

Chimica & Brevetti

RECUPERO DELLE TERRE RARE DA RIFIUTI ELETTRONICI: ANALISI BREVETTUALE

Massimo Barbieri

Politecnico di Milano (Technology Transfer Office)

massimo.barbieri@polimi.it

OrcID: <https://orcid.org/0000-0002-7409-5861>

I dispositivi elettronici a fine vita, generalmente smaltiti in discarica, contengono preziosi elementi, denominati terre rare, applicabili in molti settori industriali. Solo l'1% delle terre rare sono riciclate dai summenzionati residui. Questo studio si propone di verificare il trend tecnologico, attraverso l'analisi brevettuale, dei metodi per il recupero delle terre rare dalle apparecchiature elettroniche a fine vita. La ricerca dei



metodi brevettati è stata effettuata sulla banca dati Orbit Intelligence, utilizzando una combinazione di parole chiave e di codici di classificazione (IPC e CPC). Il numero di depositi di domande di brevetto ha avuto un incremento a partire dal 2010. Il Giappone è il Paese con il maggior numero di brevetti, seguito da USA, Cina, Europa e Corea del Sud.

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 (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, promezio e samario). Il cerio è l'elemento più abbondante sulla terra, seguito dal lantano. 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].

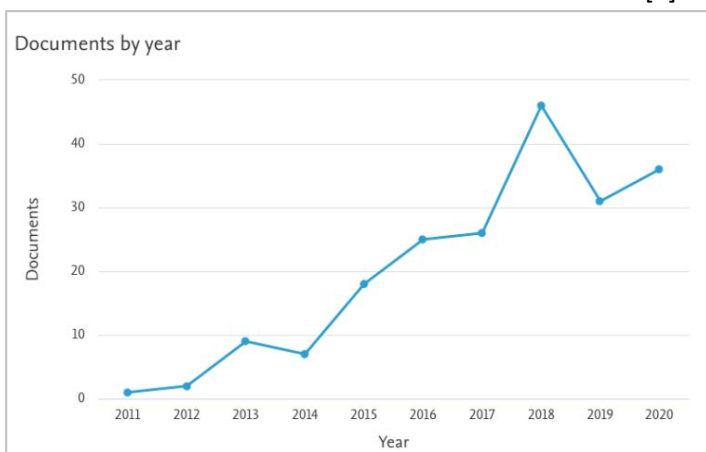


Fig. 1 - Numero di pubblicazioni scientifiche per anno (Fonte: Scopus)

Un'alternativa ai classici trattamenti chimico-fisici è il recupero biologico delle terre rare, ottenuto mediante microrganismi autotrofi ed eterotrofi [1]. Qual è il trend tecnologico dei metodi per il recupero delle terre rare? Da una ricerca^a delle pubblicazioni sulla banca dati Scopus, il trend risulta in crescita dal 2014 (Fig. 1), con un totale di 201 articoli.

Per avere un panorama completo sull'evoluzione tecnologica 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 sulla banca dati Orbit Intelligence (<https://www.orbit.com>), utilizzando sia parole chiave sia codici di classificazione IPC e CPC.

^aPer 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))

Tutti i composti sulle terre rare sono categorizzati nella classificazione C01F 17/00 (e nei sottogruppi da C01F 17/10 a C01F 17/038), come riportato nella Fig. 2.

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

Fig. 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 Tab. 1 e reperiti dopo aver analizzato i risultati della prima stringa di ricerca (v. Tab. 2).

Combinare i primi due codici: 3.480 risultati

Tab.1 - Elenco dei codici di classificazione utilizzati

Codice di classificazione	Definizione
Y02P 10/20	Recycling
C22B 59/00	Obtaining rare earth
H01F 1/053	Alloys containing rare earth metals
H01F 1/15325	Amorphous metallic alloys containing rare earth
C12R 1/00	Processes using microorganisms
C12N 1/00	Microorganisms

Y02W30/50
Y02W30/82

Risultati

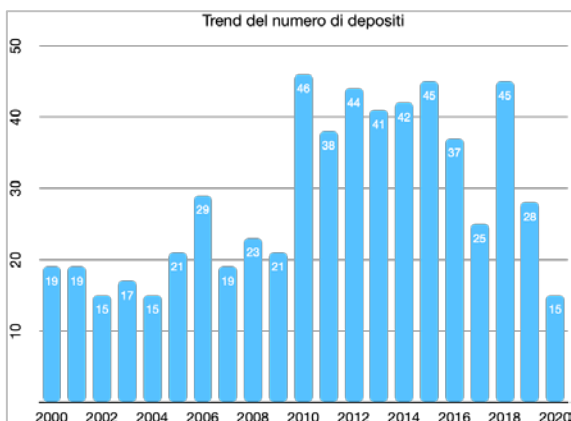
Le stringhe di ricerca utilizzate per il reperimento dei dati brevettuali sono riassunte nella Tab. 2.

