



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE

TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA INDUSTRIALE PER LA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE

**Le materie prime seconde come
contributo al fabbisogno di materie
prime critiche per la transizione
ecologica in Europa.**

RELATORE

Prof. Francesco Andreatta

CANDIDATO

Abel Gambini

Anno accademico 2023-2024

CONTATTI DELL'ISTITUTO

DPIA - Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura

Via delle Scienze, 206

33100 Udine — Italia

+39 0432 558253

© 2024 Abel Gambini

This work is shared under the Creative Commons 4.0 License Attribution-NonCommercial-ShareAlike.

A chi ha creduto in me,
ma anche chi non lo ha fatto,
perché mi hanno dato tutti motivo in più di dimostrare quanto valgo.

Ringraziamenti

Vorrei caldamente ringraziare il Professor Francesco Andreatta e i Professori Gianni Tartari e Gianrossano Giannini. Un particolare ringraziamento va alla Dottoressa Rebecca Millo. Dedico questa tesi ai miei cari, la mia famiglia tutta, i miei nonni quelli che ci sono e quelli che non ci sono più, i miei amici e la mia ragazza per essermi stati accanto tutti in ogni momento.

Abstract

L'obiettivo dei paesi europei di ridurre le emissioni di almeno il 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990 culminando con il net zero emission entro il 2050 [34] pone sfide cruciali nel garantire l'approvvigionamento di materie prime critiche necessarie per la produzione delle tecnologie per la transizione ecologica. Le materie prime critiche, definite come le materie prime più importanti dal punto di vista economico e che presentano un elevato rischio di approvvigionamento [35], sono di fondamentale importanza economica e la dipendenza da importazioni esterne rappresenta una seria preoccupazione per la sicurezza strategica dell'Unione Europea. La tesi tratta del ruolo delle materie prime seconde come potenziale e possibile soluzione alla crescente domanda di materie prime critiche. Sebbene l'UE abbia aumentato l'uso di materie prime secondarie, come il ferro e lo zinco, altri materiali critici per tecnologie come le terre rare mostrano ancora un bassissimo tasso di riciclo, causando preoccupazioni sull'approvvigionamento futuro [24]. Il target della tesi sono i magneti permanenti NdFeB, tecnologia d'impiego comune per la realizzazione di macchine elettriche (motori elettrici per le BEV e aerogeneratori per l'energia eolica), ma che dipendono da terre rare come il neodimio e il disprosio [36]. L'UE si affida pesantemente alle importazioni esterne per queste materie prime critiche, soprattutto dalla Cina [24]. Concentrandosi sull'interrogativo se il riciclaggio delle terre rare leggere (elementi dal lantanio al promezio), con focus sul neodimio, la tesi valuterà se e in che modo si possa colmare il divario di approvvigionamento delle materie prime critiche utilizzando in Europa sorgenti di materie prime seconde, esaminando le possibili sorgenti da cui estrarre le materie prime seconde, la loro disponibilità e quantità, le tecnologie di estrazione e le relative rese.

Indice

1	Stato dell'Arte delle Materie Prime Critiche	5
1.1	La Politica delle Materie Prime Critiche	5
1.2	I report CRM europei	7
1.2.1	Le Terre Rare come CRM	8
2	Le Terre Rare	13
2.1	Storia delle REE	14
2.2	Proprietà Magnetiche	15
2.2.1	I magneti NdFeB	16
2.3	Accenni geologici	16
2.4	Le miniere di REE	17
2.4.1	Le riserve di REE e le problematiche ambientali	19
2.5	Principali risorse alternative	22
2.5.1	Sedimenti da fondali oceanici e fluviali	22
2.5.2	Prodotti di scarto industriale ed energetico	22
2.5.3	Space Mining	24
3	Le REE nella transizione ecologica	27
3.1	La transizione ecologica	27
3.2	Applicazioni delle REE	28
3.2.1	I magneti NdFeB nella transizione ecologica	30
4	Le Materie Prime Seconde da RAEE	35
4.1	Accenni normativi sulla gestione dei rifiuti	35
4.2	Materia prima seconda ed EoW	36
4.3	I RAEE	37
4.3.1	Il riciclo dei RAEE e l'economia circolare	39
4.3.2	Le miniere urbane	40
5	Potenziale riciclo di magneti al NdFeB	43
6	Processi di riciclo di magneti al NdFeB	47
6.1	Idrometallurgia	48
6.1.1	Lisciviazione acida idrometallurgica	49
6.1.2	Biolisciviazione	63
6.2	Pirometallurgia	64
7	Conclusioni	67

Introduzione

Berlino, 25 agosto 1939, sono le 10.30, il telefono squilla nell'ufficio dell'Ambasciatore d'Italia in Germania Bernardo Attolico, è il Ministro degli Esteri tedesco U.F.W. Joachim Ribbentrop che esorta alla comunicazione delle liste dei fabbisogni in termini di materiali che l'Italia vorrebbe richiedere alla Germania stessa per poter entrare assieme in quella che sarà poi ricordata ai posteri come la Seconda guerra mondiale [42]. L'Ambasciatore Attolico, chiudendo la chiamata con il Ministro nazista, compone il numero del suo superiore, il Ministro degli Esteri fascista Conte Galeazzo Ciano, riferendone il messaggio, senza però ricever risposta da Roma, dopo un'ora e dieci minuti, il telefono dell'Ambasciata a Berlino suona ancora, è nuovamente Ribbentrop, esige una risposta dopo la chiamata della mattina e la lettera di Hitler a Mussolini della sera prima. Attolico compone stavolta un altro numero, quello del Capo Gabinetto Filippo Anfuso che riferisce nuovamente a Ciano: "Ribbentrop ha nuovamente telefonato ad Attolico per sapere quando saranno pronte le liste. Egli prega vivamente che esse vengano rimesse in giornata, facendo altresì conoscere l'ora alla quale perverranno a Berlino". La questione è quanto mai spinosa e di difficile determinazione, storicamente, infatti, la quantificazione e classificazione delle materie prime necessarie per l'industria, che sia bellica o in generale della produzione di beni e infrastrutture non è mai stata una priorità assoluta, in Europa bisogna aspettare il 2008 per sentir parlare per la prima volta a Bruxelles di materie prime critiche e appena nel 2010 per la prima stesura di un report [26]. Lo stato fascista nel '39, non era arrivato totalmente impreparato, infatti 7 mesi prima il 26 gennaio si riunirono i capi di stato maggiore di Aeronautica, Marina, Esercito e il Capo di Stato Maggiore Badoglio, la riunione aveva come ordine del giorno tra le altre cose "scorte per le industrie di guerra", la riunione però fu breve e sconclusionata, durò meno di due ore e virò più sullo stato dell'arte dei possedimenti bellici che sulle necessità vere e proprie, concludendosi che sarebbe stata aggiornata in quest'ultimo merito il 18 novembre 1939, due mesi dopo che, però, la guerra ebbe inizio. Il tempo si faceva sempre più stretto a Roma, Mussolini richiamò velocemente i Capi di Stato Maggiore, Ciano e il Ministro delle Telecomunicazioni, dopo un'ora e 40 dalla prima chiamata ad Attolico e solo mezz'ora dopo la seconda, la lista delle materie prime che l'Italia chiedeva come minimo impegno alla Germania Nazista per poter fronteggiare una guerra di un anno contava:

- 6 milioni di tonnellate di carbone
- 2 milioni di tonnellate di acciaio

- 7 milioni di tonnellate di oli minerali
- 1 milione di tonnellate di legno
- 150 mila tonnellate di rame
- 220 mila tonnellate di nitrato di sodio
- 70 mila tonnellate di sali potassici
- 25 mila tonnellate di colofonia (resina vegetale usata per vernici, inchiostri, adesivi saponi e altro)
- 22 mila tonnellate di gomma
- 18 mila tonnellate di toluolo (toluene, usato come solvente industriale e come antide-tonante)
- 6 mila tonnellate di essenza trementina (resina vegetale usata come solvente nell'indu-stria delle vernici)
- 10 mila tonnellate di piombo
- 7 mila tonnellate di stagno
- 5 mila tonnellate di nikelio (nickel)
- 600 tonnellate di molibdeno (impiegato nelle leghe metalliche)
- 600 tonnellate di tungsteno
- 20 tonnellate di zirconio.
- 400 tonnellate di titanio.

Più di 16 milioni e mezzo di materie prime, calcolarono inoltre che c'era bisogno di almeno 17.000 treni da 50 vagoni ciascuno per poter trasportare tutto il richiesto [15]. La lettera passò alla storia come “la lista del Molibdeno” e per la sua assoluta distanza dalla realtà oggettiva, frutto più di decisioni politico-diplomatiche atte a far sì di non entrare in guerra che di stime numericamente plausibili, intuibili dalle parole del Ministro Ciano ai Capi di Stato Maggiore:” nel fare questa lista nessun criminoso ottimismo”. Il Molibdeno era adoperato per creare particolari leghe d'acciaio, ed era perciò una risorsa fondamentale per l'industria bellica, gli Stati Uniti D'America ne erano i maggiori produttori al mondo (vedremo poi l'assonanza con le attuali materie prime critiche) alla fine degli anni 30 soddisfavano il 92% del mercato mondiale, secondo il Minerals Yearbook 1940 [51], l'Italia aveva a disposizione in casa nel '36 861 tonnellate di minerali di Molibdeno, precipitò però poi la produzione negli anni a seguire: 46 tonnellate nel '37 e l'anno successivo se ne contarono solo 12, per questa mancanza interna si vide costretta all'acquisto dagli USA, nel '39 le industrie dello

stivale importarono più di 450 tonnellate di Mo e nel '40, anno dell'entrata in guerra, si contarono quasi 750 ton. I numeri delle importazioni parlano di qualcosa di non molto dissimile dalle richieste della lista, ma è altrettanto vero che la Germania non disponeva affatto della quantità richiesta nella sopracitata lettera, le loro importazioni avevano due bandiere, quella norvegese e ancora una volta quella a stelle e strisce. La storia parla chiaro, e lo fanno anche le esigenze tecnologico-industriali, la conquista nazista della Norvegia nel '40 poteva permettere al terzo Reich di soddisfare le richieste di Molibdeno tra le altre cose, permettendogli un considerevole miglioramento dell'industria bellica, in quantità e qualità di prodotti e la possibilità di rendersi indipendente da quelli che sarebbero diventati i loro principali avversari di guerra. Il Molibdeno per la Germania nazista fu definito Hitler's *Achilles heel* (il tallone d'Achille di Hitler) e ancora *Bottleneck in the German War Economy* (il collo di bottiglia nell'economia bellica tedesca) [42] di fatto una materia prima strategica o, meglio, critica, che rappresentava la chiave per un salto in avanti dell'industria e l'unica via per una supremazia tecnologica in guerra. Gli alleati intuirono "il collo di bottiglia" dopo tre anni di pieno regime estrattivo nazista di Molibdeno norvegese nella miniera di Knaben, il 3 marzo 1943 l'aviazione inglese bombardò la miniera, uccidendo un centinaio di persone, gli effetti sul mancato approvvigionamento di Mo alle acciaierie tedesche fu una vera batosta per il terzo reich, infatti fu riportato che dopo il suddetto attacco i panzer (carri armati nazisti) diventarono più fragili e la loro resistenza agli urti diminuì [42] [81].

Stato dell'Arte delle Materie Prime Critiche

1.1 La Politica delle Materie Prime Critiche

Poco meno di un anno dall'inizio del secondo conflitto mondiale, gli Stati Uniti riconobbero l'importanza delle materie prime a scopi bellici e industriali, il 7 giugno 1940 vide la luce la prima politica che tratta questo argomento: il Strategic and Critical Materials Stock Piling Act [3] con la quale il Presidente Roosevelt aveva intenzione di potersi assicurare l'acquisizione e il mantenimento di scorte per alcuni materiali strategici essenziali per scopi militari, industriali e civili degli States. La risposta del vecchio continente arrivò il 9 maggio 1950 (ricorrenza festeggiata ancor oggi come Giornata dell'Europa) con la Dichiarazione Schumann, che prese il nome dall'allora Ministro degli Esteri francese, il quale leggendo ai rappresentanti della stampa mondiale la sua proposta metteva le basi per la creazione della Comunità Europea [95]. Questa proposta mirava a una leadership condivisa internazionalmente (tra Francia, Germania Ovest, Italia, Lussemburgo, Belgio e Paesi Bassi) sulle materie prime in modo da assicurare, tra le altre cose, i fabbisogni per la produzione energetica e per la fabbricazione industriale degli acciai. Il 23 luglio 1952 nacque la Comunità europea del carbone e dell'acciaio attraverso le parole dello stesso Schumann: "per rendere la guerra non solo impensabile ma anche materialmente impossibile" dimostrando, come allora così oggi, la diplomazia sia strettamente legata alle esigenze tecnologiche. [96]. "Le materie prime sono essenziali per il funzionamento sostenibile delle società moderne" così apre il documento ufficiale della Comunità Europea che tratta per la prima volta nella storia europea le materie prime critiche [26]. Promulgata il 4 novembre 2008, sessantotto anni dopo la legge federale americana, questa comunicazione della Commissione al Parlamento e Consiglio Europeo, denominata iniziativa "materie prime" prende in considerazione vari macrotemi come: tecnologia, economia, politica e diplomazia con lo scopo di creare dei meccanismi politici atti a garantire un approvvigionamento il più possibile sicuro e sostenibile di materie prime non energetiche e non agricole. Essa si articola su quelli che vengono definiti i tre pilastri fondamentali:

1. accesso alle materie prime sui mercati mondiali, senza distorsione delle condizioni (la cosiddetta "diplomazia delle materie prime"),
2. favorire l'approvvigionamento sostenibile di materie prime provenienti da fonti europee,
3. ridurre il consumo di materie prime primarie e favorire l'uso efficiente delle risorse e del riciclaggio,

più un quarto, ovvero lanciare l'iniziativa europea sulle materie prime accompagnata a report e studi che consentano di determinare quali siano le materie prime più essenziali e importanti, dando come data due anni dalla seguente comunicazione per presentare una relazione al Consiglio. Nel 2010 esce il primo report denominato *Critical Raw Materials for the EU* [25] dove vengono analizzati 41 minerali e metalli e in linea con la letteratura scientifica esistente, viene redatto un indice di criticità attraverso un innovativo approccio basato sulla sostituibilità tra i materiali con altri che non affronta simili restrizioni e sulle materie prime primarie e secondarie (quest'ultime saranno più avanti definite) usando una metodologia trasparente (che sarà poi revisionata) e che aggrega due indicatori: l'economic importance e il supply risk (discussi più avanti). Il risultato di questo report è l'individuazione di 14 materie prime che posseggono alta criticità, riportate qui in tabella:

Materie prime	Principale produttore	Impor- tazioni nell'UE	Tasso di Dipen- denza dalle im- portazioni	Indice di So- stitui- bilità	Tasso di rici- claggio
Antimonio	Cina 91%	98%	100%	0,64	11%
Berillio	USA 85%	ND	100%	ND	ND
Cobalto	RDC 41%	95%	100%	0,9	16%
Fluorite	Cina 59%	76%	69%	0,9	0%
Gallio	USA e Russia	ND	ND	0,74	0%
Germanio	Cina 72%	98%	100%	0,8	0%
Grafite	Cina 72%	86%	95%	0,5	0%
Indio	Cina 58%	93%	100%	0,9	0,30%
Magnesio	Cina 56%	93%	100%	0,82	14%
Niobio	Brasile 92%	100%	100%	0,7	11%
Metalli gruppo platino	Sudafrica 79%	96%	100%	0,75	35%
Terre rare	Cina 97%	100%	100%	0,87	1%

Tantalio	Australia 48%	100%	100%	0,4	4%
Tungsteno	Cina 78%	96%	73%	0,77	37%

Tabella 1.1: I primi 14 CRM con relativi principali produttori e tassi di importazioni, dipendenza, Sostituibilità e riciclo [26]

Il febbraio successivo la Commissione Europea promulga un altro documento ufficiale [23], in cui compare la prima definizione di Materie Prime Critiche (tradotta impropriamente in italiano come "materia prima essenziale", nel testo originale è *critical raw material*), come le particolari materie che: "*presentano un rischio particolarmente elevato di carenze di approvvigionamento nel prossimo decennio e che hanno un ruolo particolarmente importante nella catena del valore*", prosegue dicendo che il rischio di approvvigionamento dipende da: la produzione in un numero ristretto di paesi fornitori, dalla fragilità politico-economica di tali Stati, della scarsa sostituibilità con ulteriori materie prime e da i bassi tassi di riciclaggio. Per avvalorare ed esplicitare tale definizione, non altro accreditando l'oggetto di questa tesi, vengono prese in esempio le terre rare (d'ora in avanti REE) dicendo: "ad esempio, le terre rare sono essenziali per ottenere magneti permanenti ad alte prestazioni utilizzati in turbine eoliche o veicoli elettrici, convertitori catalitici per automobili, circuiti stampati, fibre ottiche e superconduttori ad alta temperatura. L'UE dipende totalmente dalle importazioni e nel 2009 il 97% della produzione mondiale si concentrava in Cina. D'altra parte, non esistono attualmente processi economicamente validi di riciclaggio o sostituzione per le terre rare", vedremo più nel dettaglio l'esistenza di questi processi di riciclaggio e la loro relativa economia. Viene deciso di aggiornare questi report e le accessorie e necessarie politiche con cadenza triennale, nasce quindi nel 2020 ERMA, European Raw Materials Alliance, che riunisce stakeholder legati da interessi nelle materie prime critiche, con l'obiettivo ultimo di garantire l'accesso alle stesse condividendo il know-how in modo da assicurare l'approvvigionamento negli ecosistemi industriali europei.

1.2 I report CRM europei

Da *Critical Raw Materials for the EU* alla data odierna sono stati pubblicati in totale 5 report (2010 rivisto e redatto nel 2011, 2014, 2020 e 2023) con cadenza triennale, il primo prese in analisi 41 materie prime tra le quali ne identificò 14 come critiche, nel 2014 furono 54 le candidate e 20 identificate come CRM, nel 2017 27 CRM su 61 candidate, nel 2020 30 su 66 e nel 2023 34 su 70 di cui 67 materie prime singole e tre gruppi di materiali: dieci elementi delle terre rare pesanti (HREE), cinque elementi delle terre rare leggere (LREE), e cinque metalli del gruppo del platino (PGM), per un totale di 87 materie prime individuali [36]. Tra il report del 2020 e quello successivo le CRM nuove non furono 4 in più ma 6 (indio e gomma naturale non rientrarono più nei criteri di criticità), vennero aggiunti rame

(adoperato nella creazione di cavi elettrici, nell'elettrotecnica, elettronica, impiantistica e molto altro), nickel (usato perlopiù nella produzione di acciai, superleghe e batterie), manganese (adoperato nella produzione dell'acciaio e nelle batterie), elio (usato nelle tecniche criogeniche e nella creazione di semiconduttori), arsenico (adoperato in metallurgia e nella creazione di semiconduttori) e feldspato (minerale composto da ossidi di alluminio e silicio impiegato nell'industria del vetro e della ceramica). Come si può notare tecnologie emergenti o in consolidato aumento produttivo necessitano di una quantità maggiore di particolari materie prime, spesso insostituibili, che nel tempo vengono estratte e che non vengono riciclate e bensì diminuiscono in quantità creando problemi di mancato di approvvigionamento industriale. La metodologia per giungere alla definizione dei parametri di criticità è stata man mano rivista, essa consiste essenzialmente nel calcolo di due criteri principali:

- EI importanza economica: misura l'importanza di un materiale per l'economia dell'Europa in termini di applicazioni finali e di valore aggiunto, tenendo conto dell'indice di sostituibilità della materia prima stessa,
- SR rischio di fornitura: valuta il rischio di una possibile interruzione nella fornitura del materiale, esso è calcolato nella fase detta a "collo di bottiglia", ovvero nell'estrazione o nella lavorazione della materia prima in analisi, tiene anche conto delle possibili materie sostitutive e del riciclaggio come misure di riduzione del rischio.

