqua deionizzata	80	5,5	6,4	0%	0%	0%
Acido	80	2,1	4,9	2%	0%	0%

Tabella 5.3. Risultati ottenuti dagli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAl.

L'istogramma mostra un recupero del rame del 100% sia con l'acido malico che con l'acido lattico a 80 °C e per $pH < pK_{a1}$ mentre, sempre a parità di temperatura, si osserva una diminuzione del recupero per pH maggiori. Questo è spiegabile dal meccanismo di lisciviazione coinvolto. Infatti, per l'analogia con le condizioni riscontrate con la sola malachite e, in particolare, per il medesimo rapporto molare e pH, si ritiene che, anche in questo caso, il meccanismo di lisciviazione consista

nell'attacco acido-base dei liscivianti nei confronti degli ossidi metallici o della malachite, seguita dalla reazione di complessazione. Questo è anche confermato dal fatto che, come riportato in Tabella 5.3, durante la reazione di lisciviazione il pH aumenta in ogni esperimento di recupero. Nel caso dell'intervallo $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ si ritiene che il maggior recupero che avviene utilizzando l'acido malico rispetto al lattico sia dovuto al diverso pH e lo si può razionalizzare considerando le costanti di deprotonazione dei due acidi. In particolare, a pH circa di 4 in cui è stato condotto l'esperimento, l'acido malico è monodeprotonato (HL^-) mentre il lattico è completamente deprotonato (L^-) per cui il malico ha più protoni disponibili per la lisciviazione e questa differenza si riflette nel recupero. Si osserva, invece, un aumento di recupero all'aumentare della temperatura che si ritiene sia dovuto al suo effetto favorevole sulla reazione passando da 40 °C a 80 °C, come già ottenuto in precedenza per la lisciviazione dalla malachite.

Per quanto riguarda la selettività del sistema nei confronti di ferro e alluminio si può concludere che il loro recupero, rispetto al rame, è trascurabile. Infatti, il ferro e l'alluminio nella loro forma di ossidi sono pressoché inerti, soprattutto se il tempo di lisciviazione è breve, e questo è confermato anche dal fatto che non sono stati recuperati in acqua e in ambiente acido.^{117,118} Inoltre, l'aumento del pH nel corso della reazione previene la dissoluzione degli ossidi, come coerente con il pH di precipitazione dei corrispondenti idrossidi (pH 2,5 per l'idrossido di ferro e pH 5 per l'idrossido di alluminio).⁸¹

Polvere CuFeAlMnCaZn

La seconda polvere che è stata testata è la polvere denominata CuFeAlMnCaZn ed è composta da malachite, ferrite di manganese (II), ossido di alluminio, solfato di calcio e ossido di zinco. Le % di metalli rispetto alla massa della polvere totale sono riportate nella Tabella 7.2 del Capitolo 7. Anche in questo caso i risultati degli esperimenti, visibili in Figura 5.43 e Tabella 5.4, sono stati espressi in % di metallo recuperato (equazione 5.9).

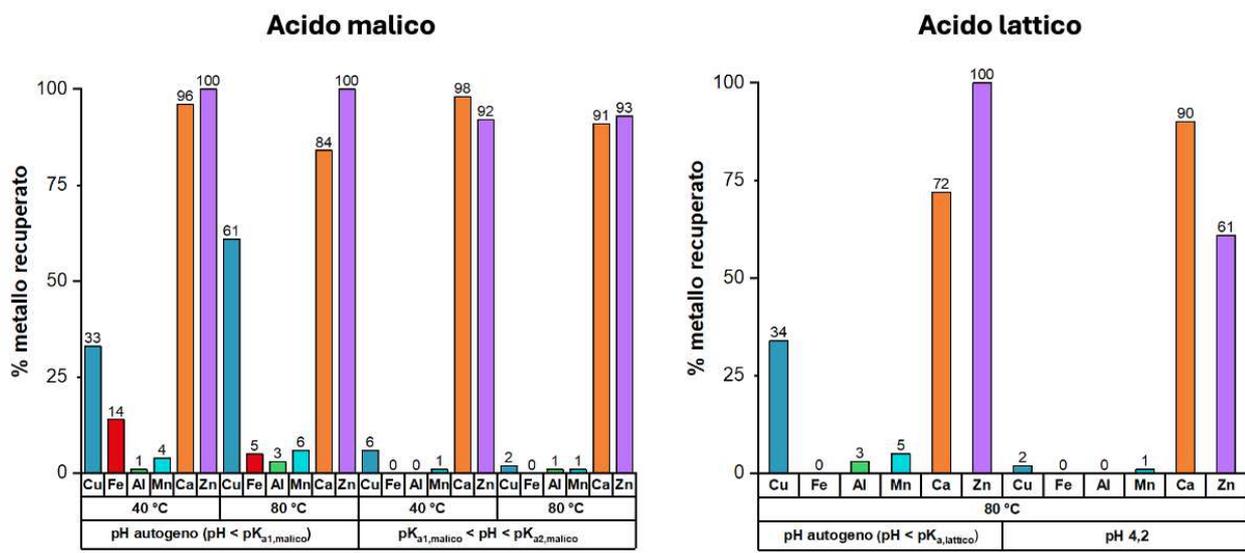


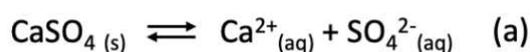
Figura 5.43. Istogramma dei risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAlMnCaZn.

Acido	Temperatura di lisciviazione (°C)	pH iniziale	pH finale	% metalli recuperati					
				Cu	Fe	Al	Mn	Ca	Zn
Acido malico	40	2,2	4,7	33%	14%	1%	4%	97%	100%
	80	2,1	4,2	61%	5%	3%	6%	84%	100%
	40	4,2	7,2	6%	0%	0%	1%	99%	92%
	80	4,2	7,2	2%	0%	1%	1%	91%	93%
Acido lattico	80	2,1	5,2	34%	0%	3%	5%	71%	100%
		4,1	7,1	2%	0%	0%	1%	87%	59%
Acqua deionizzata	80	5,3	6,5	0%	0%	0%	0%	35%	0%
Acido	80	2,1	5,4	0%	0%	0%	0%	37%	1%

Tabella 5.4. Risultati ottenuti dagli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAlMnCaZn.

In questi esperimenti di selettività, per quanto riguarda il recupero del rame, è stato ottenuto il miglior recupero per 80 °C e pH < pK_{a1} con un 61% per l'acido malico e un 34% per l'acido lattico. Inoltre, per entrambi gli acidi è stata osservata una drastica diminuzione del recupero di rame

all'aumento del pH iniziale da circa 2 a 4. Mentre per quanto riguarda la temperatura, nella lisciviazione con l'acido malico è stato osservato un aumento del recupero di rame con l'aumentare della temperatura da 40 a 80 °C solo per $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ in cui si è passati da un 33% a un 61%. In aggiunta, il minore recupero generale di rame è da correlare alla riduzione della concentrazione di acido disponibile perché esso reagisce allo stesso modo con le altre specie presenti, in particolare calcio e zinco, per i quali è stato ottenuto un recupero elevato, anche del 100%. Come atteso, il recupero dei metalli di alluminio, ferro e manganese è risultato minimo con un trend analogo al rame che prevede un aumento con l'aumentare della temperatura e alla diminuzione del pH. Il maggiore recupero del ferro e il recupero del manganese (1-6%) si ritiene siano dovuti all'utilizzo di una fonte di ferro diversa rispetto alla polvere CuFeAl. Questi risultati contribuiscono a comprendere il meccanismo di lisciviazione, evidenziando il contributo acido/base nella reazione di lisciviazione per i motivi già spiegati nel precedente paragrafo. La maggiore reattività dello zinco è spiegabile considerando che gli idrossidi di ferro e di alluminio precipitano rispettivamente a pH di circa 2,5 e 5 mentre l'idrossido di zinco precipita a pH di circa 8.^{81,82} Inoltre, lo Zn(II) è noto per formare complessi stabili con gli acidi idrossi-carbossilici, come l'acido malico e lattico^{119,120}, fornendo un'ulteriore spiegazione per l'elevato recupero ottenuto dagli esperimenti di lisciviazione. Inoltre, sebbene il solfato di calcio sia insolubile in acqua ($K_{ps} = 4,93 \cdot 10^{-5}$)¹²¹, si pensa che gli equilibri acido-base dell'anione solfato in ambiente acquoso e acido, riportati di seguito e come osservabile dagli esperimenti in sola acqua deionizzata e nel caso acido, abbiano aumentato la solubilità del solfato di calcio.



Equazione 5.10. Equilibri acido-base del solfato di calcio.

Inoltre, si ritiene che l'equilibrio sia stato ulteriormente spostato verso destra (i.e. maggiore dissoluzione del solfato di calcio) grazie alla formazione dei complessi di malato o lattato di calcio.^{122,123}

Dopo aver eseguito le prove di selettività, i campioni di acido malico e lattico preparati a 80 °C, $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ sono stati testati per la seconda parte del recupero tramite precipitazione degli idrossidi a pH 12,5. Nella seguente Tabella 5.5 sono riportate le concentrazioni dei metalli presenti nella polvere precipitata ottenute dall'ICP.

Acido	Concentrazione metalli nella polvere precipitata a pH 12,5					
	Cu	Fe	Al	Mn	Ca	Zn
Acido malico	23%	2135 ppm	447 ppm	2753 ppm	5%	27%
Acido lattico	14%	349 ppm	776 ppm	3425 ppm	5%	42%

Tabella 5.5. Risultati ottenuti dal secondo step di recupero a pH 12,5.

