

Recupero delle terre rare da rifiuti elettronici: analisi brevettuale

Massimo Barbieri – Politecnico di Milano (Technology Transfer Office), Piazza Leonardo da Vinci, 32 – 20133 Milano. e-mail: massimo.barbieri@polimi.it; OrcID: <https://orcid.org/0000-0002-7409-5861>

Introduzione

Le terre rare (REE – *Rare Earth Elements*) sono un gruppo di metalli che comprendono 17 elementi, ovvero ittrio, scandio e 15 lantanidi. Questi elementi sono generalmente suddivisi in due categorie, sulla base della loro configurazione elettronica: terre rare pesanti (europio, gadolinio, terbio, disprosio, olmio, erbio, tallio, itterbio, lutezio e ittrio) e leggere (lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, promezio e samario).

Il cerio è l'elemento più abbondante sulla terra, seguito dal lantanio.

Tra quelli più critici, per quanto riguarda l'approvvigionamento e l'utilizzo industriale, ci sono cinque elementi: **neodimio**, **disprosio** per i magneti permanenti), europio, terbio e **ittrio** (superconduttori e laser).

Il 20% delle terre rare è utilizzato nei catalizzatori (Ce, La), il 21% nei magneti (Sm, Nd, Dy), il 18% nelle leghe, il 12% per la produzione di polveri e il 7% come fosfori.

Attualmente la produzione globale di terre rare è dominata dalla Cina (85%), seguita da Australia (10%), Russia (2%), India (1%), Brasile (1%), Malesia e Vietnam. Tutti gli altri paesi devono importare questi elementi. [1]

Sarebbe, dunque, auspicabile intensificare i metodi e i processi di recupero delle terre rare da prodotti/dispositivi a fine vita, anche in considerazione del significativo aumento della quantità di rifiuti elettronici (RAEE), che raggiungerà i 52,2 milioni di tonnellate nel 2021. [2]

Sebbene gli elementi definiti come terre rare abbiano una configurazione elettronica simile, essi possiedono delle proprietà chimico-fisiche distinte, che li rendono applicabili in molti settori industriali. Tali proprietà derivano dal fatto che gli orbitali elettronici 4f della maggior parte di questi elementi sono parzialmente occupati.

Solo l'1% delle terre rare sono riciclate dai prodotti finali, quali magneti permanenti, lampade a fluorescenza, batterie Ni-MH e catalizzatori.

Tre sono le tipologie di recupero adottate, a partire dai residui di produzione (per esempio durante la fabbricazione dei magneti NdFeB), dai dispositivi derivanti dalla raccolta differenziata urbana (computer, telefoni, ...) o dagli scarichi industriali.

La maggior parte dell'attività di riciclo delle terre rare deriva attualmente dai magneti permanenti, in particolare da quelli presenti nei rifiuti elettronici, utilizzando tecniche idrometallurgiche, pirometallurgiche [3] o mediante estrazione in fase gassosa. [4]

Sono definiti come rifiuti elettronici tutti quei dispositivi (e i loro componenti) che possiedono una spina, un cavo o una batteria e hanno raggiunto il fine vita. Tali residui possono essere classificati come apparecchiature di scambio termico (condizionatori, frigoriferi, stufe e ventilatori elettrici), piccoli (calcolatrici, videocamere, rasoi elettrici, macchine da caffè, ecc.) o grandi dispositivi (lavatrici, lavastoviglie, fotocopiatrici, pannelli fotovoltaici), lampade a fluorescenza, schermi (TV, monitor, portatili o tablet) e dispositivi di comunicazione (telefoni e navigatori).

Le terre rare sono presenti soprattutto in queste ultime due categorie di prodotti (uno smartphone ne contiene meno di un grammo) e possono essere riciclate utilizzando, per esempio, un protocollo di ossidazione – riduzione per il recupero di neodimio, praseodimio e disprosio da magneti permanenti. [5, 6]

L'utilizzo di acidi (quali HCl e H₂SO₄ 4M) porta alla dissoluzione completa dei REE, che possono precipitarsi per aggiunta di acido ossalico come RE₂(C₂O₄)₃ e isolati mediante filtrazione.

