

Come ricercare i brevetti sul recupero delle terre rare da rifiuti elettronici

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 (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, promezio e samario).

Cinque sono gli elementi più critici, per quanto riguarda l'approvvigionamento e l'utilizzo industriale, e precisamente: **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 essere precipitati 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, in cui si evidenzia un picco nel 2018 (v. Figura 1), con un totale di 312 articoli.

Documents by year

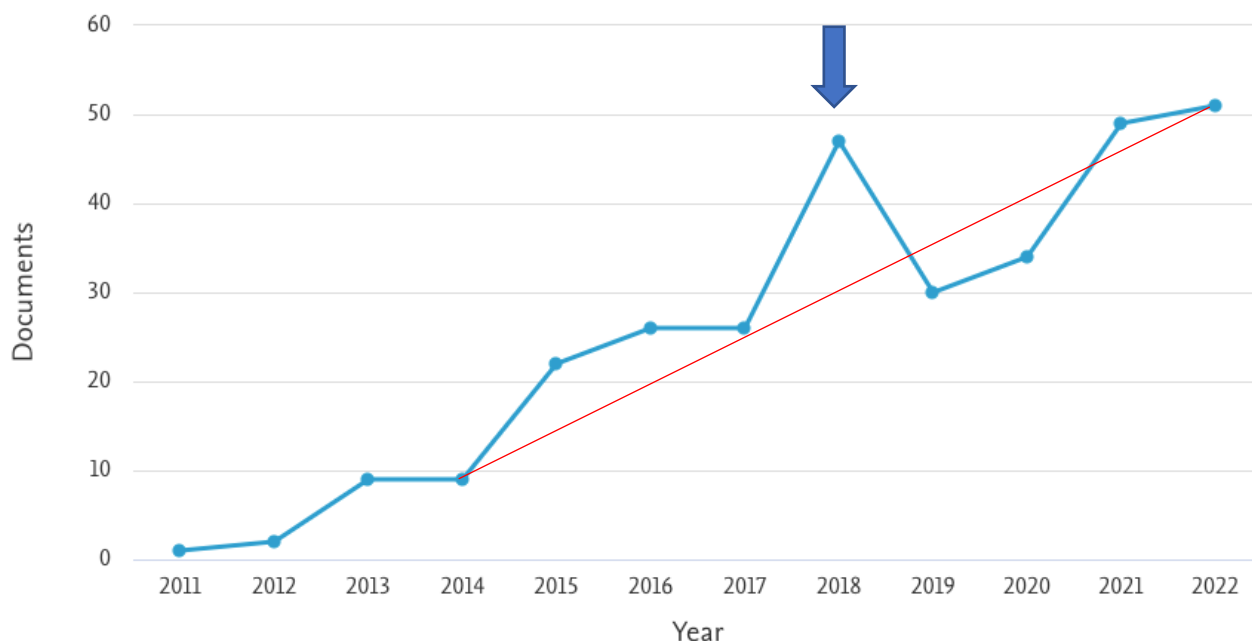


Figura 1 – Numero di pubblicazioni scientifiche suddivise per anno (Fonte: Scopus; consultazione in data 22 febbraio 2023)

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 per pianificare una ricerca dell'informazione brevettuale.

Metodologia

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

La preparazione e il trattamento (separazione purificazione) delle terre rare sono classificate nel gruppo principale [C01F 17/00](#) e nei sottogruppi fino a C01F 17/38. La versione 1 dello schema IPC non comprendeva sottogruppi, che sono stati introdotti nella versione 2020.01. Non ci sono differenze nei titoli dei codici IPC e CPC, se non nel numero di documenti categorizzati nei due schemi di classificazione.

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))

Effettuare la ricerca utilizzando solo la classificazione C01F 17/00 e/o i nomi dei composti potrebbe essere una procedura limitativa.

Occorre verificare che non ci siano altri codici rilevanti, che possano rendere la ricerca di *prior art* più completa. Utilizzando Espacenet come banca dati di riferimento e alcune semplici stringhe di ricerca (v. Tabella 1), sono stati ricavati e poi utilizzati nella successiva ricerca su Orbit una serie di codici di classificazione elencati nella Tabella 2.