Questo secondo passaggio è stato utile per comprendere se il rame e lo zinco, recuperati in buone percentuali dalla prima fase di lisciviazione, fossero effettivamente separabili tramite formazione dei corrispettivi idrossidi sfruttando gli intervalli di pH diversi per la loro precipitazione. Questo perché in acqua è nota la precipitazione dell'idrossido di rame da pH 6 mentre per lo zinco è riportata la sua precipitazione come idrossido $Zn(OH)_2$ a pH 8 e poi la sua ri-solubilizzazione a pH più elevati per la formazione di $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$.^{81,82} Però, quanto detto in precedenza vale solamente in acqua mentre con la presenza di un legante (i.e. acido malico o acido lattico) gli equilibri di precipitazione e complessazione sono differenti infatti, ad esempio, nei test eseguiti sul malato di rame era stata osservata una precipitazione dell'idrossido solo a valori superiori di pH 12 e non prima. In Tabella 5.5 si possono osservare le concentrazioni dei metalli nelle due polveri precipitate e si osserva un recupero di tutti i metalli anche se, rispetto alla totalità, il ferro, il manganese e l'alluminio sono risultati in quantità molto basse. Questo è in accordo con il fatto che erano stati recuperati in basse % dalla fase precedente (si veda Tabella 5.4). Il rame e lo zinco sono stati invece recuperati in misura maggiore, mentre il calcio solo il 5% per entrambi gli acidi. Più in dettaglio, per l'acido malico è stato ottenuto un analogo recupero di rame e zinco (23% e 27%) mentre per l'acido lattico un recupero maggiore di zinco (42%) rispetto al rame (14%). Se si ipotizza una possibile precipitazione dei soli idrossidi, in quanto la presenza di ioni OH^- è molto più elevata degli altri, il basso recupero del calcio è spiegabile con il fatto che la K_{ps} dell'idrossido di calcio ($K_{ps} = 5,02 \cdot 10^{-6}$)¹²¹ è molto più alta rispetto a quella degli idrossidi di rame e zinco. Questo si traduce in una maggiore solubilità del calcio rispetto al rame ($K_{ps} = 2,2 \cdot 10^{-20}$)¹²¹ e zinco ($K_{ps} = 3 \cdot 10^{-17}$)¹²¹ che invece tendono a precipitare già da basse concentrazioni. Inoltre, nonostante la precipitazione dell'idrossido di rame sia leggermente più favorita a causa della sua minore solubilità, la maggiore precipitazione dell'idrossido di zinco rispetto a rame è spiegabile con il fatto che la quantità di zinco di partenza era molto più elevata rispetto al rame. Quindi la lisciviazione del rame a partire dall'acido malico è la più favorevole in termini complessivi per una

maggior solubilizzazione del rame, ma nella realtà non si ottiene un processo complessivo selettivo a causa della co-precipitazione di tutti i metalli.

Capitolo 6

Tecniche di caratterizzazione

6.1 Spettroscopia UV-Vis

Lo studio della complessazione tra rame e leganti è stato eseguito utilizzando la spettroscopia UV-Vis. In particolare, l'intensità, la forma e la posizione del massimo dei picchi di assorbimento permettono di ottenere informazioni sulla formazione del complesso, sull'intorno chimico del metallo, sul tipo di geometria di coordinazione e sulla variazione di questi al variare del pH.⁶⁰ (per maggiori dettagli si veda la parte introduttiva del Capitolo 5).

Per le analisi è stato utilizzato uno spettrofotometro Cary50 e l'acquisizione è stata fatta tra 1000–450 nm con velocità di scansione di media velocità (600 nm/minuto) e baseline con acqua deionizzata.

6.2 Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

La caratterizzazione dei complessi solidi ottenuti è stata eseguita mediante spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata. In particolare, questa tecnica spettroscopica, analizza le vibrazioni dei legami e, nel caso dei complessi metallici, permette di comprendere l'intorno chimico del metallo centrale andando a vedere come varia l'energia delle vibrazioni prima e dopo la formazione del complesso. In particolare, nel caso delle molecole con funzioni carbossiliche permette di comprendere se il metallo ha un tipo di coordinazione monodentata (b), bidentata chelante (c) o bidentata a ponte (d), come si vede nell'immagine in Figura 6.1, tramite la variazione di numeri d'onda $\Delta\nu \text{COO}^-$ (cm^{-1}) tra lo stretching asimmetrico e simmetrico del legame COO^- del complesso rispetto all'anione libero.^{89,124}

$\Delta\nu \text{ COO}^- (\text{cm}^{-1})$	Geometria	$\Delta\nu \text{ COO}^- (\text{cm}^{-1})$ da letteratura ^{89,107}
$\Delta\nu \text{ complesso} > \Delta\nu \text{ anione libero}$	Monodentata	280 - 439
$\Delta\nu \text{ complesso} < \Delta\nu \text{ anione libero}$	Bidentati chelanti	60 - 90
$\Delta\nu \text{ complesso} \approx \Delta\nu \text{ anione libero}$ (ma > bidentata)	Bidentati a ponte	160 -180

Tabella 6.1. Relazione tra la variazione dei numeri d'onda tra lo stretching asimmetrico e simmetrico del complesso rispetto all'anione libero con la relativa geometria.^{89,124}

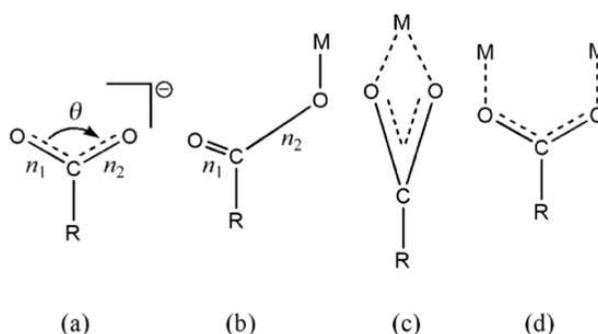


Figura 6.1. Raffigurazione della tipologia di coordinazione che può avvenire tra un carbossilato e un metallo. (a) anione libero (b) monodentato (c) bidentato chelante (d) bidentato a ponte.^{89,124}

Lo spettrofotometro utilizzato è un Agilent Cary 630 FTIR equipaggiato con modulo ATR, l'intervallo di acquisizione è di 550-4000 cm^{-1} e il background è eseguito prima di ogni analisi. Sono state effettuate sia per il background che per il campione 32 scansioni, con risoluzione di 2 cm^{-1} .

6.3 Spettroscopia Raman

Un'ulteriore caratterizzazione dei complessi solidi è stata eseguita tramite spettroscopia Raman. Questa, utilizzata in modo complementare alla spettroscopia IR, permette di analizzare le bande relative agli stretching metallo-elemento non metallico (e.g. M-O e M-N) a bassi numeri d'onda e, inoltre, di discriminare meglio certi complessi in quanto il segnale Raman è molto meno sensibile alla presenza dell'acqua.

Gli spettri Raman sono stati acquisiti con uno strumento Thermo Scientific DXR in configurazione micro-Raman con laser di lunghezza d'onda 532 nm ed equipaggiato con detector CCD. Gli spettri

sono stati raccolti nell' intervallo $100-3500\text{ cm}^{-1}$ con risoluzione 5 cm^{-1} e utilizzando un obiettivo 10X. La potenza del fascio incidente è stata variata tra 1-7 mW per ottenere le migliori condizioni di acquisizione.

6.4 Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

La concentrazione di metalli nei campioni è stata quantificata utilizzando un ICP ottico PerkinElmer Optima 4200 DV. Il flusso del plasma (Ar) è di 15 L/min mentre quello del gas ausiliario (N_2) 0,2 L/min. Il nebulizzatore ciclonico usato ha una potenza di 1400 Watt e un flusso di 0,55 L/min, mentre la pompa peristaltica ha un flusso di 1,5 mL/min. Le lunghezze d'onda utilizzate per i metalli sono riportate in Tabella 6.2. La retta di taratura per l'analisi dei metalli è stata fatta con due standard multielemento in soluzione di HNO_3 al 2% m/m in un range tra 1 e 10 ppm.

Metallo	Lunghezza d'onda (nm)
Cu	327,393
Fe	238,204
Al	396,153
Mn	257,610
Ca	396,847
Zn	206,200

Tabella 6.2. Lunghezze d'onda utilizzate nell'ICP-OES.

6.5 Diffrazione di raggi X (XRD)

La composizione della ferrite di manganese (II) è stata confermata utilizzando la diffrazione di raggi X. Il diffrattogramma è stato acquisito con diffrattometro Bruker AXS D8 Advance Plus, equipaggiato con un detector LYNEXEYE in modalità 1D, con una sorgente di radiazione $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1 = 1,54060\text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,54439\text{ \AA}$, con intensità relativa $\text{K}\alpha_2/\text{K}\alpha_1 = 0,5$). I raggi X sono generati da un anodo di Cu alimentato con 40 kV e una corrente di 40 mA. I dati sono stati raccolti con geometria Bragg/Brentano nell'intervallo $2\theta = 20 - 80^\circ$, con passo di $0,014^\circ 2\theta$ e 0,3 s/passaggio.

L'identificazione della fase cristallina è stata eseguita attraverso una procedura di Search and Match utilizzando il software Bruker Diffrac EVA.

Capitolo 7

Parte sperimentale

7.1 Reagenti e solventi

Nella Tabella 7.1 vengono riportati i reagenti utilizzati per la preparazione dei complessi nella fase di selezione dei leganti e per gli esperimenti di recupero del rame.

Reagente	Formula	Peso molecolare (g/mol)	Numero CAS	Fornitore
Solfato di rame pentaidrato 99,5%	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	7750-99-8	Manica S.p.A.
Solfato di rame tribasico	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	320,70	12527-76-3	Manica S.p.A.
Ammoniaca 28-30%	NH_4OH	35,05	1336-21-6	Sigma-Aldrich
Idrossido di sodio $\geq 98\%$	NaOH	40	1310-73-2	Sigma-Aldrich
Acido lattico (DL) 85%	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	90,08	50-21-5	SAFC
Lattato di sodio (DL)	$\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$	112,06	72-17-3	Fluka AG, Buchs SG
Acido succinico 99%	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	118,09	110-15-6	Sigma-Aldrich
Acido malico (DL) $\geq 99\%$	$\text{COOHCH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$	134,09	6915-15-7	Sigma-Aldrich
Malato di sodio (DL)	$\text{COONaCH}_2\text{OHCH}_2\text{COONa}$	178,05	676-46-0	Sigma-Aldrich

Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	221,12	12069-69-1	Sigma-Aldrich
Ossido di rame (II)	CuO	79,55	1317-38-0	Carlo Erba
Acido aspartico (L) 98+%	$\text{COOHCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	133,1	56-84-8	Acros Organics
Acido nitrico 69,5%	HNO_3	63,01	7697-37-2	Scharlau
Acido solforico 95-97%	H_2SO_4	96,07	7664-93-9	VWR Chemicals
Acido fluoridrico 40%	HF	20,0063	7664-39-3	J.T. Baker
Ossido di alluminio (neutro)	Al_2O_3	101,94	1344-28-1	Carlo Erba
Nitrato di ferro nonaidrato	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	7782-61-8	Merck
Acido cloridrico $\geq 37\%$	HCl	36,46	7647-01-0	Sigma-Aldrich
Ossido di zinco 99,9%	ZnO	81,3794	1314-13-2	Sigma-Aldrich
Solfato di calcio anidro	CaSO_4	136,1406	7778-18-9	Carlo Erba
Isopropanolo (tecnico)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60,10	67-63-0	Carlo Erba
Etanolo (tecnico)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	64-17-5	Carlo Erba
Acetato di etile	$\text{CH}_3\text{CO-O-C}_2\text{H}_5$	88,10	141-78-6	Carlo Erba

Tabella 7.1. Reagenti e solventi utilizzati per il recupero e la caratterizzazione.