I calcoli si basano su una media dei dati degli ultimi 5 anni, selezionati attraverso particolari criteri di priorità, qualità e disponibilità (prima i dati ufficiali dell'UE poi quelli resi pubblici dalle autorità degli Stati membri, successivamente quelli provenienti dalle organizzazioni internazionali e così via)[37]. L'output di tali calcoli è riassunto nel grafico di Figura 1.1 dal quale si può notare che tutte le CRM risiedono nella parte circoscritta da alti valori di EI e SR, fanno eccezione il rame e il nichel che seppur non soddisfanno la soglia di rischio di approvvigionamento, per la loro significativa e fondamentale importanza sull'industria europea, nell'ultimo report [36] vengono incluse nelle CRM con il titolo di SRM Materie Prime Strategiche. Si possono distinguere nella zona rossa del grafico 3 gruppi di elementi, due già citati: LREE e HREE che compongono insieme le REE e i PGM (Platinum Group Metal-Metalli del gruppo del Platino: Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt) che sono stati raggruppati nel grafico ma che non rappresentano un materiale raggruppato aggiuntivo nell'ambito della valutazione dei CRM.

1.2.1 Le Terre Rare come CRM

Oggetto della seguente tesi sono le terre rare, i prossimi capitoli si pongono come obiettivo quello di dimostrare l'importanza delle REE in termini di criticità come materia prima, nonché motivare l'importanza di trovare dei processi e pratiche atte al riciclo di questi importantissimi elementi parte fondamentale dello sviluppo tecnologico e della transizione ecologica. Le REE nei report precedentemente discussi sono state divise in due sotto categorie

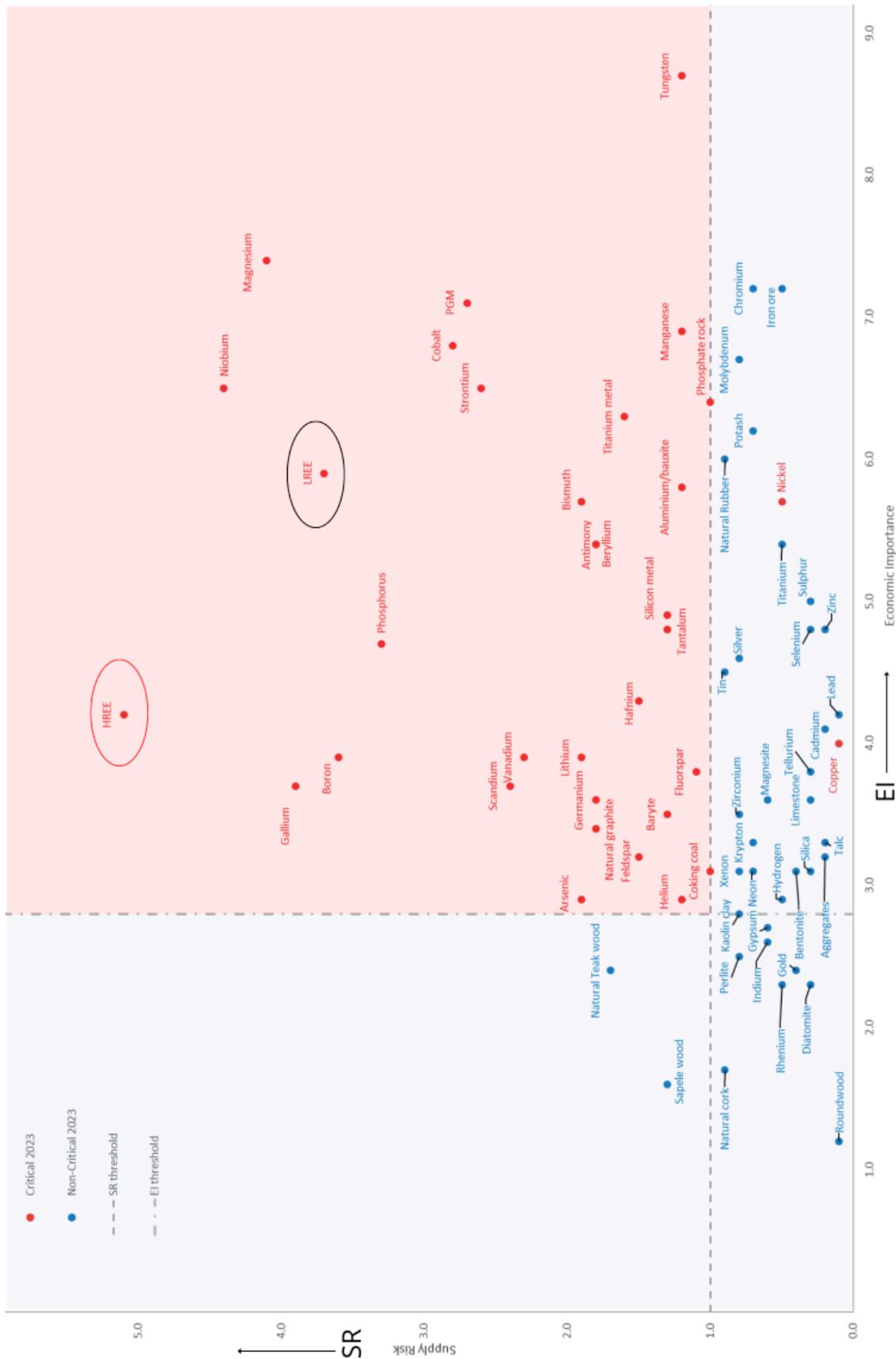


Figura 1.1: Confronto tra CRM in base ai loro valori di EI e SR, la zona rossa è la "zona di criticità", cerchiato in rosso le HREE in nero le LREE [36]

le LREE e le HREE (che saranno discusse nel capitolo successivo), facente parte delle REE, secondo lo IUPAC [57], è anche lo Scandio che, però, nei report è trattato singolarmente. Il grafico di Figura 1 è stato espanso nella zona colorata di rosso, e i raggruppamenti sono stati "sciolti" in modo da mostrare per ogni singolo elemento componente il gruppo la sua calcolata criticità nel grafico di Figura 1.2.