Stringa n. #	Risultati n. #	Stringa di ricerca
1	141	ctxt = "rare earth" AND (ftxt = "recover*" OR ftxt = "recuperar*" OR ftxt = "recycl*" OR ftxt = "extract*") AND (ftxt any "WEEE" OR ftxt any "smartphone")
2	6	(ftxt = "recover*" OR ftxt = "recuperar*" OR ftxt = "recycl*" OR ftxt = "extract*") AND (ftxt any "WEEE" OR ftxt any "smartphone") AND cl any "C01F17"

Tabella 1- Elenco delle stringhe di ricerca utilizzate su Espacenet per reperire altri codici di classificazione

Codice di classificazione	Definizione
C22B 59/00	Obtaining rare earth metals (IPC/CPC)
H01F 1/053+	Alloys containing rare earth metals (IPC/CPC)
H01F 1/15325	Amorphous metallic alloys containing rare earth (CPC)
Y02P 10/20	Recycling (CPC)
Y02W 30/50	Reuse, recycling, or recovery technologies (CPC)
Y02W 30/82	Recycling of waste of electrical or electronic equipment [WEEE] (CPC)
B09B 2101/15	Electronic waste (CPC)
B09B 2101/15	Electronic waste (IPC)

Tabella 2 – Elenco dei codici di classificazione (IPC/CPC) risultanti dalla ricerca su Espacenet

Anche il codice IPC C22B 59/00 è presente sin dalla versione 1 IPC; ciò che cambia è il titolo (nella versione 1 è “METALS OF THE RARE EARTHS”, mentre nella versione 2 e in quelle successive è rinominato in “OBTAINING RARE EARTH METALS”).

Gli schemi di indicizzazione IPC/CPC (B09B 2101/15) utilizzati per classificare le varie tipologie di rifiuti elettronici sono piuttosto recenti [IPC: 2022.01] e comprendono tre sottogruppi: B09B 2101/16 (batterie), B09B 2101/17 (circuiti stampati) e B09B 2101/18 (smartphone e tablet).

Sebbene il numero di documenti presenti in questi due schemi sia differente (v. Grafico 1), questo fattore non ha influito sul risultato finale della ricerca.

Il codice IPC H01F 1/053 è stato sottoposto a una revisione a partire dalla versione 5 dello schema IPC [nella precedente (1985.01) il codice di riferimento era H01F 1/04 - e definito genericamente come “metalli o leghe magnetiche”).

Utilizzando il suddetto codice su Espacenet non si ottengono risultati significativi (v. Tabella 3)

Stringa n. #	Risultati n. #	Stringa di ricerca
1	0	(ftxt = "recover*" OR ftxt = "recuperar*" OR ftxt = "recycl*" OR ftxt = "extract*") AND cctx any "rare earth" AND ipc any "H01F1/04" AND (ftxt any "smartphone" OR ftxt any "tablet" OR ftxt any "laptop")

2	6	(ftxt = "recover*" OR ftxt = "recuperar*" OR ftxt = "recycl*" OR ftxt = "extract*") AND ftxt any "rare earth" AND ipc any "H01F1/04" AND (ftxt any "mobile phone" OR ftxt any "tablet")
----------	----------	---

Tabella 3 – Stringhe di ricerca utilizzate su Espacenet per reperire i codici di classificazione