7.2 Procedure sperimentali

Preparazione complessi e composti di riferimento

Lo screening dei leganti è stato condotto preparando dei complessi di rame a valori crescenti di pH. In particolare, il primo è stato preparato a pH autogeno mentre i successivi a partire da pH 3 e aumentando di circa due unità di pH alla volta, fino a un massimo di 12. Per ottenere i complessi a ciascun valore di pH sono state preparate diverse soluzioni di legante 0,1 M (0,01 M nel caso dell'aspartato di rame a causa della minore solubilità in acqua) alle quali, poi, sotto agitazione, è stato aggiunto il solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La quantità di rame è stata calcolata considerando il rapporto molare rame/legante (Cu/L) di 1:1 o 1:2, basato sulla carica del metallo rispetto a quella dell'acido deprotonato. Per ottenere i valori di pH diversi rispetto al pH di mescolamento iniziale, definito pH autogeno, è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaOH 2 M o 10 M in base all'occorrenza. Dopo il raggiungimento del pH desiderato e dopo aver atteso la formazione del complesso, se presenti, sono state separate la fase solida dalla fase liquida tramite filtrazione su Büchner. Il solido è stato poi lavato con acqua e successivamente isopropanolo e lasciato asciugare all'aria. Infine, la soluzione è stata analizzata tramite UV-Vis mentre la polvere tramite IR e Raman.

Solo per lo studio della complessazione tra acido malico e rame è stato eseguito anche un dettagliato studio in funzione di diversi valori di pH. In particolare, sono stati mescolati 100 mL di una soluzione 0,04 M di malato di sodio con solfato di rame pentaidrato considerando un rapporto molare rame/legante (Cu/L) di 1:1. In seguito, è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaOH 2 M acquisendo lo spettro UV-Vis ogni volta.

Inoltre, sempre nel caso specifico dell'acido malico, a uno dei campioni di polvere precipitata a pH 12,0 è stata aggiunta una soluzione di H_2SO_4 1 M al fine di cristallizzare il solfato di rame pentaidrato. La soluzione è stata lasciata evaporare a temperatura ambiente e poi, dopo circa 15 giorni, si sono recuperati i cristalli formati tramite filtrazione su Büchner e lavati con acqua deionizzata ed etanolo freddi.

Nel corso della Tesi sono stati sintetizzati alcuni composti da utilizzare come riferimento o come fonte di metalli da utilizzare nella polvere multi-metallica utilizzando procedure consolidate all'interno del nostro gruppo di ricerca.

La sintesi di $\text{Cu}(\text{OH})_2$ è stata effettuata aggiungendo una soluzione di NH_3 al 28-30% m/m ad una soluzione 0,36 M di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fino alla formazione del complesso

ammoniacale di rame solubile (soluzione blu scuro). Quindi è stato aggiunto NaOH in rapporto stechiometrico 1:2 rispetto al rame ed è stato lasciato agitare per 15 minuti, ottenendo un precipitato blu. Il precipitato è stato filtrato su carta, lavato con abbondante acqua deionizzata fredda e isopropanolo. Infine, il solido è stato essiccato all'aria.

L'ossido di ferro (III) è stato preparato a partire da una soluzione 0,1 M di nitrato di ferro nonaidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a cui è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di NH_3 al 28-30% m/m fino alla formazione di un precipitato rosso. Il solido ottenuto è stato filtrato su Büchner, lavato con abbondante acqua fredda e calcinato in muffola a 400 °C per una notte.

Gli spettri IR e Raman dell'idrossido di rame e dell'ossido di ferro (III) sono riportati nell'Appendice.

La sintesi della ferrite di manganese (II) è stata invece effettuata seguendo l'articolo di Diodati¹²⁵ e per la conferma della struttura a spinello delle ferriti è stato registrato un diffrattogramma che è riportato in Appendice in Figura A4.

Le polveri multi-metalliche utilizzate negli esperimenti di lisciviazione sono state ottenute mescolando i composti metallici, riportati in Tabella 7.3, macinandoli con mortaio e pestello fino a ottenere una polvere omogenea. Per le prove di recupero sono state prodotte due polveri. La prima, chiamata CuFeAl e composta da malachite, ossido di ferro (III) e ossido di alluminio mentre la seconda, chiamata CuFeAlMnCaZn e formata da malachite, ferrite di manganese (II) MnFe_2O_4 , ossido di alluminio, solfato di calcio anidro e ossido di zinco. La concentrazione effettiva è stata determinata mediante ICP-OES e nella Tabella di seguito sono riportate le % in peso sperimentali di metalli in ciascuna polvere rispetto alla massa totale.

	% Cu	% Fe	% Al	% Mn	% Ca	% Zn
CuFeAl	31%	15%	9%	/	/	/
CuFeAlMnCaZn	24%	4%	2%	3%	5%	14%

Tabella 7.2. Composizione sperimentale polveri multi-metalliche di partenza.

Set up recupero del rame da malachite e da polvere multi-metallica

Il processo di recupero del rame da malachite e dalle polveri multi-metalliche è suddiviso in tre fasi. La prima fase consiste nella lisciviazione del rame e, più in dettaglio, prima è stata ottimizzata la lisciviazione dalla malachite e, in seguito, si è passati alle polveri multi-metalliche. Gli esperimenti di lisciviazione da malachite sono stati impostati con l'obiettivo dell'analisi DoE, in

cui è stato applicato un *design* fattoriale completo con 4 fattori (temperatura, tempo, pH e rapporto molare Cu/Legante) e 2 livelli per la temperatura, il tempo e il rapporto molare rame/legante (Cu/L), mentre il pH è stato variato su tre livelli, come visibile nella Tabella riportata di seguito.

Livello	Temperatura di lisciviazione (°C) (A)	Tempo di lisciviazione (h) (B)	pH (C)	Rapporto molare Cu/L (D)
Livello 1	40	1	$\text{pH} < \text{pK}_{a1}$	1:1
Livello 2	80	4	$\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$	1:2
Livello 3	-	-	$\text{pH} > \text{pK}_{a2}$	-

Tabella 7.3. Fattori e livelli considerati nel design del DoE.

In particolare, per il pH sono state considerate le pK_a dell'acido malico, riportate nel Capitolo 5 nell'equazione 5.4. Nel caso dell'intervallo $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ è stato considerato il pH autogeno della soluzione, per l'intervallo $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ un pH di circa 4,2 mentre al di sopra di 6 per l'intervallo $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$.

Per il recupero dalle polveri multi-metalliche sono stati utilizzati i medesimi parametri ma con le condizioni ottimizzate ricavate dall'analisi DoE. In aggiunta a questi esperimenti, che sono riportati nella seguente Tabella 7.4, è stata svolta anche una prova di controllo con acqua deionizzata e un'altra in ambiente acido a 80 °C. In particolare, l'ambiente acido è stato ottenuto aggiungendo all'acqua deionizzata una soluzione di HCl 1 M fino a raggiungere un pH di 2,1, misurato con pH-metro.

	Temperatura (°C)	pH
Acido malico Cu/L = 1:1	40	pH autogeno ($\text{pH} < \text{pK}_{a1, \text{malico}}$)
	80	pH autogeno ($\text{pH} < \text{pK}_{a1, \text{malico}}$)
	40	$\text{pK}_{a1, \text{malico}} < \text{pH} < \text{pK}_{a2, \text{malico}}$
	80	$\text{pK}_{a1, \text{malico}} < \text{pH} < \text{pK}_{a2, \text{malico}}$
Acido lattico Cu/L = 1:2	80	pH autogeno ($\text{pH} < \text{pK}_{a, \text{lattico}}$)
	80	pH = 4,2

Tabella 7.4. Condizioni per il recupero del rame dalle polveri multi-metalliche.

Per tutti gli esperimenti è stato considerato un rapporto solido/liquido (S/L) di 1:25 g/mL e, in particolare, per la lisciviazione da malachite sono stati utilizzati 1 g di malachite in 25 mL di soluzione lisciviante mentre per quella dalle polveri multi-metalliche sono stati utilizzati 0,6 g di polvere in 15 mL.

Il *set up* per ciascun esperimento di lisciviazione è il medesimo, riportato in Figura 7.1. In particolare, è stata inizialmente preparata la soluzione dell'agente lisciviante sciogliendo la corretta quantità del legante, calcolata in base al rapporto molare scelto dall'esperimento, in acqua deionizzata e aggiustando il pH con una soluzione di NaOH 2 M tramite misura con pHmetro. La soluzione è stata poi posta nel pallone di Figura 7.1 e, dopo aver raggiunto la temperatura definita, è stata aggiunta la polvere da lisciviare con agitazione costante.



Figura 7.1. Set up recupero rame da malachite.

Alla conclusione dell'esperimento di lisciviazione il sistema è stato lasciato tornare a temperatura ambiente. In seguito, l'eventuale residuo solido non lisciviato è stato separato dalla soluzione mediante filtrazione e/o centrifugazione.

La seconda fase del recupero consiste nella precipitazione dell'idrossido di rame a pH alcalino. A questo scopo ad alcune soluzioni liscivate, è stata aggiunta goccia a goccia una NaOH 2 M, sotto agitazione, fino a raggiungere un pH di circa 12,5. Dopo 30 minuti, il precipitato è stato separato per filtrazione su Büchner, lavato con acqua deionizzata e isopropanolo e asciugato all'aria.

La terza fase invece prevede la cristallizzazione del solfato di rame pentaidrato a partire dal solido precipitato nella fase precedente. A tale scopo è stata aggiunta una soluzione di H₂SO₄ 1 M con il medesimo procedimento riportato nel precedente paragrafo.

Preparazione dei campioni per analisi ICP-OES

La procedura eseguita per la preparazione dei campioni per analisi ICP (i.e. digestione e diluizione) è stata adattata in base ai metalli presenti e al tipo di campione (i.e. solido o liquido). I campioni liquidi sono stati preparati pesando una quantità nota di soluzione e digeriti in 2,5 g di HNO₃ al 69,5% m/m portandoli ad ebollizione per due ore. La soluzione ottenuta è stata diluita a 50 mL con acqua milli Q. I campioni solidi invece sono stati preparati pesando 0,1 g di polvere e, dopo averli digeriti in 5 g di HNO₃ al 69,5% m/m all'ebollizione per due ore sono stati diluiti a 50 mL con acqua milli Q.

Le polveri multi-metalliche, CuFeAl e CuFeAlMnCaZn, sono state digerite pesando 0,05 g di polvere in 5 mL di HNO₃ al 69,5% m/m e 3 mL di HF al 40% m/m e portati ad ebollizione per due ore. La soluzione è stata poi diluita a 50 mL con acqua milli Q.

Tutte le soluzioni ottenute dopo diluizione sono state poi filtrate su carta e infine sono state, quando necessario, diluite con HNO₃ 3,5% m/m in modo opportuno al fine di rientrare nelle rette di taratura.