Anche l'uso di soluzioni acquose di sali di rame si è dimostrata efficace nella dissoluzione delle terre rare. [7]

Un'alternativa ai classici trattamenti chimico-fisici è il recupero biologico delle terre rare, ottenuto mediante microrganismi autotrofi ed eterotrofi. [cit. 1]

Qual è il trend tecnologico dei metodi per il recupero delle terre rare?

Da una ricerca¹ delle pubblicazioni sulla banca dati Scopus, la tendenza risulta in crescita dal 2014 (Figura 1), con un totale di 312 articoli.

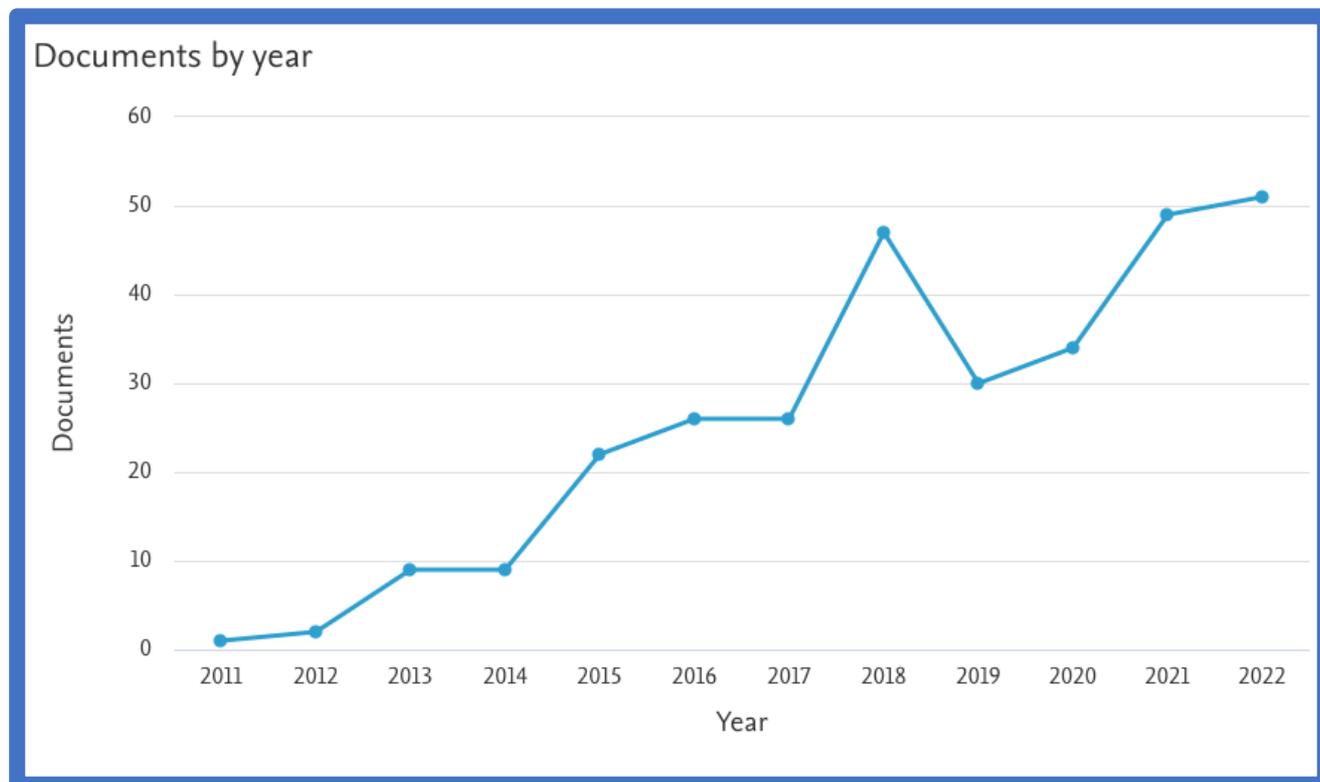


Figura 1 – Numero di pubblicazioni scientifiche per anno (Fonte: Scopus)

Per avere un panorama completo sull'evoluzione tecnologia del settore occorre effettuare una ricerca complementare alle pubblicazioni scientifiche, ossia quella brevettuale. Nel paragrafo successivo è descritta la metodologia utilizzata.