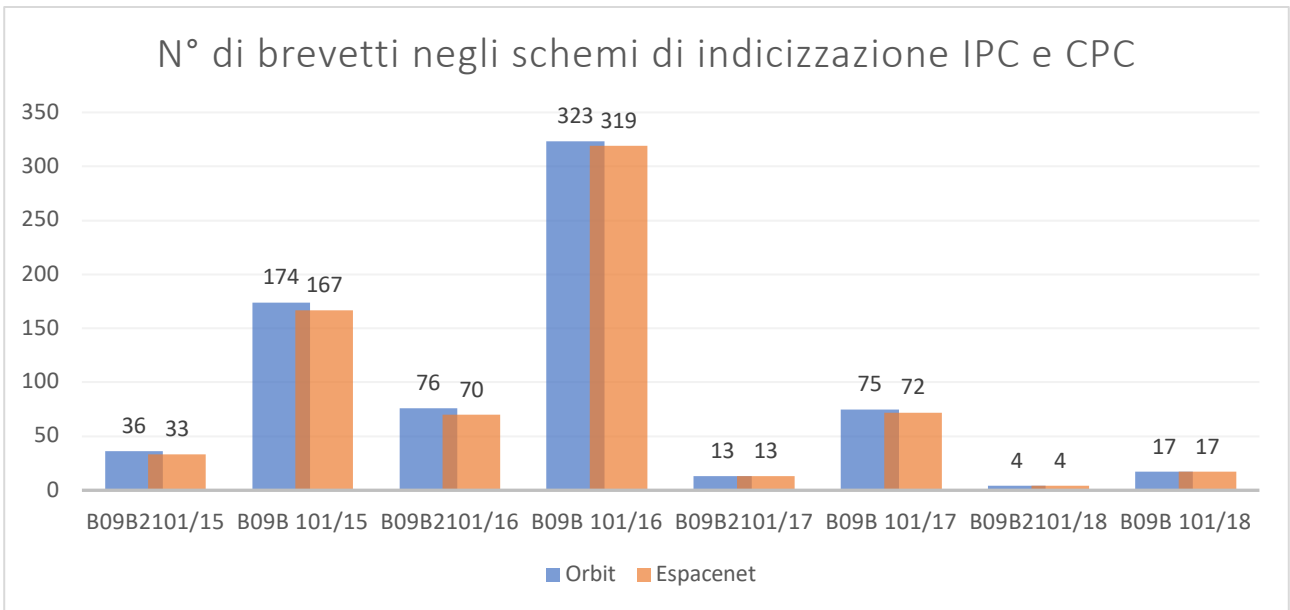


Grafico 1 – N° di documenti brevettuali negli schemi di indicizzazione B09B 20101/15 - 18

I principali concetti da combinare nella ricerca brevettuale sono illustrati in Figura 3.