7.3 Diagrammi di speciazione

I diagrammi di equilibrio degli acidi e quelli di speciazione dei complessi sono stati costruiti utilizzando il software open source HySS 2009 (*Hyperquad Simulation and Speciation*)¹²⁶ utilizzando la seguente reazione generale per la descrizione degli equilibri chimici:



Equazione 7.1. Formula generale per la descrizione degli equilibri chimici.

in cui M è il metallo, L il legante e H gli atomi di idrogeno dalla quale si ricava la costante di stabilità complessiva (β) di seguito riportata.

$$\beta = \frac{[M_oL_pH_q]}{[M]^o [L]^p [H]^q}$$

Equazione 7.2. Definizione della costante di stabilità complessiva.

L'analisi dei dati ha incluso, oltre alle costanti di stabilità dei complessi ricavate dalla letteratura recente e dallo storico libro di Martell e Smith⁹⁰, anche quelle di idrolisi degli ioni metallici⁸¹ e il prodotto ionico dell'acqua ($pK_w = 13,77^{90}$) già fornito dal programma.

7.4 Analisi ed elaborazione dati

Per l'analisi DoE è stato utilizzato il software MiniTab19 ed è stato applicato un *design* fattoriale completo utilizzando fattori e livelli già riportati nel paragrafo 7.2. In aggiunta, sono state incluse nel *design* la randomizzazione e la replica di due esperimenti per analizzare la riproducibilità. Come *output* è stata utilizzata la concentrazione determinata mediante ICP-OES mentre nell'analisi sono stati inclusi i termini fino all'ordine 2 (lineari A, B, C, D e interazioni bidirezionali AB, AC, AD, BC, BD, CD) e l'opzione di *backward elimination* con $\alpha = 0,01$.

Capitolo 8

Conclusioni e prospettive future

Nel presente lavoro di Tesi è stata investigata la lisciviazione del rame con diversi leganti sostenibili e di origine biologica al fine di ottenere un sistema lisciviante che permettesse il recupero del rame da polveri multi-metalliche. In particolare, è stato proposto un metodo che consente di estrarre il rame da polveri multi-metalliche portandolo in soluzione, e in seguito precipitarlo a pH basico (circa 12) per formazione dell'idrossido di rame, con il conseguente recupero del legante. Infine, a partire dall'idrossido di rame precipitato a pH basico è stato prodotto del solfato di rame pentaidrato al fine di purificare ulteriormente il precipitato. Particolarmente significativa è stata l'applicazione della metodologia del DoE, che ha svolto un ruolo chiave nell'ottimizzazione delle condizioni di lisciviazione. Infatti, è stato possibile studiare l'effetto che hanno i fattori come pH, temperatura, rapporto molare rame/legante (Cu/L) e tempo di lisciviazione sul recupero del rame, riducendo al minimo il consumo di reagenti e di tempo.

In particolare, in questo lavoro di Tesi, sono stati selezionati e testati acidi carbossilici e amminoacidi come nuovi agenti, vista la loro sostenibilità e al contempo la buona propensione alla formazione di complessi stabili con il rame. Tra questi acidi sono stati considerati l'acido succinico, l'acido aspartico, l'acido malico e l'acido lattico e, sempre nell'ottica della lisciviazione, è stato valutato l'effetto dei sostituenti della catena laterale nel processo di complessazione del rame (II). Gli acidi succinico e aspartico si sono rivelati poco efficaci. In particolare, il succinico a causa della formazione di complessi insolubili, come ci si aspettava vista la sua struttura apolare, e con coordinazione a "lanterna" mentre l'aspartico a causa sia della formazione di complessi stabili e insolubili in un ampio intervallo di pH (5-9), che per la non precipitazione dell'idrossido a pH alcalino. Questo è stato ascritto alla struttura stabile del complesso che si forma per interazione del rame (II) con l'atomo di azoto e gli atomi di ossigeno carbossilici di ciascun amminoacido in soluzione. L'acido malico e l'acido lattico sono stati invece identificati come i più efficaci per il recupero del rame, perché la coordinazione tra rame (II) e acido ha permesso di ottenere dei complessi che garantissero una buona solubilità in un ampio intervallo di pH e la precipitazione dell'idrossido a pH basico. Ciò avviene perché la particolare geometria che si forma

per interazione degli atomi di ossigeno carbossilico e alcolico di questi due acidi con il rame permette di ottenere una struttura stabile ma anche solubile. La solubilità è favorita dalla presenza dei gruppi alcolico e carbossilico che sono in grado di interagire favorevolmente con l'ambiente acquoso solubilizzando il complesso. Inoltre, la minore costante di formazione dei complessi malato e lattato di rame rispetto all'aspartato ha permesso di avere a pH basici la competizione con la precipitazione dell'idrossido.

L'ottimizzazione tramite il DoE del recupero a partire dalla malachite utilizzando l'acido malico ha permesso di determinare da una parte un maggiore effetto sul recupero da parte del pH, mentre dall'altra l'effetto trascurabile del tempo di lisciviazione. Inoltre, ha evidenziato l'interazione positiva sul recupero tra il rapporto molare (Cu/L) di 1:1 e il $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$, in accordo con i risultati ottenuti di massimo recupero di rame (99%) per un rapporto molare (Cu/L) di 1:1, per una temperatura di 80 °C e nel tempo di 1h. Questo ha permesso di identificare le condizioni di lavoro ottimali per eseguire gli esperimenti di selettività utilizzando delle polveri multi-metalliche modello preparate *ad hoc* a base di composti di rame, ferro, alluminio, manganese, calcio e zinco. In particolare, è stato raggiunto il 100% di recupero del rame sia con acido malico che lattico dalla polvere contenente composti di rame, ferro e alluminio (polvere CuFeAl), in cui è stato evidenziato il ruolo critico del pH nel processo di lisciviazione; infatti, in questo caso la lisciviazione ottimale della malachite è stata raggiunta a un pH autogeno di circa 2, che ha facilitato la completa dissoluzione del rame. Ciò sottolinea l'importanza di un preciso controllo del pH per massimizzare l'efficienza del recupero. Negli esperimenti condotti con polvere contenente composti di rame, ferro, alluminio, manganese, calcio e zinco (polvere CuFeAlMnCaZn), il recupero selettivo del rame è stato ancora significativo e paragonabile a quello dei processi allo stato dell'arte¹²⁷, sebbene la co-presenza di altri metalli, in particolare zinco e calcio, abbia ridotto il tasso di recupero complessivo. Ciò suggerisce che è necessario un ulteriore perfezionamento del processo per aumentare la selettività e la resa.

Inoltre, gli esperimenti condotti hanno permesso di delineare un meccanismo di lisciviazione generale basato su due fasi in cui dapprima avviene la reazione acido-base tra l'acido e la malachite o gli ossidi metallici e la successiva complessazione con i metalli. Questo è spiegabile dal fatto che, in tutti gli esperimenti eseguiti, la quantità di rame che è stato recuperato aumenta al diminuire del pH. Un'ulteriore conferma della reazione acido-base è il complessivo aumento di pH durante la lisciviazione.

In prospettiva futura si potrebbe, sulla base delle considerazioni e dei risultati ottenuti da questi leganti, pensare di analizzarne ulteriori, magari sfruttando strutture più rigide per la presenza di anelli aromatici o complesse, come può essere quella dell'acido salicilico, che potrebbero portare a una maggiore selettività per il rame. Altrimenti si potrebbero testare, sempre a questo scopo, altre condizioni sperimentali sfruttando variazioni di pressione come avviene nei processi idrotermali. Inoltre, l'uso del DoE potrebbe essere particolarmente efficace in questo contesto, in quanto può contribuire a ottimizzare i parametri del processo per migliorare la selettività.

Lo studio ha inoltre evidenziato la possibilità del recupero del rame dalla soluzione lisciviata mediante precipitazione dell'idrossido di rame (II) attraverso la regolazione del pH. Tuttavia, la co-precipitazione nel caso della presenza di altri metalli, in particolare lo zinco, ha evidenziato la necessità di migliorare e rendere più efficace questa seconda fase del processo di recupero del rame. Se però questo non si rivela efficiente si potrebbe, in alternativa, testare differenti metodi di raffinazione come, ad esempio, la cementazione o l'elettrodeposizione. Inoltre, con l'obiettivo di un processo circolare sarebbe bene conciliare questa fase di recupero del rame con il recupero e il riciclo del legante.

Bibliografia

1. https://www.copper.org/resources/market_data/infographics/copper-and-the-clean-energy-transition-brochure.pdf; accesso in rete 29/07/2024.
2. Seck, G. S., Hache, E., Bonnet, C., Simoën, M., Carcanague, S. Copper at the crossroads: Assessment of the interactions between low-carbon energy transition and supply limitations *Resour. Conserv. Recycl.* **163**, 105072 (2020).
3. Elshkaki, A., Graedel, T. E., Ciacci, L., Reck, B. K. Copper demand, supply, and associated energy use to 2050 *Glob. Environ. Change* **39**, 305–315 (2016).
4. https://cdn.ihsmarkit.com/www/pdf/0722/The-Future-of-Copper_Full-Report_14July2022.pdf; accesso in rete 21/07/2024.
5. European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Grohol, M., Veeh, C. *Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report* (2023).
6. Rodriguez, J. <https://icsg.org/copper-factbook/>; accesso in rete 10/08/2024.
7. Ciacci, L., Fishman, T., Elshkaki, A., Graedel, T. E., Vassura, I., Passarini, F. Exploring future copper demand, recycling and associated greenhouse gas emissions in the EU-28 *Glob. Environ. Change* **63**, 102093 (2020).
8. <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/climate-change/paris-agreement>; accesso in rete 14/06/2024.
9. Kesler, S., Simon, A. Global mineral reserves and resources in *Mineral Resources, Economics and the Environment* 342–354 Cambridge University Press, Cambridge, (2019).
10. <https://www.oxfordreference.com>; accesso in rete 14/06/2024.
11. Fisher, R. A. *The Design of Experiments* Hafner Press, New York, (1935).
12. Leardi, R. Experimental design in chemistry: A tutorial *Anal. Chim. Acta* **652**, 161–172 (2009).
13. Benedetti, B., Caponigro, V., Ardini, F. Experimental Design Step by Step: A Practical Guide for Beginners *Crit. Rev. Anal. Chem.* **52**, 1015–1028 (2022).
14. Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements* Butterworth-Heinemann, Oxford, (1997).
15. Mark E. Schlesinger, Sole, K. C., Davenport, W. G., Alvear Flores, G. R. F. *Extractive Metallurgy of Copper* Elsevier, Oxford, (2022).