Tab. 2 - Elenco delle stringhe di ricerca utilizzate sulla banca dati Orbit

N°	DI	DESCRIZIONE
1	7.064	(RARE EARTH AND RECOVER+)/TI/AB/CLMS
2	5.880	(RECOVER+ OR RECYCL+ OR RECUPERAT+)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES AND (C01F-017+ OR C22B-059/00 OR H01F-001/053+ OR H01F-001/15325 OR Y02P-10/20)/IPC/CPC
3	716	((RECOVER+ OR RECYCL+ OR RECUPERAT+)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES AND (WEEE OR "E_WASTE" OR PHONE? OR TABLET? OR COMPUTER OR "WASTE ELECTRICAL ELECTRONIC EQUIPMENT" OR HARD_DISK_DRIVE OR "ELECTRONIC WASTE")/TI/AB/DESC/ODES/CLMS) AND (C01F-017+ OR C22B-059/00 OR H01F-001/053+ OR H01F-001/15325 OR Y02P-10/20)/IPC/CPC
4	13	((RECOVER+ OR RECYCL+ OR RECUPERAT+)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES AND (WEEE OR "E_WASTE" OR PHONE? OR TABLET? OR COMPUTER OR "WASTE ELECTRICAL ELECTRONIC EQUIPMENT" OR HARD_DISK_DRIVE OR "ELECTRONIC WASTE")/TI/AB/CLMS/DESC/ODES) AND ((C01F-017+ OR C22B-059/00 OR H01F-001/053+ OR H01F-001/15325 OR Y02P-10/20) AND (C12R+ OR C12N+))/IPC/CPC

941 risultati

Chimica & Brevetti



La ricerca brevettuale ha fornito un totale di 716 risultati, di cui 13 riferibili a metodi biologici (v. stringa di ricerca n. 4). Il 47,6% delle domande di brevetto risultano concesse. Il numero di depositi di domande di brevetto per anno è costante (Fig. 2), a partire dal 2010 fino al 2018 (i dati 2019-2020 sono preliminari).

Fig. 2 - Trend di deposito delle domande di brevetto (Elaborazione dati Orbit)

Il Giappone è il Paese dove sono depositate più domande di brevetto (Fig. 3), anche se è in Cina dove si registra il maggior numero di estensioni (Fig. 4).

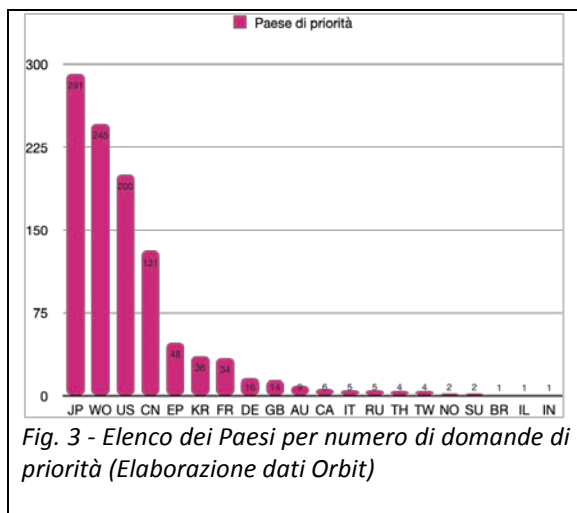


Fig. 3 - Elenco dei Paesi per numero di domande di priorità (Elaborazione dati Orbit)