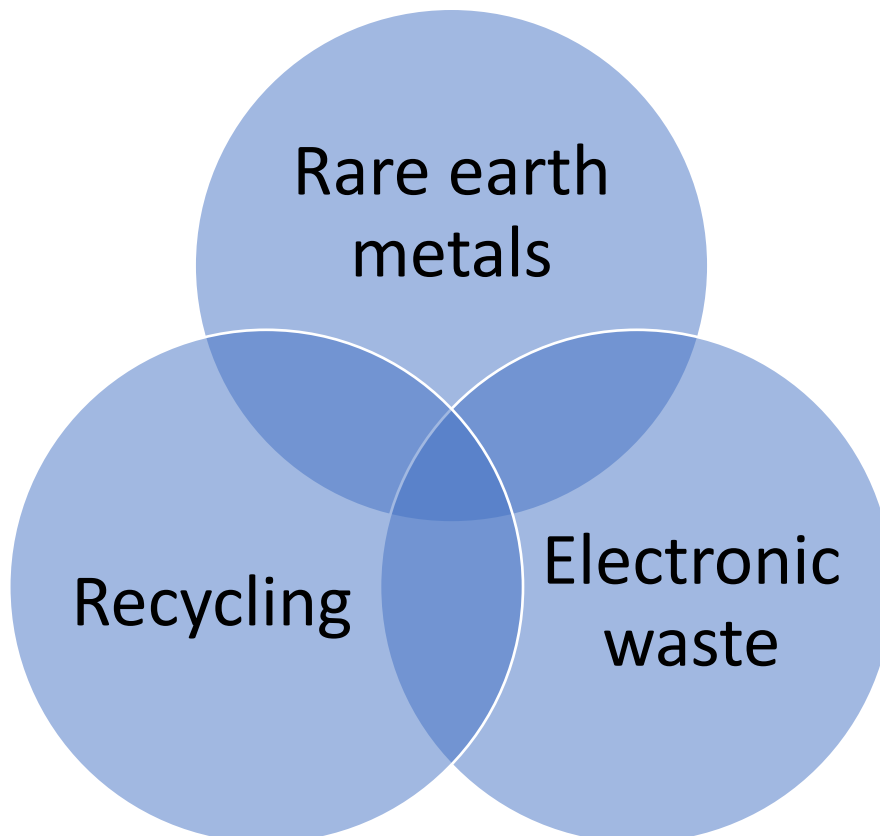


Figura 3 – Concetti da combinare nelle ricerche di prior art

Risultati

Le stringhe di ricerca utilizzate per il reperimento dei dati brevettuali sono riassunte nella Tabella 4.

Stringa n. #	Risultati n. #	Stringa di ricerca
1	124764	(Y02P-010/20 OR Y02W-030/50 OR Y02W-030/82)/CPC
2	4164179	((WEEE OR "E_WASTE" OR "WASTE ELECTRICAL ELECTRONIC EQUIPMENT" OR "ELECTRONIC WASTE" OR TABLET OR LAPTOP OR "MOBILE PHONE" OR SMARTPHONE OR "MOBILE DEVICE" OR TELEPHONE OR "ELECTRONIC DEVICE")/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM OR (B09B-2101/15 OR B09B-2101/16 OR B09B-2101/17 OR B09B-2101/18)/CPC)
3	396385	((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	116	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	265	4 OR 5 OR 6
8	4164179	((WEEE OR "E_WASTE" OR "WASTE ELECTRICAL ELECTRONIC EQUIPMENT" OR "ELECTRONIC WASTE" OR TABLET OR LAPTOP OR "MOBILE PHONE" OR SMARTPHONE OR "MOBILE DEVICE" OR TELEPHONE OR "ELECTRONIC DEVICE")/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ICLM OR (B09B-2101/15 OR B09B-2101/16 OR B09B-2101/17 OR B09B-2101/18)/CPC) OR (B01B-101/15 OR B01B-101/16 OR B01B-101/17 OR B01B-101/18)/IPC
9	7	((RECOVER+ OR RECYCL+ OR RECUPERAT+ OR EXTRACT+)/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 OR (B01B-101/15 OR B01B-101/16 OR B01B-101/17 OR B01B-101/18)/IPC)

Tabella 4 – Elenco delle stringhe di ricerca utilizzate sulla banca dati Orbit

La ricerca brevettuale ha fornito un totale di 265 risultati (35,8% è la percentuale di brevetti concessi); solo 134 sono i brevetti attivi (95 concessi).

Il numero di depositi di domande di brevetto per anno è in decrescita dal 2018 (v. Grafico 2).