16. <https://internationalcopper.org/wp-content/uploads/2022/02/ICA-RecyclingBrief-202201-A4-R2.pdf>; accesso in rete 14/06/2024.
17. <https://www.ibm.com/history/copper-interconnects>; accesso in rete 14/06/2024.
18. Milowska, K. Z., Ghorbani-Asl, M., Burda, M., Wolanicka, L., Čatić, N., Bristowe, P. D., Koziol, K. K. K. Breaking the electrical barrier between copper and carbon nanotubes *Nanoscale* **9**, 8458–8469 (2017).
19. Feng, Q., Yang, W., Wen, S., Wang, H., Zhao, W., Han, G. Flotation of copper oxide minerals: A review *Int. J. Min. Sci. Technol.* **32**, 1351–1364 (2022).
20. Castellón, C. I., Toro, N., Gálvez, E., Robles, P., Leiva, W. H., Jeldres, R. I. Froth Flotation of Chalcopyrite/Pyrite Ore: A Critical Review *Materials* **15**, 6536 (2022).
21. Free, M. L. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications* Wiley, TMS, Hoboken (NJ), (2013).
22. Li, X., Ma, B., Wang, C., Chen, Y. Sustainable recovery and recycling of scrap copper and alloy resources: A review *Sustain. Mater. Technol.* **41**, e01026 (2024).
23. Kundu, T., Senapati, S., Das, S. K., Angadi, S. I., Rath, S. S. A comprehensive review on the recovery of copper values from copper slag *Powder Technol.* **426**, 118693 (2023).
24. Gulliani, S., Volpe, M., Messineo, A., Volpe, R. Recovery of metals and valuable chemicals from waste electric and electronic materials: a critical review of existing technologies *RSC Sustain.* **1**, 1085–1108 (2023).
25. Brar, K. K., Magdouli, S., Etteieb, S., Zolfaghari, M., Fathollahzadeh, H., Calugaru, L., Komtchou, S.-P., Tanabene, R., Brar, S. K. Integrated bioleaching-electrometallurgy for copper recovery - A critical review *J. Clean. Prod.* **291**, 125257 (2021).
26. Naseri, T., Beiki, V., Mousavi, S. M., Farnaud, S. A comprehensive review of bioleaching optimization by statistical approaches: recycling mechanisms, factors affecting, challenges, and sustainability *RSC Adv.* **13**, 23570–23589 (2023).
27. Hooper, A. B., DiSpirito, A. A. Chemolithotrophy in *Encyclopedia of Biological Chemistry* 486–492 Elsevier, London, (2013).
28. Chi, T. D., Lee, J., Pandey, B. D., Yoo, K., Jeong, J. Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium *Miner. Eng.* **24**, 1219–1222 (2011).
29. Faramarzi, M. A., Mogharabi-Manzari, M., Brandl, H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms *Hydrometallurgy* **191**, 105228 (2020).

30. Vakilchap, F., Mousavi, S. M., Baniasadi, M., Farnaud, S. Development and evolution of biocyanidation in metal recovery from solid waste: a review *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **19**, 509–530 (2020).
31. Baniasadi, M., Vakilchap, F., Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, S. M., Farnaud, S. Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review *J. Ind. Eng. Chem.* **76**, 75–90 (2019).
32. Baláž, P., Baláž, M., Bujňáková, Z. Mechanochemistry in Technology: From Minerals to Nanomaterials and Drugs *Chem. Eng. Technol.* **37**, 747–756 (2014).
33. Liu, K., Wang, M., Tsang, D. C. W., Liu, L., Tan, Q., Li, J. Facile path for copper recovery from waste printed circuit boards via mechanochemical approach *J. Hazard. Mater.* **440**, 129638 (2022).
34. Xie, F., Cai, T., Ma, Y., Li, H., Li, C., Huang, Z., Yuan, G. Recovery of Cu and Fe from Printed Circuit Board waste sludge by ultrasound: Evaluation of industrial application *J. Clean. Prod.* **17**, 1494–1498 (2009).
35. Ran, J., Li, Y., Wang, X., Duan, H., Chen, Y., Yin, S., Li, S., Zhang, L., Zhao, J. Metal recovery from industrial solid waste by ultrasonic-assisted hydrometallurgical leaching: a review *Environ. Chem. Lett.* **22**, 2055–2090 (2024).
36. Zhan, L., Xu, Z. State-of-the-Art of Recycling E-Wastes by Vacuum Metallurgy Separation *Environ. Sci. Technol.* **48**, 14092–14102 (2014).
37. Zhang, L., Xu, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment *J. Clean. Prod.* **127**, 19–36 (2016).
38. Preetam, A., Jadhao, P. R., Naik, S. N., Pant, K. K., Kumar, V. Supercritical fluid technology - an eco-friendly approach for resource recovery from e-waste and plastic waste: A review *Sep. Purif. Technol.* **304**, 122314 (2023).
39. <https://ecolink.com/info/the-process-of-liquid-liquid-extraction>; accesso in rete 20/06/2024.
40. <https://www.metso.com/portfolio/copper-pressure-leaching-process>; accesso in rete 20/06/2024.
41. <https://www.utelectrode.com/article/what-are-the-chemical-reactions-in-the-copper-electrowinning-process>; accesso in rete 20/06/2024.
42. Paynter, J. C. A review of copper hydrometallurgy *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* **74**, 158–174 (1973).

43. Jović, V. Hypogene in *Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science* 337–338 Springer, Dordrecht, (1998).
44. Petersen, J. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview *Hydrometallurgy* **165**, 206–212 (2016).
45. McDonald, R. G., Muir, D. M. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products *Hydrometallurgy* **86**, 191–205 (2007).
46. Sinclair, L., Thompson, J. In situ leaching of copper: Challenges and future prospects *Hydrometallurgy* **157**, 306–324 (2015).
47. Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., Ballester, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects *Hydrometallurgy* **93**, 81–87 (2008).
48. Xu, Y., Li, J., Liu, L. Current Status and Future Perspective of Recycling Copper by Hydrometallurgy from Waste Printed Circuit Boards *Procedia Environ. Sci.* **31**, 162–170 (2016).
49. Radmehr, V., Koleini, S. M. J., Khalesi, M. R., Tavakoli Mohammadi, M. R. Ammonia Leaching: A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes *J. Inst. Eng. India Ser. D* **94**, 95–104 (2013).
50. Kumar, M., Lee, J., Kim, M.-S., Jeong, J., Yoo, K. Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids *Environ. Eng. Manag. J.* **13**, 2601–2607 (2014).
51. Yazici, E. Y., Deveci, H. Cupric chloride leaching (HCl–CuCl₂–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) *Int. J. Miner. Process.* **134**, 89–96 (2015).
52. Serpe, A., Rigoldi, A., Marras, C., Artizzu, F., Laura Mercuri, M., Deplano, P. Chameleon behaviour of iodine in recovering noble-metals from WEEE: towards sustainability and “zero” waste *Green Chem.* **17**, 2208–2216 (2015).
53. Atkins, P., de Paula, J., Keeler, J. *Atkins’ Physical Chemistry* Oxford university press, London, (2022).
54. Shi, S., Nie, C., Chang, H., Wu, P., Piao, Z., Zhu, X. Physical pre-concentration and ammonium leaching of metal copper from waste printed circuit boards *J. Clean. Prod.* **318**, 128512 (2021).
55. Rudnik, E., Pierzynka, M., Handzlik, P. Ammoniacal leaching and recovery of copper from alloyed low-grade e-waste *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **18**, 318–328 (2016).

56. Lisinska, M., Gajda, B., Saternus, M., Brozova, S., Wojtal, T., Rzelewska-Piekut, M. The effect of organic acids as leaching agents for hydrometallurgical recovery of metals from PCBs *Metalurgija* **61**, 609–612 (2022).
57. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
58. Pearson, R. G., Songstad, Jon. Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827–1836 (1967).
59. <https://goldbook.iupac.org>; accesso in rete 22/06/2024.
60. Kettle, S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1996).
61. Turan, M. D., Sarı, Z. A., Erdemoğlu, M. Copper Enrichment in Solid with Selective Reverse Leaching with Oxalic Acid *J. Sustain. Metall.* **6**, 428–436 (2020).
62. Sarı, Z. A., Turan, M. D., Nizamoğlu, H., Demiraslan, A., Depci, T. Selective Copper Recovery with HCl Leaching from Copper Oxalate Material *Min. Metall. Explor.* **37**, 887–897 (2020).
63. Bermejo, E., Carballo, R., Castiñeiras, A., Lago, A. B. Coordination of α -hydroxycarboxylic acids with first-row transition ions *Coord. Chem. Rev.* **257**, 2639–2651 (2013).
64. Smith, J. G. *Organic Chemistry* McGraw-Hill, New York (NY), (2011).
65. Banerjee, S., Bhanja, S. K., Kanti Chattopadhyay, P. Quantum chemical predictions of aqueous pK values for OH groups of some α -hydroxycarboxylic acids based on ab initio and DFT calculations *Comput. Theor. Chem.* **1125**, 29–38 (2018).
66. Klein, D. R. *Organic Chemistry* John Wiley, Hoboken (NJ), (2012).
67. Casarin, M., Corvaja, C., Di Nicola, C., Falcomer, D., Franco, L., Monari, M., Pandolfo, L., Pettinari, C., Piccinelli, F. One-Dimensional and Two-Dimensional Coordination Polymers from Self-Assembling of Trinuclear Triangular Cu (II) Secondary Building Units *Inorg. Chem.* **44**, 6265–6276 (2005).
68. Türk, F. N., Arslanoğlu, H. Investigation of Leaching Conditions and Leaching Kinetics of Oxidized Copper Ore Malachite at Atmospheric Pressure Using Tartaric Acid Solution *Trans. Indian Inst. Met.* (2024).
69. Deng, J., Wen, S., Deng, J., Wu, D., Yang, J. Extracting Copper by Lactic Acid from Copper Oxide Ore and Dissolution Kinetics *J. Chem. Eng. Jpn.* **48**, 538–544 (2015).
70. Nagarajan, N., Panchatcharam, P. Cost-effective and eco-friendly copper recovery from waste printed circuit boards using organic chemical leaching *Heliyon* **9**, e13806 (2023).