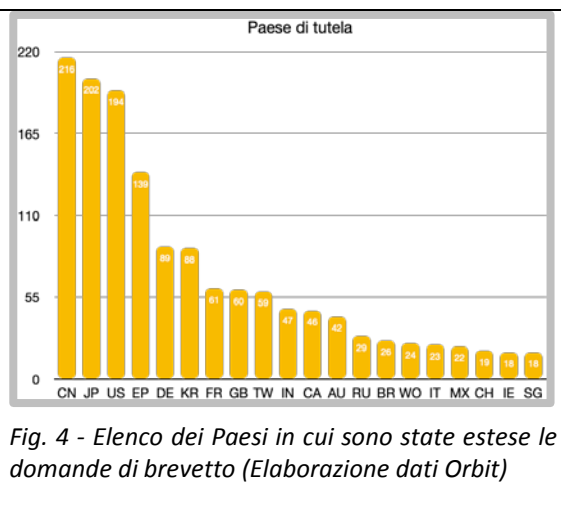
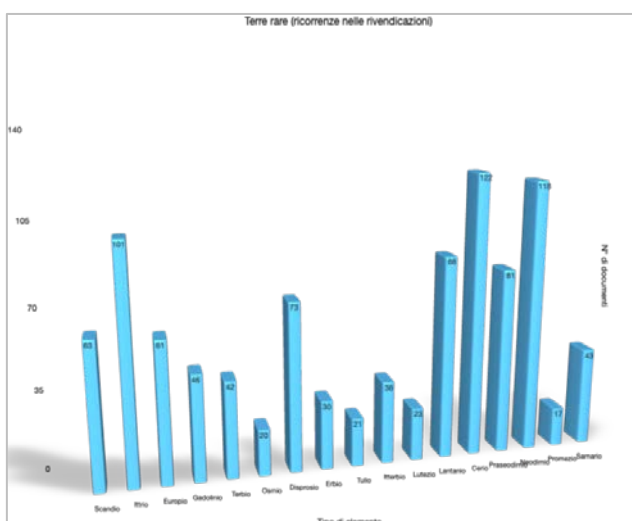


Fig. 4 - Elenco dei Paesi in cui sono state estese le domande di brevetto (Elaborazione dati Orbit)

Cerio, neodimio e ittrio sono gli elementi che ricorrono maggiormente nelle rivendicazioni delle domande di brevetto^b (Fig. 5).



Numero di brevetti

Fig. 5 - Numero di documenti per tipologia di elemento chimico rivendicato (elaborazione dati Orbit)

^bL'analisi è stata effettuata inserendo i nomi dei vari elementi chimici nei campi "rivendicazioni" e "rivendicazioni indipendenti" della stringa di ricerca n. 3.

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 e USA sono, in effetti, i primi due Paesi per numero di brevetti in questo settore (v. Fig. 3) Sorprendentemente la Francia si colloca al

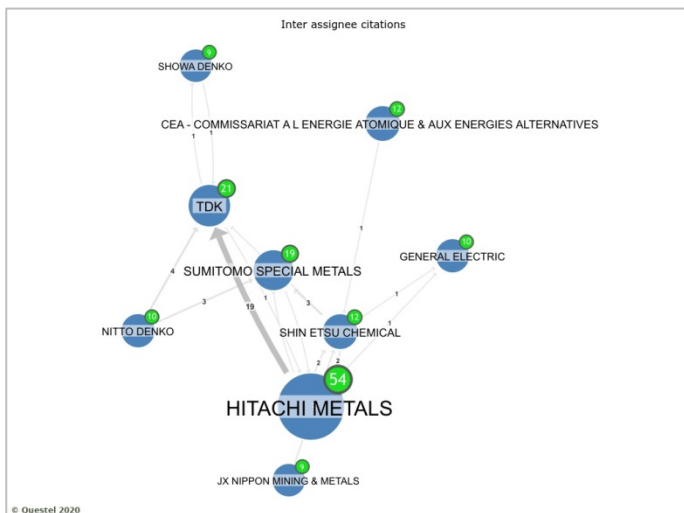


Fig. 6 - Elenco delle citazioni brevettuali tra i top player

primo posto tra gli Stati dell'Unione Europea. Tra i primi dieci *top player* si collocano aziende giapponesi e il CEA francese. È interessante osservare come sono correlate le citazioni brevettuali tra i principali titolari (v. Fig. 6).

Gli elementi chimici più ricorrenti nelle rivendicazioni brevettuali sono, nell'ordine: cerio, neodimio, ittrio, lantanio, praseodimio e disprosio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] X. Du, T.E. Graedel, *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., *Chemical Engineering Journal*, 2020, **397**, 124596, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124596>
- [3] N. Swain, S. Mishra, *Journal of Cleaner Production*, 2019, **220**, 884, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.094>
- [4] S.M. Jowit et al., *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, **13**, 1, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- [5] D. Rodríguez-Padrón et al., *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, **25**, 100357, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100357>
- [6] V. Sahajwalla, R. Hossain, *Materials Today Sustainability*, 2020, **9**, 100040, <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100040>
- [7] J.J.M. Nelson, E.J. Schelter, *Inorganic Chemistry*, 2019, **58**, 987, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01871>