Metodologia

L'analisi brevettuale sui metodi per il recupero delle terre rare dai RAEE è stata effettuata sulle banche dati Orbit Intelligence (<https://www.orbit.com>) utilizzando sia parole chiave sia codici di classificazione IPC e CPC.

Tutti i composti sulle terre rare sono categorizzati nella classificazione C01F 17/00 (e nei sottogruppi da C01F 17/10 a C01F 17/38), come riportato nella Figura 2.

¹ Per reperire gli articoli scientifici è stata utilizzata la seguente stringa di ricerca su Scopus: (((TITLE-ABS-KEY (rare AND earth AND metals)) AND (recovery)) OR (TITLE-ABS-KEY (rare AND earth AND metals AND recovery)) OR (TITLE-ABS-KEY (rare AND earth AND elements AND recovery)) OR (TITLE-ABS-KEY (REE AND recovery))) AND (TITLE-ABS-KEY (e-waste OR "electronic waste" OR "electric and electronic waste" OR WEEE))

<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/00	Compounds of rare earth metals
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/10	• Preparation or treatment, e.g. separation or purification
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/13	•• by using ion exchange resins, e.g. chelate resins
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/17	•• involving a liquid-liquid extraction
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/20	• Compounds containing only rare earth metals as the metal element
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/206	•• oxide or hydroxide being the only anion
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/212	••• Scandium oxides or hydroxides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/218	••• Yttrium oxides or hydroxides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/224	••• Oxides or hydroxides of lanthanides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/229	•••• Lanthanum oxides or hydroxides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/235	•••• Cerium oxides or hydroxides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/241	••• containing two or more rare earth metals, e.g. NdPrO ₃ or LaNdPrO ₃
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/247	•• Carbonates
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/253	•• Halides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/259	••• Oxyhalides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/265	••• Fluorides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/271	••• Chlorides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/276	•• Nitrates
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/282	•• Sulfates
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/288	•• Sulfides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/294	••• Oxyulfides
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/30	• Compounds containing rare earth metals and at least one element other than a rare earth metal, oxygen or hydrogen, e.g. La ₄ S ₃ Br ₆ (C01F 17/247 - C01F 17/294 take precedence)
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/32	•• oxide or hydroxide being the only anion, e.g. NaCeO ₂ or Mg _x Ca _y EuO
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/34	••• Aluminates, e.g. YAlO ₃ or Y _{3-x} Gd _x Al ₅ O ₁₂
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/36	•• halogen being the only anion, e.g. NaYF ₄
<input checked="" type="checkbox"/>	C01F 17/38	•• sulfur being the only anion, e.g. CaLa ₂ S ₄

Figura 2 – Elenco dei codici di classificazione C01F 17/00 e seguenti (Fonte: Espacenet)

Effettuare la ricerca utilizzando solo la classificazione C01F 17/00 è comunque limitativo. Occorre ampliarla implementando i codici elencati nella Tabella 1 e reperiti dopo aver analizzato i risultati della prima striga di ricerca (v. Tabella 2).

Codice di classificazione	Definizione
C22B 59/00	Obtaining rare earth (IPC/CPC)
H01F 1/053+	Alloys containing rare earth metals (IPC/CPC)
H01F 1/15325	Amorphous metallic alloys containing rare earth (CPC)
Y02P10/20	Recycling (CPC)
Y02W30/50	Reuse, recycling, or recovery technologies (CPC)
Y02W30/82	Recycling of waste of electrical or electronic equipment [WEEE] (CPC)
B09B2101/15	Electronic waste (CPC)

Tabella 1 – Elenco dei codici di classificazione utilizzati

Lo schema di indicizzazione utilizzato per classificare le varie tipologie di rifiuti elettronici è riportato in Figura 3.