71. Torres, R., Segura-Bailón, B., Lapidus, G. T. Effect of temperature on copper, iron and lead leaching from e-waste using citrate solutions *Waste Manag.* **71**, 420–425 (2018).
72. Jadhav, U., Su, C., Hocheng, H. Leaching of metals from large pieces of printed circuit boards using citric acid and hydrogen peroxide *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 24384–24392 (2016).
73. Tanda, B. C., Eksteen, J. J., Oraby, E. A. An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions *Hydrometallurgy* **167**, 153–162 (2017).
74. Huang, Y., Wang, D., Liu, H., Fan, G., Peng, W., Cao, Y. Selective complexation leaching of copper from copper smelting slag with the alkaline glycine solution: An effective recovery method of copper from secondary resource *Sep. Purif. Technol.* **326**, (2023).
75. Oraby, E. A., Eksteen, J. J. The selective leaching of copper from a gold-copper concentrate in glycine solutions *Hydrometallurgy* **150**, 14–19 (2014).
76. Perea, C. G., Baena, O. J. R., Ihle, C. F., Estay, H. Copper leaching from wastes electrical and electronic equipment (WEEE) using alkaline monosodium glutamate: Thermodynamics and dissolution tests *Clean. Eng. Technol.* **5**, 100312 (2021).
77. <https://www.chemanalyst.com>; accesso in rete 20/06/2024.
78. Xie, Q., Liu, Y., Chen, Q., Geng, X., Liang, C., Zhang, P., Wang, L. Failure and regeneration of hydroxyoxime in copper solvent extraction process: A review *Hydrometallurgy* **221**, 106128 (2023).
79. Wilson, A. M., Bailey, P. J., Tasker, P. A., Turkington, J. R., Grant, R. A., Love, J. B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy *Chem Soc Rev* **43**, 123–134 (2014).
80. Krishnan, S. *et al.* Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview *Environ. Technol. Innov.* **22**, 101525 (2021).
81. Kusaka, E., Yokoi, A. Activation with Polyvalent Metal Salts in the Anionic Flotation of Starch -Fundamental Study on the Removal of Organic Matters from Wastewater *Resour. Process.* **55**, 149–155 (2008).
82. Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., Sjöberg, S., Wanner, H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $Zn^{2+} + OH^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* **85**, 2249–2311 (2013).

83. Montgomery, D. C. *Introduction to Statistical Quality Control* John Wiley & Sons. Inc, Jefferson City (USA), (2009).
84. Antony, J. *Design of Experiments for Engineers and Scientists* Elsevier, London, (2014).
85. Lamberti, F., Mazzariol, C., Spolaore, F., Ceccato, R., Salmaso, L., Gross, S. Design of Experiment: A Rational and Still Unexplored Approach to Inorganic Materials' Synthesis *Sustain. Chem.* **3**, 114–130 (2022).
86. <https://support.minitab.com/en-us/minitab>; accesso in rete 3/07/2024.
87. Minitab LLC. *Getting Started with Minitab 19* (2020).
88. Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry* Pearson, Harlow (England), (2012).
89. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* John Wiley & Sons. Inc, Hoboken (NJ), (2009).
90. Smith, R. M., Martell, A. E. *Critical Stability Constants* Springer, New York, (1977).
91. Sursyakova, V. V., Burmakina, G. V., Rubaylo, A. I. Composition and stability constants of copper (II) complexes with succinic acid determined by capillary electrophoresis *J. Coord. Chem.* **70**, 431–440 (2017).
92. Binitha, M. P., Pradyumnan, P. P. Structural, thermal and electrical characterization on gel grown copper succinate dihydrate single crystals *Phys. Scr.* **87**, 065603 (2013).
93. Hug, S. J., Bahnemann, D. Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **150**, 208–219 (2006).
94. Binitha, M. P., Pradyumnan, P. P. Structural and magnetic studies on copper succinate dihydrate single crystals *Bull. Mater. Sci.* **40**, 1007–1011 (2017).
95. Winpenny, R. E. P. High Nuclearity Clusters: Clusters and Aggregates with Paramagnetic Centers: Oxygen and Nitrogen Bridged Systems in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (eds. McCleverty, J. A. & Meyer, T. J.) 125–175 Pergamon, Oxford, (2003).
96. Boudie, C., Maréchal, M., Ah-lung, G., Jacquemin, J., Nockemann, P. Tuneable-by-design copper oxide nanoparticles in ionic liquid nanofluids *Nanoscale* **15**, 18423–18434 (2023).
97. Rani, R. S., Rao, G. N. Speciation of binary complexes of Co (II), Ni (II) and Cu (II) with L-aspartic acid in propylene glycol–water mixtures *Chem. Speciat. Bioavailab.* **25**, 187–193 (2013).
98. Bottari, E., Festa, M. R., Jasionowska, R. Copper (II) complex with aspartate and glutamate *Polyhedron* **8**, 1019–1027 (1989).

99. Baran, E. J., Torre, M. H., Wagner, C. C. An analysis of the carboxylate stretching vibrations in some Cu (II) complexes of amino acids *Trends Appl. Spectrosc.* **11**, 63–72 (2014).
100. Baran, E. J., Wagner, C. C., Maria H. Torre, Kremer, E., Kogerler, P. Vibrational spectra of the Cu (II) complexes of aspartic and glutamic acids *Acta Farm Bonarense* **19**, 231–234 (2000).
101. Da Silva, A. G. M., Rodrigues, T. S., Parussulo, A. L. A., Candido, E. G., Geonmonond, R. S., Brito, H. F., Toma, H. E., Camargo, P. H. C. Controlled Synthesis of Nanomaterials at the Undergraduate Laboratory: Cu(OH)₂ and CuO Nanowires *J. Chem. Educ.* **94**, 743–750 (2017).
102. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aspartic-Acid>; accesso in rete 29/07/2024.
103. Zabiszak, M., Frymark, J., Nowak, M., Grajewski, J., Stachowiak, K., Kaczmarek, M. T., Jastrzab, R. Influence of d-Electron Divalent Metal Ions in Complex Formation with L-Tartaric and L-Malic Acids *Molecules* **26**, 5290 (2021).
104. Silva, A. M. N., Kong, X., Hider, R. C. Determination of the pKa value of the hydroxyl group in the α -hydroxycarboxylates citrate, malate and lactate by ¹³C NMR: implications for metal coordination in biological systems *BioMetals* **22**, 771–778 (2009).
105. Phillips, C. L., Regier, T. Z., Peak, D. Aqueous Cu (II)–Organic Complexation Studied in Situ Using Soft X-ray and Vibrational Spectroscopies *Environ. Sci. Technol.* **47**, 14290–14297 (2013).
106. Barańska, H., Kuduk-Jaworska, J., Szostak, R., Romaniewska, A. Vibrational spectra of racemic and enantiomeric malic acids *J. Raman Spectrosc.* **34**, 68–76 (2003).
107. Mehrotra, R. C., Bohra, R. *Metal Carboxylates* Academic Press, New York, (1983).
108. Manceau, A., Matynia, A. The nature of Cu bonding to natural organic matter *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2556–2580 (2010).
109. Fu, X., Yang, G., Sun, J., Zhou, J. Vibrational Spectra of Copper Sulfate Hydrates Investigated with Low-Temperature Raman Spectroscopy and Terahertz Time Domain Spectroscopy *J. Phys. Chem. A* **116**, 7314–7318 (2012).
110. Chen, T., Kitada, A., Seki, Y., Fukami, K., Usmanov, D. T., Chen, L. C., Hiraoka, K., Murase, K. Identification of Copper (II)–Lactate Complexes in Cu₂O Electrodeposition Baths: Deprotonation of the α -Hydroxyl Group in Highly Concentrated Alkaline Solution *J. Electrochem. Soc.* **165**, D444–D451 (2018).
111. Chen, T., Kitada, A., Fukami, K., Murase, K. Determination of Stability Constants of Copper (II)–Lactate Complexes in Cu₂O Electrodeposition Baths by UV-vis Absorption Spectra Factor Analysis *J. Electrochem. Soc.* **166**, D761–D767 (2019).

112. Krstić, S., Nikolić, S., Dimitrijevi, V. D., Nikolić, G. Lactic acid and M (II) d-metals (Cu, Co, Mn, Cd) milli- and micro- quantities interaction: FTIR and ESI-MS analysis *Bulg. Chem. Commun.* **50**, 237–242 (2018).
113. Deng, D., Qi, T., Cheng, Y., Jin, Y., Xiao, F. Copper carboxylate with different carbon chain lengths as metal–organic decomposition ink *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25**, 390–397 (2014).
114. Ke, Z.-B., Fan, X.-H., Di, Y.-Y., Chen, F.-Y., Zhang, L.-J., Yang, K., Li, B. Crystal Structures and Solution Chemical Properties of Two Lactate Complexes $Mn[(C_3H_5O_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O_{(s)}$ and $Cu(C_3H_5O_3)_{2(s)}$ *J. Mol. Struct.* **1252**, 132145 (2022).
115. Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry* McGraw-Hill, Boston, (2000).
116. Charitopoulou, M. A., Kalogiannis, K. G., Lappas, A. A., Achilias, D. S. Novel trends in the thermo-chemical recycling of plastics from WEEE containing brominated flame retardants *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 59190–59213 (2021).
117. Miller, W. P., Zelazny, L. W., Martens, D. C. Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids *Geoderma* **37**, 1–13 (1986).
118. Ropuš, I., Ćurković, L., Cajner, H., Rončević, S. Optimization of Alumina Ceramics Corrosion Resistance in Nitric Acid *Materials* **15**, 2579 (2022).
119. Zhang, R.-H., Hong, Q.-M., Yang, J.-M., Zhang, H.-L., Michael Blackburn, G., Zhou, Z.-H. Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate *Inorganica Chim. Acta* **362**, 2643–2649 (2009).
120. Singh, K. D., Jain, S. C., Sakore, T. D., Biswas, A. B. The crystal and molecular structure of zinc lactate trihydrate *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 990–993 (1975).
121. Haynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC press (Taylor & Francis group), Boca Raton (Florida), (2017).
122. Bradfield, E. G. Calcium complexes in the xylem sap of apple shoots *Plant Soil* **44**, 495–499 (1976).
123. Vavrusova, M., Munk, M. B., Skibsted, L. H. Aqueous Solubility of Calcium L-Lactate, Calcium d-Gluconate, and Calcium d-Lactobionate: Importance of Complex Formation for Solubility Increase by Hydroxycarboxylate Mixtures *J. Agric. Food Chem.* **61**, 8207–8214 (2013).
124. Sutton, C. C. R., da Silva, G., Franks, G. V. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts *Chem. – Eur. J.* **21**, 6801–6805 (2015).

125. Diodati, S., Pandolfo, L., Caneschi, A., Gialanella, S., Gross, S. Green and low temperature synthesis of nanocrystalline transition metal ferrites by simple wet chemistry routes *Nano Res.* **7**, 1027–1042 (2014).
126. Alderighi, L., Gans, P., Ienco, A., Peters, D., Sabatini, A., Vacca, A. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species *Coord. Chem. Rev.* **184**, 311–318 (1999).
127. Tabelin, C. B., Park, I., Phengsaart, T., Jeon, S., Villacorte-Tabelin, M., Alonzo, D., Yoo, K., Ito, M., Hiroyoshi, N. Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues *Resour. Conserv. Recycl.* **170**, 105610 (2021).
128. Santillán, J. M. J., Muñetón Arboleda, D., Coral, D. F., Fernández van Raap, M. B., Muraca, D., Schinca, D. C., Scaffardi, L. B. Optical and Magnetic Properties of Fe Nanoparticles Fabricated by Femtosecond Laser Ablation in Organic and Inorganic Solvents *ChemPhysChem* **18**, 1192–1209 (2017).