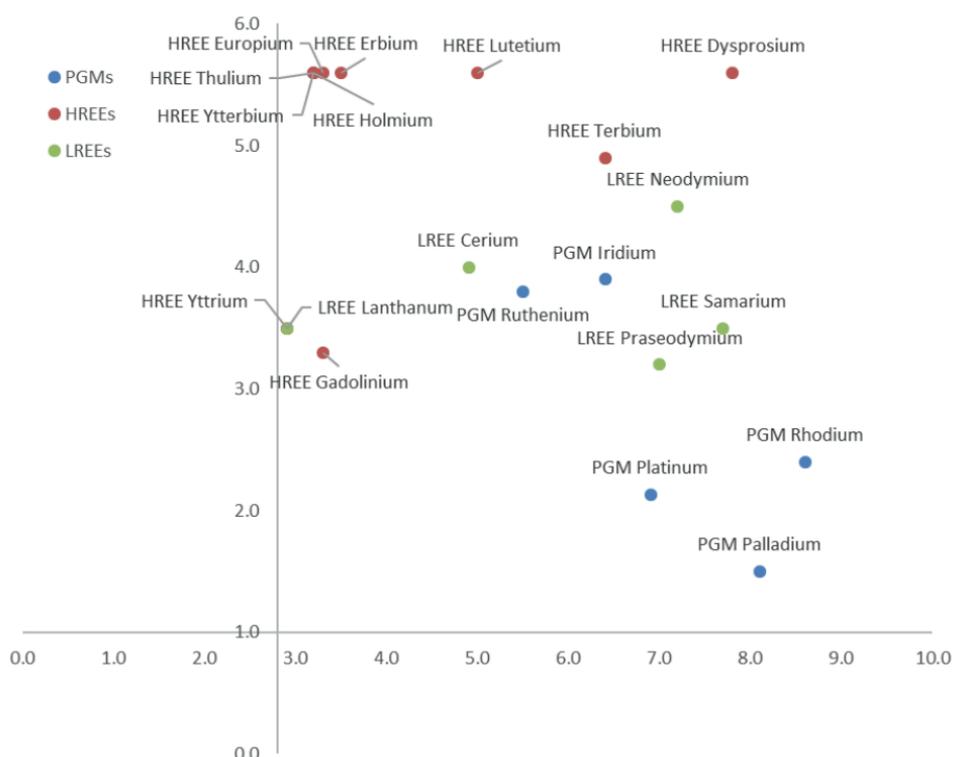


Figura 1.2: Particolare della "zona di criticità" del grafico di Figura 1.1 (ascisse EI, ordinate SR) in cui vengono riportati gli elementi singoli precedentemente raggruppati [36]

Osserviamo dalla Figura 1.1 che alcuni elementi posseggono un elevato EI ma basso SR come il tungsteno, oppure viceversa come dalla Figura 1.2 l'eurobio, tulio e altre HREE, quelli più critici invece sono ovviamente riportati in alto a destra del grafico con alti valori di SR e di EI, e lì troviamo il disprosio (primo elemento per criticità in assoluto), lutezio, terbio e neodimio (primo per criticità tra le LREE). I calcoli di EI e SR per le terre rare variano molto in base a molteplici aspetti, cosicché da far variare i valori di questi due parametri in quasi ogni report, rimanendo, però, comunque le più critiche CRM tra tutte quelle prese in analisi nei report.

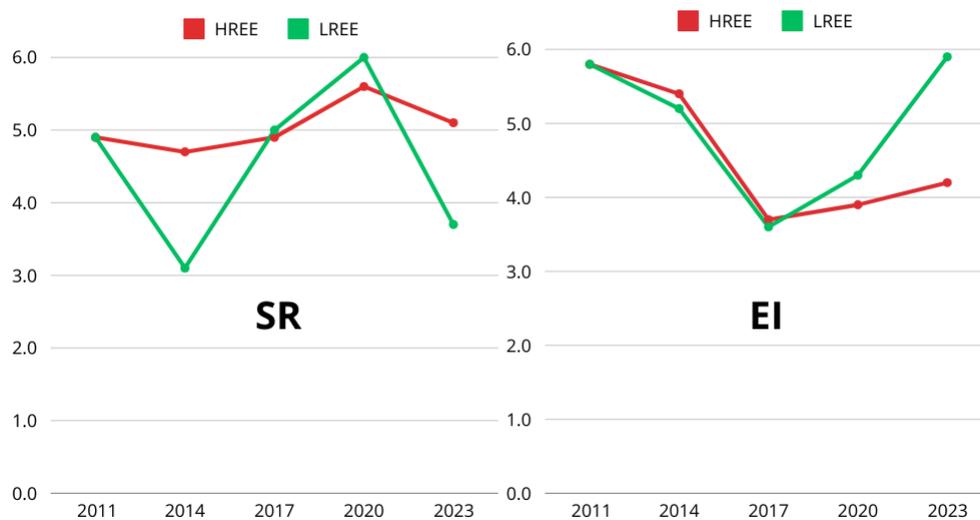


Figura 1.3: Andamento dei valori di SR ed EI per le terre rare leggere e pesanti negli anni, quindi nei vari report europei sulle materie prime critiche [36]

Le Terre Rare

Le REE sono un gruppo di 17 elementi (riportati in Tabella 2.1), composto dai 15 lantanoidi, a cui, come predetto, vengono solitamente aggiunti altri due elementi, lo scandio e l'ittrio, che sono inclusi nei REE a causa della loro presenza nei minerali da cui vengono estratte le terre rare e delle loro proprietà chimico-fisiche simili. Vengono come predetto divise anche in LREE (in corsivo nella Tabella 1) e le HREE (non in corsivo) [16] questa classificazione non è fissa e si presta a svariate interpretazioni, secondo l'Istituto Geologico degli Stati Uniti (USGS) le LREE vanno dal lantanio a gadolinio basandosi principalmente sul fatto che le terre rare leggere abbiano elettroni spaiati nel guscio elettronico 4f mentre in quelle pesanti siano spaiati [14]. Un'altra interpretazione diffusa vede la classificazione delle stesse in 3 classi di soli lantanoidi: le REE leggere (lantanio-neodimio), medie (samario-olmio) e pesanti (erbio-lutezio).