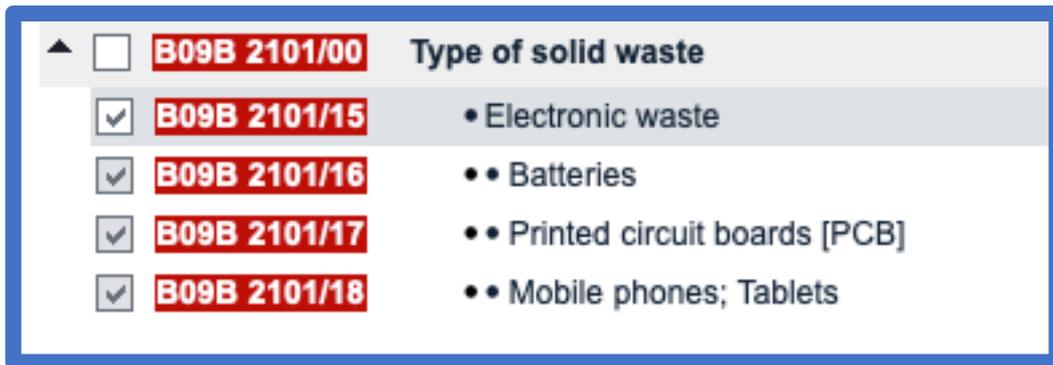


Figura 3 – Schema di indicizzazione delle tipologie di rifiuti elettronici

I principali concetti da combinare nella ricerca brevettuale sono esemplificati in Figura 4.