Trend di deposito, priorità e pubblicazione

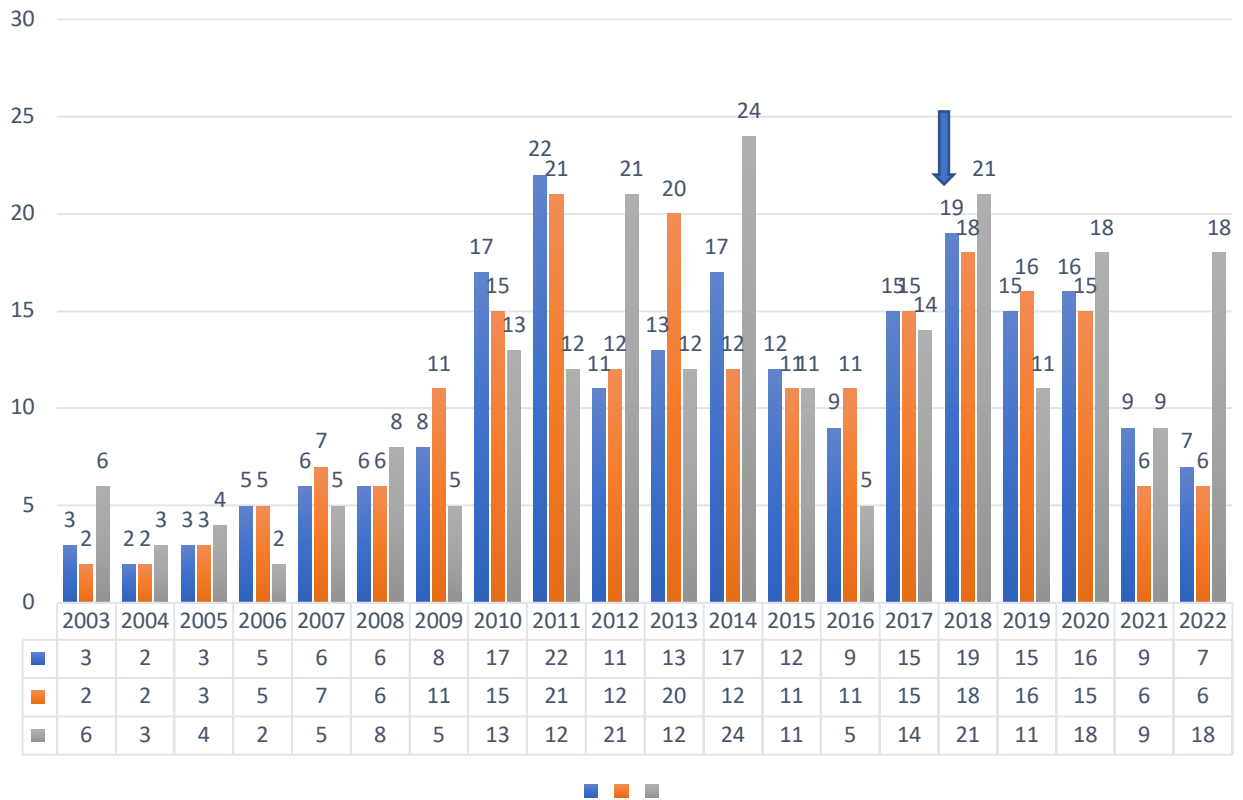
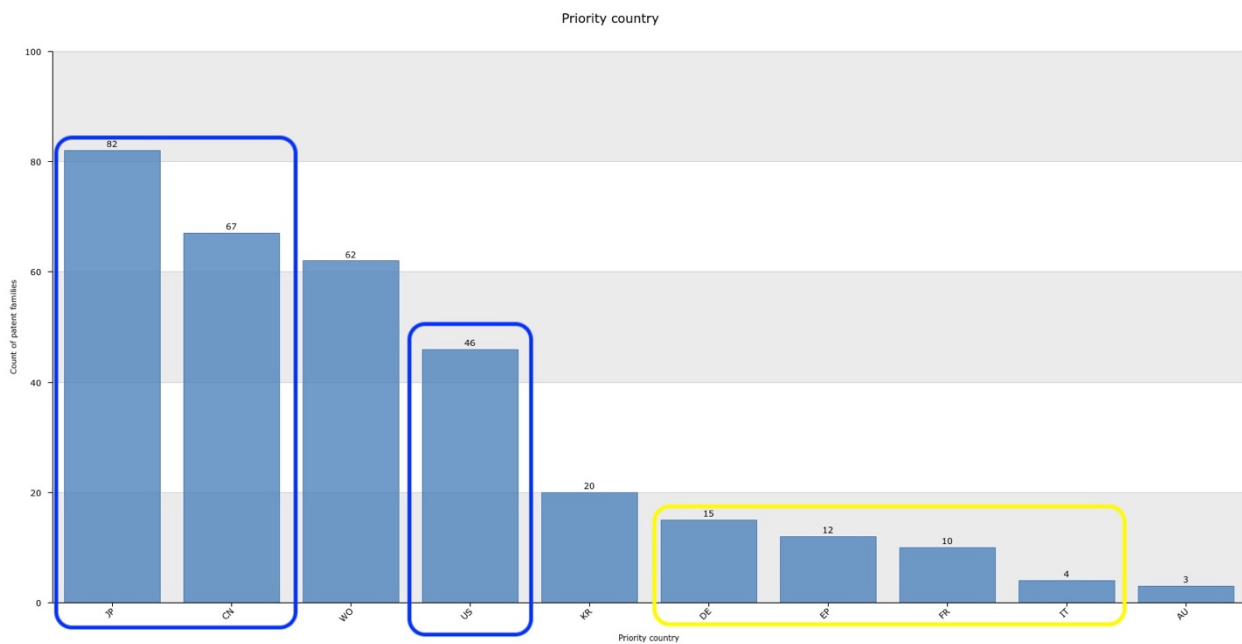