Sc	Scandio	Y	Ittrio	<i>La</i>	<i>Lantanio</i>
<i>Ce</i>	<i>Cerio</i>	<i>Pr</i>	<i>Praseodimio</i>	<i>Nd</i>	<i>Neodimio</i>
<i>Pm</i>	<i>Promezio</i>	<i>Sm</i>	<i>Samario</i>	Eu	Europio
Gd	Gadolinio	Tb	Terbio	Dy	Disprosio
Ho	Olmio	Er	Erbio	Tm	Tulio
Yb	Itterbio	Lu	Lutezio		

Tabella 2.1: Elementi delle terre rare, in corsivo le LREE [36]

Nonostante vengano denominate rare, sono in realtà abbastanza abbondanti sulla Terra da poter contraddire questa denominazione, dalla Figura 2.1 vediamo che le REE più abbondanti abbiano una presenza nella crosta terrestre simile a quella di metalli industriali molto comuni come cromo, nichel, rame, stagno, tungsteno o piombo; persino il tulio e il lutezio, ovvero i due REE meno abbondanti, risultano essere quasi 200 volte più comuni dell'oro [99]. La rarità di questi elementi risiede nella loro scarsa tendenza a concentrarsi in depositi di minerali sfruttabili, rendendoli, quindi, estremamente difficili da trovare. Dalla figura 2.1 si può osservare inoltre non solo che le LREE siano più abbondanti delle HREE ma che lo siano anche che le REE aventi numeri atomici pari a differenza dalle terre rare con

numeri atomici dispari, seguendo la cosiddetta regola di Giuseppe Oddo e William Harkins, la quale afferma che gli elementi con numero atomico pari risultino più abbondanti degli elementi con numero atomico dispari. Il neodimio e il disprosio sono rispettivamente il 61° e il 65° elemento presente nei mari [66], e il 52° e 59° elemento presente nel sistema solare [78] mediamente abbondanti in qualsiasi circostanza nel confronto totale con i 118 elementi conosciuti.

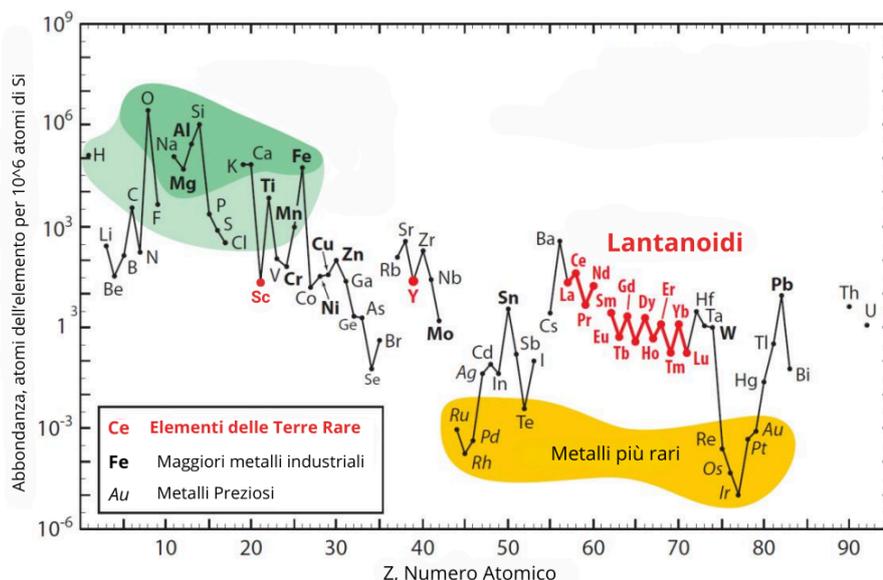


Figura 2.1: Abbondanza degli elementi chimici nella crosta terrestre in funzione del numero atomico [99]

2.1 Storia delle REE

La prima terra rara scoperta fu l'ittrio, nel 1787, da un tenente dell'esercito reale svedese nonché mineralogista dilettante, Carl Axel Arrhenius, che trovò un minerale nero proveniente dalla cava di Ytterby (un villaggio svedese nei pressi di Stoccolma che dà il nome a questa terra rara); la vera e propria scoperta fu, però, del chimico finlandese Johan Gadolin, che nel 1794 riconobbe il nuovo elemento, per il quale gli valse la nomenclatura a suo onore di un'altra REE, il gadolinio scoperto poco meno di cent'anni dopo, nel 1875 dallo scienziato francese Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran che 5 anni più tardi scoprì anche il samario [79] [47]. La scoperta dei lantanoidi, viene spesso attribuita più largamente allo scienziato austriaco Carl Auer von Welsbach, che nel 1885 inventando un particolare metodo di cristallizzazione, separò la lega didimo nei suoi due componenti: il praseodimio e il neodimio, distinguendoli per il colore dei sali formatosi, rispettivamente verdi e rosa [4]. Insieme al collega (entrambi professori alla Università di Heidelberg) Robert Bunsen, che viene spesso ricordato per l'invenzione dell'omonimo bruciatore a gas, scoprirono negli anni successivi altri elementi della classe dei lantanoidi. Fu appena nel 1947 che si conobbe tutte le REE, l'ultimo elemento a esser stato scoperto fu il promezio, le difficoltà trovate nel processo di

ritrovamento di questo elemento erano insite nella sua non esistenza in natura, fu infatti da prodotti della fissione dell'uranio e del bombardamento neutronico del neodimio che si trovò il sessantunesimo elemento della tavola periodica. Fondamentali furono gli studi di Wu ed Emilio Gino Segrè (fisico romano che partecipò attivamente al Progetto Manhattan e vinse il premio Nobel nel'59) e a quelli degli americani Marinsky, Glendin e Goryell che effettivamente scoprirono il promezio [47].

2.2 Proprietà Magnetiche

A seconda dell'interazione dei momenti magnetici atomici con un campo magnetico esterno, è possibile classificare, generalmente parlando, i materiali in tre classi: diamagnetici, paramagnetici e ferromagnetici. Il paramagnetismo è un fenomeno proprio delle sostanze che presentano un momento di dipolo magnetico atomico permanente non nullo, in presenza di un campo magnetico esterno questi momenti di dipolo atomici si orientano secondo il campo in modo parallelo (per i diamagnetici antiparallelamente). Diamagnetismo e paramagnetismo risultano, però, essere di lieve intensità rispetto al ferromagnetismo, esso è un fenomeno proprio di alcuni elementi per i quali esiste una forte interazione fra momenti di dipolo magnetici tra atomi vicini, questo gli permette di mantenersi allineati anche quando il campo viene rimosso, generando così un magnete permanente [83]. Temperatura e magnetizzazione sono dipendenti, se la prima aumenta la seconda diminuisce, e il ferromagnetismo si mantiene solo al di sotto di una certa temperatura, che viene detta di Curie (per il ferro questa è circa 770°C).

Il comportamento magnetico dei metalli delle terre rare è determinato dagli elettroni di valenza nell'orbitale 4f, se la sottostruttura 4f risulta completata, gli effetti magnetici dei diversi elettroni si annullano a vicenda, ma se essa risulta incompleta, allora possono manifestare dei comportamenti magnetici. Tutti i metalli delle REE, eccezion fatta per: scandio, ittrio, lantanio, itterbio e lutezio, sono fortemente paramagnetici, se vengono però raffreddati, molte terre rare diventano antiferromagnetiche e, se raffreddate ancora, alcune possono mostrare fenomeni di ferromagnetismo. [47].