Appendice

Nella prima parte di questa Appendice vengo riportati gli spettri IR e Raman del solfato di rame pentaidrato e del solfato di rame tribasico, lo spettro Raman dell'ossido di ferro (III) e il diffrattogramma della ferrite di manganese (II) che vengono riportati nella Tesi. Nel caso del solfato di rame pentaidrato e del solfato di rame tribasico si possono osservare in entrambi gli spettri, riportati nelle Figure A1 e A2, nella zona che va da 3000 a 3500 cm^{-1} , gli stretching relativi al gruppo OH mentre a 975-1150 cm^{-1} gli stretching relativi al gruppo solfato SO_4^{2-} . In aggiunta, nello spettro Raman si osservano ulteriori picchi relativi al bending del gruppo solfato intorno a 450 e 600 cm^{-1} .¹⁰⁹

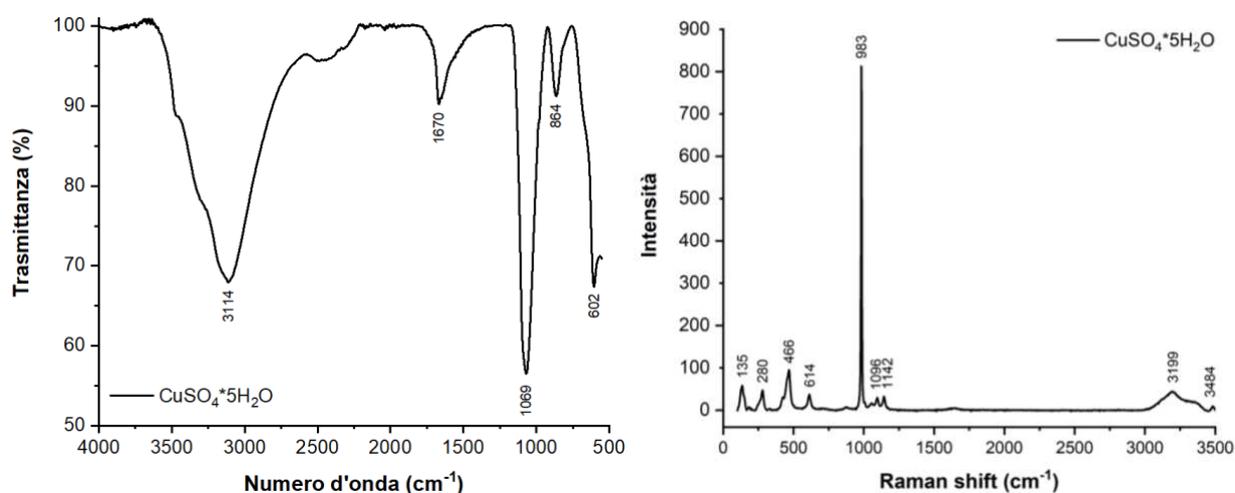


Figura A1. Spettri IR (sinistra) e Raman (destra) del solfato di rame pentaidrato.

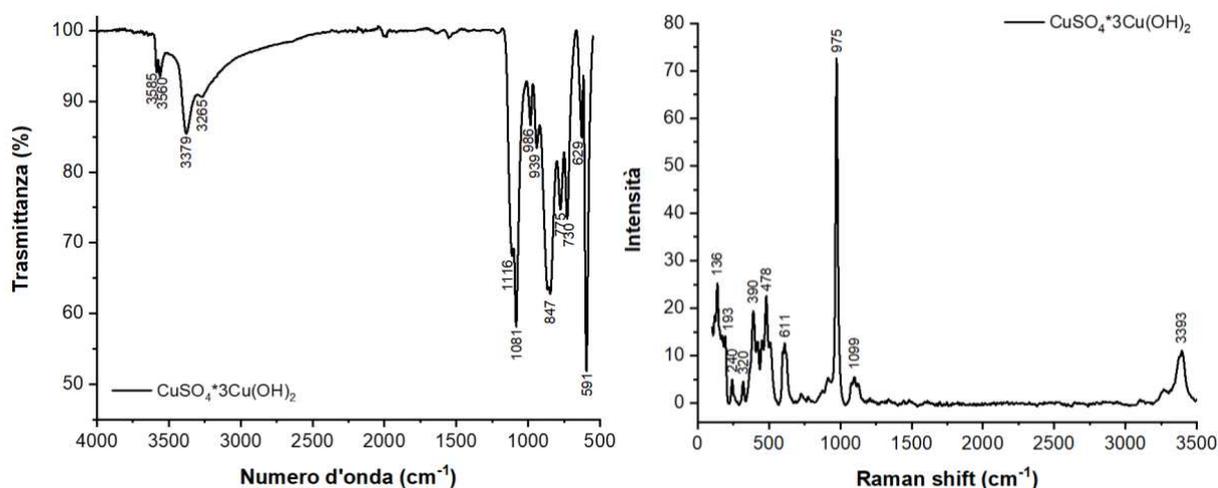


Figura A2. Spettri IR (sinistra) e Raman (destra) del solfato di rame tribasico.

Le assegnazioni dell'ossido di ferro (III), riportato in Figura A3, sono state fatte in accordo con l'articolo di Santillán e confermano la presenza di α -Fe₂O₃.¹²⁸

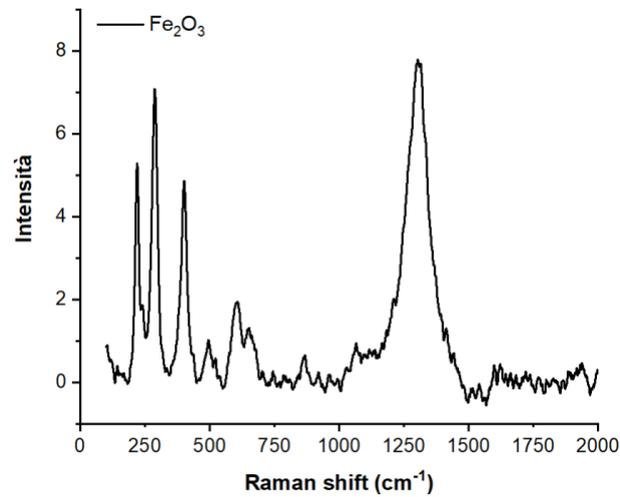


Figura A3. Spettro Raman dell'ossido di ferro (III).

Il diffrattogramma della ferrite di manganese (II), riportato in Figura A4 è confrontato con lo standard PDF 10-0319 (per ulteriori riferimenti si veda paragrafo 6.5 del Capitolo 6).

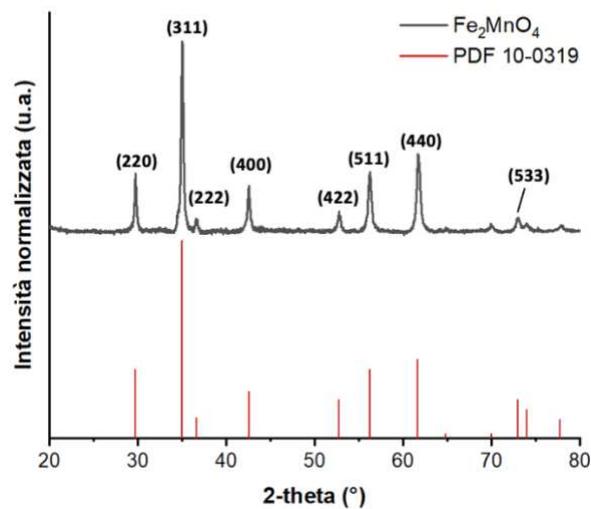


Figura A4. Diffrattogramma delle ferriti di manganese (II).

Qui sotto vengono riportati, in Figura A5, l'equazione di regressione, l'analisi della varianza e i parametri del modello dell'analisi DoE.

Regression Equation

[Cu] = 13,007 - 1,530 Temperatura_40 + 1,530 Temperatura_80 + 3,175 pH_<pK1
 + 7,137 pH_pk1<pH<pK2 - 10,313 pH_>pK2 + 1,204 Cu/L_1:1 - 1,204 Cu/L_1:2
 - 2,899 Temperatura*pH_40 <pK1 + 1,690 Temperatura*pH_40 pk1<pH<pK2
 + 1,209 Temperatura*pH_40 >pK2 + 2,899 Temperatura*pH_80 <pK1
 - 1,690 Temperatura*pH_80 pk1<pH<pK2 - 1,209 Temperatura*pH_80 >pK2
 + 1,158 Temperatura*Cu/L_40 1:1 - 1,158 Temperatura*Cu/L_40 1:2
 - 1,158 Temperatura*Cu/L_80 1:1 + 1,158 Temperatura*Cu/L_80 1:2 + 4,633 pH*Cu/L_<pK1
 1:1 - 4,633 pH*Cu/L_<pK1 1:2 - 2,479 pH*Cu/L_pk1<pH<pK2 1:1 + 2,479 pH*Cu/L_pk1<pH<pK2
 1:2 - 2,154 pH*Cu/L_>pK2 1:1 + 2,154 pH*Cu/L_>pK2 1:2

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	1821,95	202,439	34,87	0,000
Linear	4	1429,97	357,492	61,58	0,000
Temperatura	1	56,16	56,159	9,67	0,008
pH	2	1339,02	669,512	115,33	0,000
Cu/L	1	34,79	34,785	5,99	0,028
2-Way Interactions	5	391,98	78,397	13,51	0,000
Temperatura*pH	2	101,78	50,892	8,77	0,003
Temperatura*Cu/L	1	32,21	32,205	5,55	0,034
pH*Cu/L	2	257,99	128,997	22,22	0,000
Error	14	81,27	5,805		
Total	23	1903,22			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,40936	95,73%	92,98%	87,45%

Figura A5. Equazione di regressione, analisi della varianza e riepilogo del modello ottenute dall'analisi DoE.