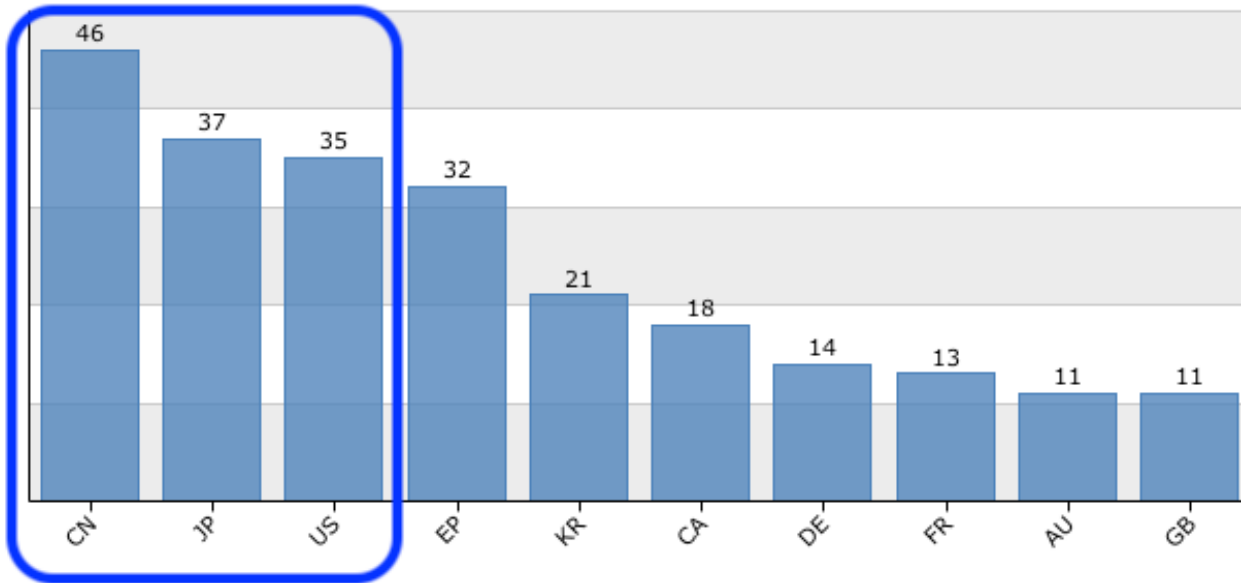
Grafico 2 – Trend di deposito, priorità e pubblicazione delle domande di brevetto (Elaborazione dati Orbit)

Il Giappone è il paese con il maggior numero di depositi di domande di brevetto di priorità (Grafico 3), seguito da Cina e Stati Uniti. Per quanto riguarda le pubblicazioni, la Cina risulta il primo paese per numero di brevetti (v. Grafico 4)



© Questel 2023

Grafico 3 – Elenco dei paesi per numero di domande di priorità (Elaborazione dati Orbit)



Top 10 markets

Grafico 4 – Primi 10 paesi per numero di brevetti pubblicati

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. Il Giappone è, in effetti, il primo paese per numero di brevetti in questo settore (v. Grafico 3). La tendenza di deposito delle domande di brevetto è, tuttavia, in fase decrescente dal 2018 (v. Grafico 5).



Technology investment trend over last 20 years

Grafico 5 – Numero di depositi per data di priorità

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>