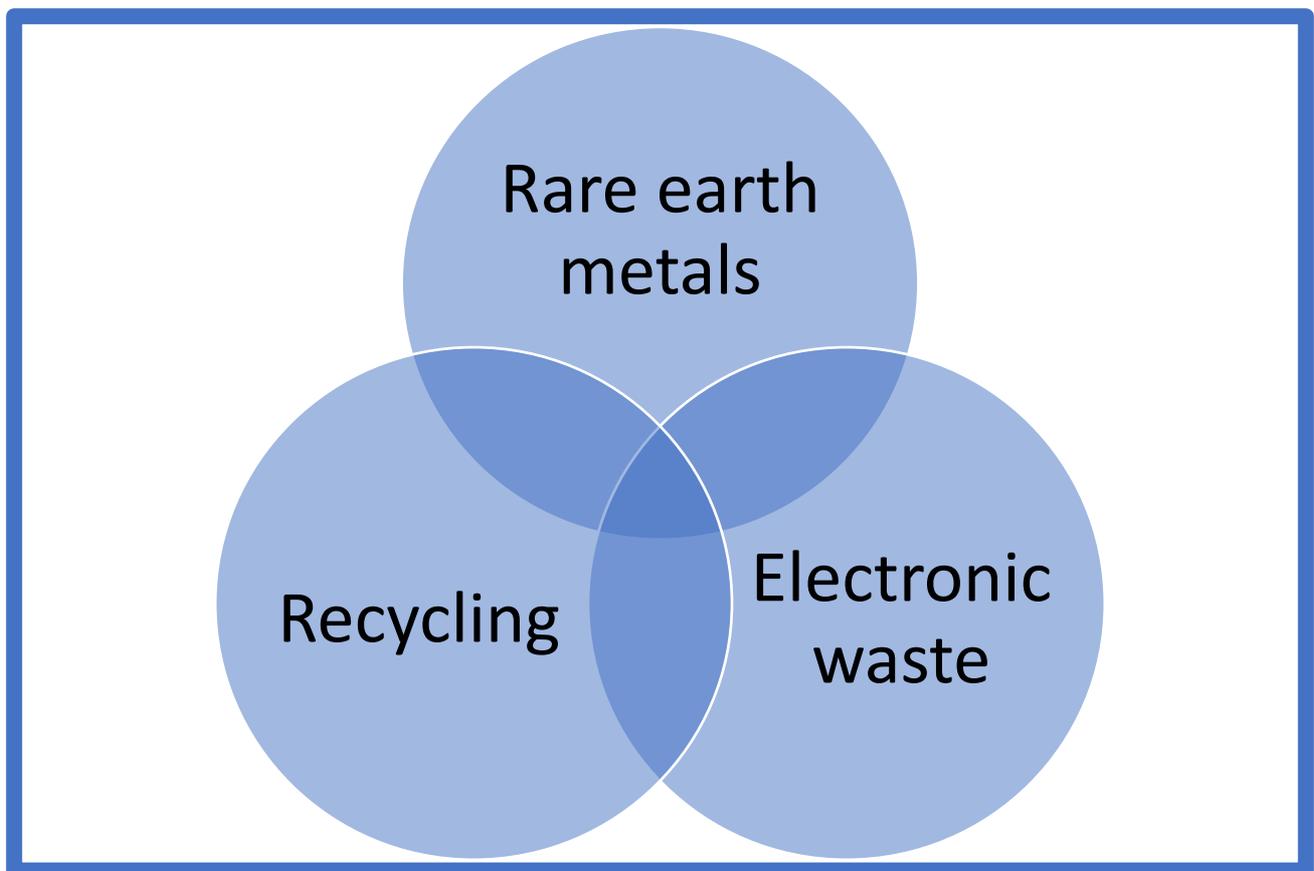


Figura 4 -

Risultati

Le stringhe di ricerca utilizzate per il reperimento dei dati brevettuali sono riassunte nella Tabella 2.

Stringa n. #	Risultati n. #	Stringa di ricerca
1	124301	(Y02P-010/20 OR Y02W-030/50 OR Y02W-030/82)/CPC
2	3308	((WEEE OR "E_WASTE" OR "WASTE ELECTRICAL ELECTRONIC EQUIPMENT" OR "ELECTRONIC WASTE")/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM OR (B09B-2101/15 OR B09B-2101/16 OR B09B-2101/17 OR B09B-2101/18)/CPC)

3	396213	((RARE 1D EARTH)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM OR (C01F-017+ OR C22B-059/00 OR H01F-001/53+ OR H01F-01/15325)/IPC/CPC)
4	32	1 AND 2 AND 3
5	158	((RARE 1D EARTH))/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM AND (Y02W-030/82)/CPC
6	7	((RECOVER+ OR RECYCL+ OR RECUPERAT+)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM AND ((RARE 1D EARTH))/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM) AND (B09B-2101/15 OR B09B-2101/16 OR B09B-2101/17 OR B09B-2101/18)/CPC
7	187	4 OR 5 OR 6

Tabella 2 – Elenco delle stringhe di ricerca utilizzate sulla banca dati Orbit

La ricerca brevettuale ha fornito un totale di 187 risultati (31,6% è la percentuale di brevetti concessi); solo 84 sono i brevetti attivi (59 concessi).

Il numero di depositi di domande di brevetto per anno è in decrescita dal 2018 (v. Grafico 1).