Elenco delle figure

Figura 1.1 Prospetto di crescita dell'uso di rame nel periodo 2021-2050. ⁴	3
Figura 1.2. Produzione del rame da miniera per regione dal 1960 al 2022. ⁶	4
Figura 2.1. Settori in cui è impiegato l'uso del rame. ¹⁶	7
Figura 2.2. Raffigurazione dei principali metodi di produzione del rame a partire da minerali. ^{4,6,9}	
Figura 2.3. Raffigurazione della catena di valore complessiva del rame con incluse perdite e riciclo. ¹⁶	13
Figura 2.4. Raffigurazione dei principali passaggi nel processo di recupero del rame. ⁶	13
Figura 3.1. Principali fasi del processo idrometallurgico tradizionale. ³⁹⁻⁴¹	17
Figura 3.2. Raffigurazione dei principali agenti liscivianti utilizzati per il recupero del rame.	20
Figura 3.3. Rappresentazione di alcuni acidi e basi classificati secondo la teoria HSAB. ^{57,58}	25
Figura 3.4. Rappresentazione delle strutture di alcuni acidi carbossilici studiati per la lisciviazione del rame.	26
Figura 3.5. Rappresentazione delle strutture di alcuni amminoacidi studiati per la lisciviazione del rame.	27
Figura 3.6. Raffigurazione del processo di estrazione e stripping. ¹⁵	28
Figura 3.7. Struttura dell'ossima fenolica. ⁷⁹	29
Figura 3.8. Pre-organizzazione dei leganti ossimici fenolici e strutture pseudo-macro cicliche dei loro complessi di Cu (II). ⁷⁹	29
Figura 4.1. Raffigurazione di fattori e delle variabili di un processo. ⁸⁴	34
Figura 4.2. Rappresentazione degli step essenziali nello sviluppo di un disegno sperimentale. ⁸³	35
Figura 4.3. Raffigurazione grafica del disegno fattoriale 2^2 e 2^3 . ⁸⁶	37
Figura 4.4. Rappresentazione di un diagramma di Pareto. ⁸⁷	40
Figura 4.5. Rappresentazione di un grafico degli effetti principali. ⁸⁷	41
Figura 4.6. Rappresentazione di un grafico delle interazioni. ⁸⁷	41
Figura 5.1. Rappresentazione della serie spettrochimica. ⁶⁰	44
Figura 5.2. Strutture degli acidi selezionati.....	46
Figura 5.3. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido succinico 0,1 M.....	46

Figura 5.4. Tabella con le costanti di formazione del complesso succinato di rame e rispettive reazioni (sinistra) e diagramma di speciazione al variare del pH (destra). ^{81,90,91}	47
Figura 5.5. Immagine dei complessi di succinato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, da sinistra verso destra ai seguenti pH: 2,3-3,0-5,1-6,9.....	47
Figura 5.6. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido succinico.	48
Figura 5.7. Spettri IR delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido succinico.	49
Figura 5.8. Spettri Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido succinico.	49
Figura 5.9. Struttura del succinato di rame lungo l'asse b. ⁹⁴	50
Figura 5.10. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido aspartico 0,01 M.	51
Figura 5.11. Tabella con le costanti di formazione del complesso aspartato di rame e rispettive reazioni (sinistra) e diagramma di speciazione al variare del pH (destra). ^{81,97}	52
Figura 5.12. Immagine dei complessi di aspartato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, da sinistra verso destra ai seguenti pH: 2,8-3,1-4,9-7,4-8,9-12,0.	52
Figura 5.13. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido aspartico.	53
Figura 5.14. Spettro IR delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido aspartico.....	54
Figura 5.15. Spettro Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido aspartico.	54
Figura 5.16. Struttura dei complessi di aspartato di rame (CuL e $[CuL_2]^{2-}$) riportate da Rani. In particolare, S indica le molecole di solvente, ovvero acqua. ⁹⁷	55
Figura 5.17. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido malico 0,1 M.....	57
Figura 5.18. In alto tabella con le costanti di formazione del complesso di malato di rame e rispettive reazioni mentre in basso il diagramma di speciazione al variare del pH per il rapporto molare Cu/L = 1:1 (sinistra) e 1:2 (destra). ^{81,103}	58
Figura 5.19. Immagine dei complessi di malato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, il rapporto molare Cu/L = 1:1 con i seguenti pH da sinistra verso destra: 1,8-3,0-5,0-	

7,4-9,0-12,0 (sinistra) e il rapporto molare Cu/L = 1:2 con i seguenti pH da sinistra verso destra: 1,6-3,0-5,0-7,0-9,5-12,0 (destra).....	59
Figura 5.20. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH e del rapporto molare nello studio dell'interazione tra rame e acido malico. In particolare, linee continue per Cu/L = 1:1 e linee tratteggiate per Cu/L = 1:2.....	59
Figura 5.21. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute nello studio di pH a partire da malato di sodio e solfato di rame pentaidrato.	61
Figura 5.22. Spettro IR delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.	62
Figura 5.23. Spettro Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.....	62
Figura 5.24. Struttura del complesso malato di rame riportata nell'articolo di Mancenau. ¹⁰⁸	63
Figura 5.25. Spettro IR delle polveri ottenute a pH 12,0 nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.	64
Figura 5.26. Spettro Raman delle polveri ottenute a pH 12,0 nello studio dell'interazione tra rame e acido malico.....	65
Figura 5.27. Spettro UV-Vis della soluzione rimasta dopo la precipitazione dell'idrossido di rame a pH 12 a partire dalla soluzione di malato di rame.	66
Figura 5.28. Spettri IR (sinistra) e Raman (destra) del solido ottenuto dopo la precipitazione dell'idrossido di rame a pH 12 a partire dalla soluzione di malato di rame.	66
Figura 5.29. Spettro Raman del solfato di rame pentaidrato ottenuto dal trattamento con acido solforico del solido precipitato a pH 12.	67
Figura 5.30. Diagramma logaritmico concentrazione vs pH di una soluzione acquosa di acido lattico 0,1 M.	68
Figura 5.31. Tabella con le costanti di formazione del complesso lattato di rame e rispettive reazioni (sinistra) e diagramma di speciazione al variare del pH (destra). ^{81,110,111}	69
Figura 5.32. Immagine dei complessi di lattato di rame ottenuti a valori di pH crescente. In particolare, da sinistra verso destra ai seguenti pH: 1,7-3,1-5,3-7,0-9,2-12,1.	69
Figura 5.33. Spettro UV-Vis delle soluzioni ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido lattico.	70
Figura 5.34. Spettro Raman delle polveri ottenute al variare del pH nello studio dell'interazione tra rame e acido lattico.	71

Figura 5.35. Struttura del lattato di rame (CuL_2). ¹¹⁴	72
Figura 5.36. Istogramma dei risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame da malachite. 73	
Figura 5.37. Spettri IR di alcuni residui solidi ottenuti dopo l'esperimento di lisciviazione della malachite.....	75
Figura 5.38. Raffigurazione del diagramma dei residui, del diagramma di Pareto, del diagramma degli effetti principali e delle interazioni ottenuti dall'analisi DoE.....	76
Figura 5.39. Spettro IR dei campioni ottenuti per precipitazione a pH 12,5 delle due soluzioni liscivate dalla malachite.	79
Figura 5.40. Immagini del solfato di rame pentaidrato ottenuto nella terza fase del processo di recupero del rame da malachite che era stata precedentemente lisciviata a 80°C, 1h, $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ e con rapporto molare rame/legante rispettivamente di 1:1 (a) e 1:2 (b).	80
Figura 5.41. Spettri IR e Raman del solfato prodotto nella terza fase di recupero del rame da malachite.....	80
Figura 5.42. Istogramma dei risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAl	82
Figura 5.43. Istogramma dei risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAlMnCaZn	84
Figura 6.1. Raffigurazione della tipologia di coordinazione che può avvenire tra un carbossilato e un metallo. (a) anione libero (b) monodentato (c) bidentato chelante (d) bidentato a ponte. ^{89,124}	90
Figura 7.1. Set up recupero rame da malachite.....	98
Figura A1. Spettri IR (sinistra) e Raman (destra) del solfato di rame pentaidrato.	115
Figura A2. Spettri IR (sinistra) e Raman (destra) del solfato di rame tribasico.	115
Figura A3. Spettro Raman dell'ossido di ferro (III).....	116
Figura A4. Diffrattogramma delle ferriti di manganese (II).	116
Figura A5. Equazione di regressione, analisi della varianza e riepilogo del modello ottenute dall'analisi DoE.	117

Elenco delle tabelle

Tabella 5.1. Risultati degli esperimenti di lisciviazione del rame da malachite.....	74
Tabella 5.2. Risultati delle repliche a Cu/L 1:1, 1h e $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ e relativo errore calcolato con la semidispersione massima.	78
Tabella 5.3. Risultati ottenuti dagli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAl.	82
Tabella 5.4. Risultati ottenuti dagli esperimenti di lisciviazione del rame dalla polvere CuFeAlMnCaZn.	84
Tabella 5.5. Risultati ottenuti dal secondo step di recupero a pH 12,5.	86
Tabella 6.1. Relazione tra la variazione dei numeri d'onda tra lo stretching asimmetrico e simmetrico del complesso rispetto all'anione libero con la relativa geometria. ^{89,124}	90
Tabella 6.2. Lunghezze d'onda utilizzate nell'ICP-OES.	91
Tabella 7.1. Reagenti e solventi utilizzati per il recupero e la caratterizzazione.	94
Tabella 7.2. Composizione sperimentale polveri multi-metalliche di partenza.	96
Tabella 7.3. Fattori e livelli considerati nel design del DoE.....	97
Tabella 7.4. Condizioni per il recupero del rame dalle polveri multi-metalliche.....	98

Elenco delle equazioni

Equazione 2.1. Reazioni di ossidazione del ferro, zolfo e rame che avvengono nel processo pirometallurgico. ¹⁵	10
Equazione 3.1. Reazioni di ossidazione e di riduzione della calcocite ad opera di ferro e ossigeno. ¹⁵	19
Equazione 3.2. Reazioni tra rame metallico e acido solforico in presenza di perossido d'idrogeno. ⁵⁰	21
Equazione 3.3. Reazione tra rame metallico e acido nitrico. ⁴⁸	21
Equazione 3.4. Reazioni tra rame metallico e il sistema HCl-CuCl ₂ -NaCl. ⁵¹	21
Equazione 3.5. Equazione di Nernst. ^{21,53}	22
Equazione 3.6. Reazione complessiva tra malachite e ammoniaca. ⁴⁹	23
Equazione 3.7. Relazione tra costante di stabilità ed energia libera di Gibbs. ⁶⁰	25
Equazione 3.8. Reazioni che avvengono nel processo di electrowinning. ¹⁵	30
Equazione 4.1. Modello di regressione lineare. ^{83,84,86}	37
Equazione 4.2. Calcolo dell'effetto di un fattore.	39
Equazione 5.1. Reazioni di deprotonazione dell'acido succinico.....	46
Equazione 5.2. Reazione di complessazione tra Cu ²⁺ e acido succinico.	49
Equazione 5.3. Reazioni di deprotonazione dell'acido L-aspartico.	51
Equazione 5.4. Reazioni di deprotonazione dell'acido DL-malico.	56
Equazione 5.5. Reazioni di deprotonazione dell'acido DL-lattico.....	68
Equazione 5.6. Formula del calcolo della % di rame recuperato.....	73
Equazione 5.7. F-test per il confronto delle varianze.	78
Equazione 5.8. T-test per il confronto di due medie indipendenti con varianza sconosciuta e uguale.....	78
Equazione 5.9. Formula del calcolo della % di metallo recuperato.	81
Equazione 5.10. Equilibri acido-base del solfato di calcio.	85
Equazione 7.1. Formula generale per la descrizione degli equilibri chimici.	100
Equazione 7.2. Definizione della costante di stabilità complessiva.....	100