I magneti a terre rare sono i magneti attualmente commercializzati più potenti, producono campi magnetici significativamente più forti rispetto ad altri tipi come quelli composti da ferrite (questi si aggirano da 0.5 all'unità di Tesla mentre quelli a REE tendenzialmente superarono i 1.2 Tesla) risultano anche leggeri, meccanicamente resistenti, ma che devono venir protetti dalla corrosione mediante opportune tecniche di rivestimento adoperando perlopiù nichel e rame. Questa categoria si può al più dividere in tre gruppi, in base all'ordine temporale della loro scoperta e alla differente composizione:

- Samario di prima generazione (costituiti dalla lega SmCO_5);
- Samario di seconda generazione (costituiti dalla lega $\text{Sm}_2\text{CO}_{17}$)
- Neodimio (costituiti dalla lega $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, anche denominata NdFeB) [41].

2.2.1 I magneti NdFeB

Nel 1984, ben dopo la scoperta dei magneti al samario, venne pubblicata una ricerca giapponese che introduceva l'invenzione di una nuova tecnologia: i magneti al neodimio. Già nell'introduzione di questa ricerca è spiegato il successo della lega NdFeB, infatti prima di essa ci si era perlopiù interessati alle leghe binarie di ferro con altri elementi che avessero avuto, tra le altre cose, una alta temperatura di Curie e una anisotropia magnetica uniaassiale (l'isotropia è il comportamento di un materiale che sottoposto ad un fenomeno fisico, presenta proprietà uguali in tutte le sue direzioni, un materiale anisotropo dal punto di vista magnetico non ha, quindi, una direzione preferenziale di orientazione del momento magnetico in assenza di un campo esterno) [94]. "Abbiamo sintetizzato numerosi composti formati da terre rare, ferro e piccole quantità di altri elementi e abbiamo scoperto che esistono vari tipi di fasi di equilibrio nei sistemi ternari. Tra queste fasi, abbiamo individuato un nuovo composto ternario formato da Nd, B e Fe che mostra notevoli proprietà magnetiche" recita questa ricerca, la lega ternaria neodimio-ferro-boro riusciva a coniugare alte T di Curie e anisotropia uniaassiale ottenendo così un magnete permanente con eccellenti proprietà e iniziando una nuova era economico-tecnologica per i magneti a terre rare [94]. Il successo del NdFeB è basato su vari aspetti, primarie sono le ragioni economiche, samario e cobalto, materie prime dei magneti SmCo, hanno costi superiori al neodimio e soprattutto al ferro, altri aspetti sono, invece, dovuti alla loro resistenza meccanica più elevata, che ne permette un più ampio e vario range di applicazioni, consentendo di creare prodotti finiti con forme più complesse rispetto alle altre tecnologie. Insieme a Nd, Fe e B (spesso è presente anche il praseodimio) viene aggiunto un quarto elemento, il disprosio (in basse percentuali, circa 2-4%, può essere presente anche il terbio), che serve ad aumentare la resistenza alla smagnetizzazione in opposizione all'incremento di temperatura [41].

2.3 Accenni geologici

Le terre rare son presenti in quantità significative in una vasta gamma di minerali, tra i cui: ossidi, silicati, carbonati, fosfati e alogenuri. Al di là di questi, però, quasi tutta la produzione mondiale proviene da meno di dieci minerali, tra cui: l'apatite, la monazite, la xenotime, l'allanite e la bastnäsitate [9]. Possiamo distinguere le risorse di REE in tre categorie:

- Fonti primarie, quelle formate da processi magmatici, essi sono la principale fonte di estrazione a livello mondiale. Tra i minerali più comuni si trovano monazite (di matrice fostatica) e bastnasite (carbonato-fluorurata).
- Fonti secondarie, quelle formate da sabbie e ghiaie separatesi per gravità durante i processi geologici di sedimentazione. Sono le fonti più antiche e forniscono più del 95% della domanda globale di terre rare pesanti.

- Fonti Alternative, sono tutte quelle non raggruppate in primarie e secondarie, non tradizionali, sulle quali è necessario investire nella ricerca in modo che queste nuove fonti possano nel futuro sopperire alle carenze delle altre due, esse possono provenire da:
 - sedimenti dal fondale oceanico,
 - sedimenti da torrenti, fiumi e laghi,
 - fosforiti e depositi correlati,
 - carbone, cenere volante del carbone (fly ash, prodotto della combustione del carbone in caldaie a carbone, centrali termoelettriche) e materiali correlati,
 - prodotti di scarto industriale come:
 - * fango rosso (red mud, scarto industriale della produzione dell'alluminio usando il processo Bayer per trasformare la Bauxite, che contiene in tracce REE, in allumina),
 - * fosfogesso (phosphogypsum, sottoprodotto di scarto derivante dalla lavorazione dei minerali fosfatici nella produzione di fertilizzanti),
 - fonti di roccia di scarto da vecchie miniere e miniere dismesse,
 - risorse extraterrestri (space mining)
 - riciclaggio di rifiuti elettronici, (oggetto principale della seguente tesi).

Nonostante si possono trovare depositi di REE quasi in tutto il mondo, la carenza globale è causata dalla diminuzione del numero di depositi economicamente redditizi, essi si trovano principalmente in Cina, ma c'è ne sono di ridotte dimensioni anche in: Brasile, Vietnam, Canada, Russia, Namibia, Sudafrica e India [9].

2.4 Le miniere di REE

I giacimenti di terre rare sfruttabili nel mondo sono fortemente limitati non solo dalle caratteristiche geochimiche dei minerali che le contengono (questi elementi sono ospitati in basse quantità nei minerali da cui vengono estratti), ma anche da fattori ambientali e normativi. Per esempio la monazite, che è il minerale di terre rare più diffuso sul globo, contiene alti livelli di Torio che però, anche se debolmente radioattivo, è accompagnato da prodotti intermedi molto più radioattivi, tra i quali il Radio, che si possono accumulare durante il processo di lavorazione. Le preoccupazioni riguardanti i rischi sulla radioattività hanno portato all'eliminazione quasi totale della monazite come fonte principale di terre rare, spostando l'attenzione su quei pochi giacimenti in cui le terre rare sono presenti in minerali con basso contenuto di torio, in particolare nell'estrazione della bastnäsite [99]. Fu proprio un'anomala quantità di radioattività, a far rinvenire la più grande miniera americana (del mondo all'epoca), nel 1949 da parte dei coniugi Woodward, che armati di un contatore Geiger e in cerca