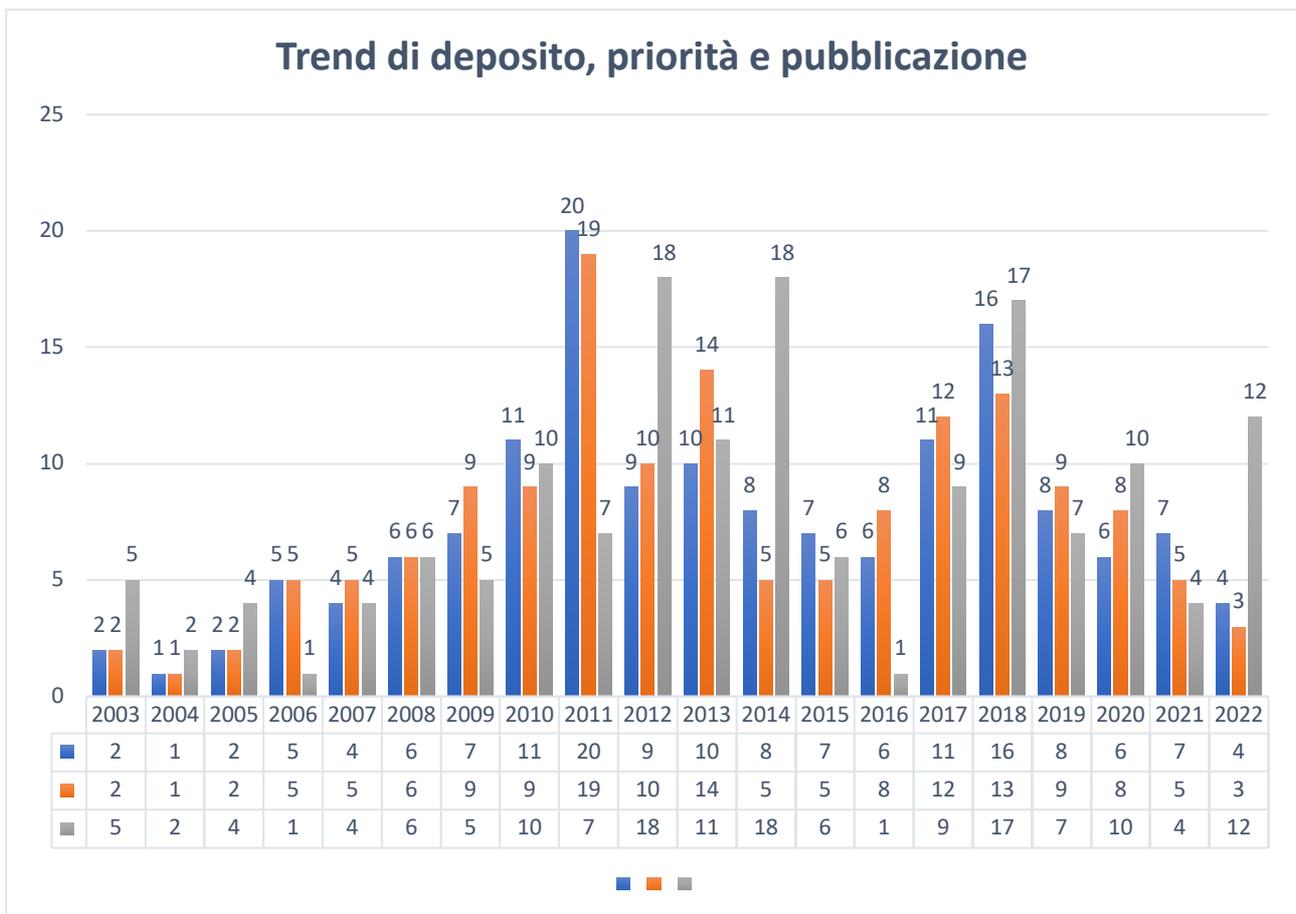


Grafico 1 – Trend di deposito, priorità e pubblicazione delle domande di brevetto (Elaborazione dati Orbit)

Il Giappone è il paese dove sono depositate più domande di brevetto (Grafico 2), seguito da Cina e Stati Uniti.

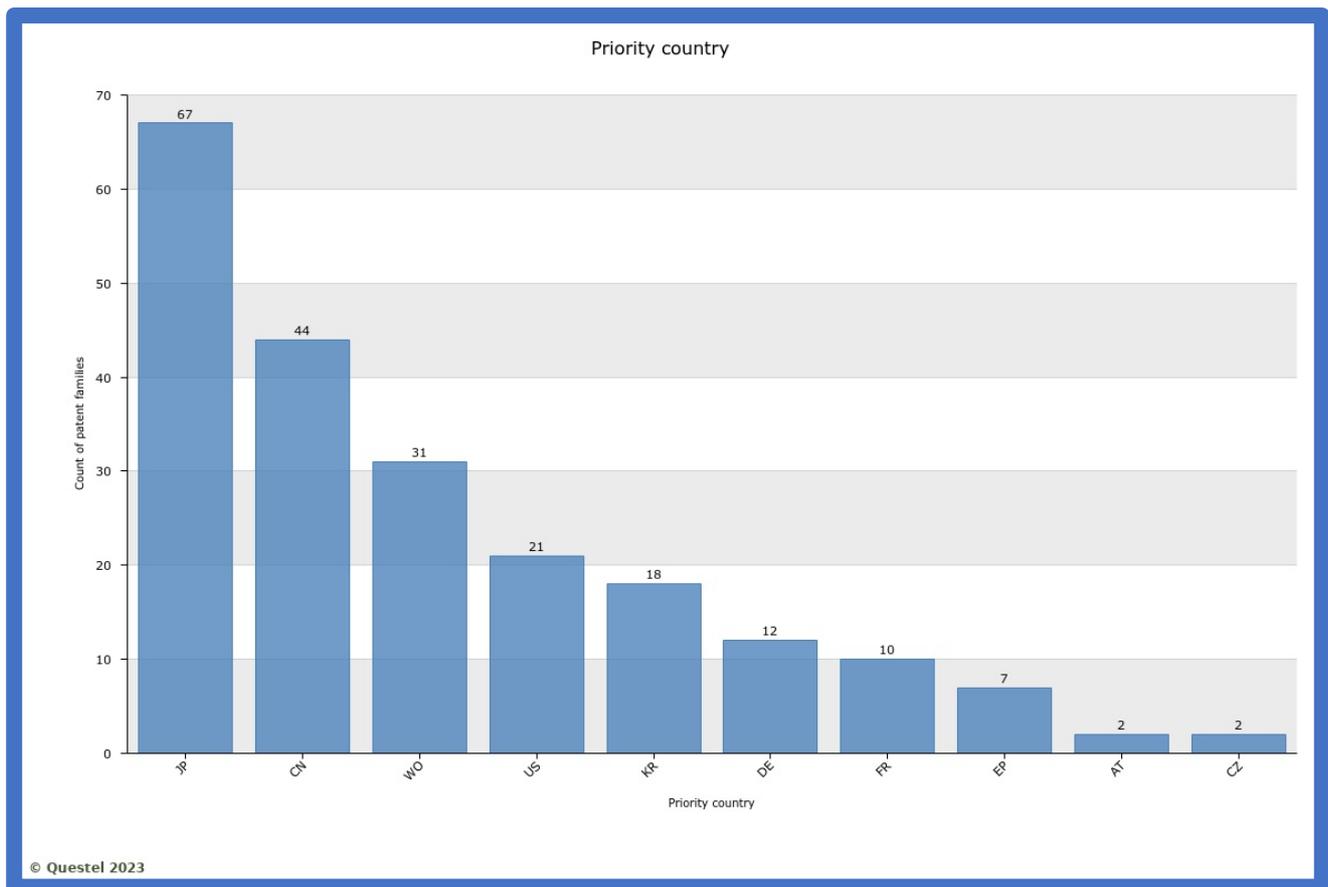


Grafico 2 – Elenco dei paesi per numero di domande di priorità (Elaborazione dati Orbit)

Considerazioni finali

La Cina è attualmente il paese più importante per quanto riguarda l'estrazione e l'esportazione di terre rare. Altre nazioni, quali Giappone e Stati Uniti, [1] devono trovare vie alternative di approvvigionamento per non dipendere totalmente dalla Cina e una soluzione è il recupero di questi elementi dai rifiuti elettronici. Giappone è, in effetti, il primo paese per numero di brevetti in questo settore (v. Grafico 1).

Bibliografia

- [1] X. Du, T.E. Graedel, *Uncovering the end uses of the rare earth elements*, Science of the Total Environment (2013), 461 – 462, 781 - 784 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.099>
- [2] S. Dev et al., *Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review*, Chemical Engineering Journal (2020), 397, 124596 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124596>
- [3] N. Swain, S. Mishra, *A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary sources*, Journal of Cleaner Production (2019), 220, 884 – 898 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.094>
- [4] S.M. Jowit et al., *Recycling of the rare earth elements*, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry (2018), 13:1-7 <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- [5] D. Rodríguez-Padrón et al., *Recycling electronic waste: Prospects in green catalysts design*, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry (2020), 25:100357 <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100357>
- [6] V. Sahajwalla, R. Hossain, *The science of microrecycling: a review of selective synthesis of materials from electronic waste*, Materials Today Sustainability (2020), 9, 100040 <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100040>

[7] J.J.M. Nelson, E.J. Schelter, *Sustainable Inorganic Chemistry: Metal Separations for Recycling*, *Inorganic Chemistry* (2019), 58, 987 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01871>