di Uranio, passarono sotto osservazione una vasta zona desertica nel sud del Nevada e della California scoprendo la miniera di Mountain Pass [80]. All'inizio della seconda metà degli anni '60 ci fu il boom di una nuova tecnologia, le televisioni a colori, esse avevano necessità di una materia prima molto particolare che permettesse di avere colori più brillanti e fedeli migliorando la qualità dell'immagine, questa era l'eurobio, che per merito della sua fosforescenza è adatto per produzione di schermi [1]. Dal 1966 iniziò quella che la USGS ricorda come la Mountain Pass era (vedi Figura 2.2, prima di questa ci fu la monazite-placer era dominata perlopiù da Brasile e India), dove l'eurobio veniva estratto insieme ad altre terre rare dalla bastnäsite (anche se il suo ossido Eu_2O_3 era presente solo allo 0.11% del totale dei altri ossidi delle REE) [37]. Mountain Pass, con una media di 9,3% di terre rare nei minerali e riserve pari a circa 20 milioni di tonnellate di REO (Rare Earth Oxides, gli ossidi delle terre rare), conta una sovrabbondanza di LREE piuttosto che di HREE, rimane ancora attualmente l'unico grande giacimento minerario sfruttato esclusivamente per il contenuto di terre rare nel mondo. Il semi monopolio americano delle REE proseguì fino a circa metà degli anni '80, dove la produzione di terre rare in Cina aumentò quasi esponenzialmente, mettendo fine all'era americana, iniziando quella che sarà chiamata più avanti chiamata l'era cinese [99]. Una spinta al mercato cinese lo diede la chiusura della stessa miniera americana nel 2002, dopo anni di sversamenti di rifiuti pericolosi e radioattivi nell'ambiente desertico circostante [28]. La produzione cinese di terre rare proviene principalmente dall'attuale più grande giacimento di REE al mondo, la miniera di ferro-niobio-terre rare di Bayan Obo, nella Mongolia Interna. In piena "era cinese", nel settembre 2010, successivamente ad una crisi diplomatica sull'asse sino-giapponese, innescata dall'arresto da parte della marina giapponese di un capitano di un peschereccio cinese, accusato di avere opposto resistenza alle autorità nipponiche, lo Stato della Repubblica Popolare decise, di attuare quello che viene ricordato come un "rocambolesco embargo", causando una diminuzione netta delle loro esportazioni di terre rare nel mondo di circa 70% in meno [89]. La situazione globale, allora cambiò drasticamente, tutto ciò causò un improvviso aumento dei prezzi, fino all'850% per alcune delle terre rare [70]. Fino ad allora c'era stato poco interesse per le terre rare, poiché le aziende non riuscivano a competere con il colosso asiatico sui prezzi, ma quando i prezzi salirono a causa della forte domanda e della riduzione dell'offerta, un gran numero di nuovi progetti minerari furono avviati in vari paesi. Dimenticando le problematiche ambientali, la miniera di Mountain Pass, fu così riaperta nel 2012. Questi definibili semi-monopoli o addirittura monopoli, prima americano poi cinese, contengono una elevata imprevedibilità per gli approvvigionamenti industriali europei, questi esclusivismi possono velocemente ritrovarsi a mettere in ginocchio intere economie nazionali se non continentali, causando inevitabili e irrisolvibili, nel breve periodo, freni alla transizione ecologica ad ora in atto in Europa.

La miniera di Bayan Obo, ad oggi la più grande miniera al mondo di REE, era già conosciuta dal governo di Pechino a partire dalla sua scoperta avvenuta nel 1927 da parte del geologo Ding Daoheng, le prime estrazioni iniziarono verso gli anni '50, anche se fu solo a

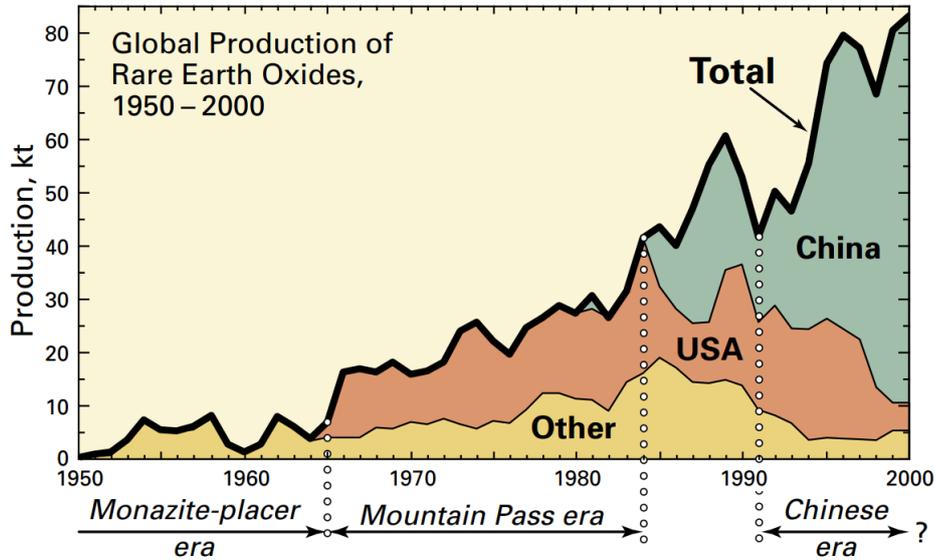


Figura 2.2: Produzione storica mondiale di ossi di terre rare per Stato (1kt = 10^6 kg) dal 1950 al 2000 suddivisa secondo l'USGS in quattro categorie: l'era dei placer di monazite, l'era americana di Mountain Pass, un periodo di transizione e l'era cinese di Bayan Obo [99]

metà degli anni '70 che la Cina divenne in grado di produrre prodotti di maggiore qualità da essere esportati all'estero. La spinta economica arrivò un decennio dopo dal Giappone, le industrie dell'isola nipponica richiesero alla Repubblica Popolare ingenti quantità di terre rare, cosicché Pechino decise di incoraggiare lo sviluppo dell'industria mineraria delle REE, ma visto che il consumo interno da solo non era sufficiente a sostenere una crescita significativa dell'industria, promosse l'esportazione all'estero delle stesse tramite agevolazioni fiscali [97]. Tra il 1990 e il 2000, la produzione cinese aumentò di oltre il 450%, passando da circa 16.000 a 73.000 tonnellate, mentre la produzione degli altri paesi, invece, diminuì di quasi il 60%, scendendo da 44.000 a circa 16.000 tonnellate [103]. Le parole dell'allora Presidente della Repubblica Popolare Deng Xiaoping, che pronunciò durante una visita nella provincia del Jiangsu nel 1992, ripercorrono la visione del suo Stato in merito a questa nuova era, di cui siamo parte ancor oggi: "Il Medio Oriente possiede il petrolio, la Cina possiede le terre rare" [17].

2.4.1 Le riserve di REE e le problematiche ambientali

L'Europa è totalmente dipendente dalle importazioni di terre rare, comprando il 100% dall'estero, di cui, l'85% di LREE e il 100% di HREE dalla Cina [36], esistono però altri giacimenti minerari attivi, anche se molto più ridotti al di fuori del colosso asiatico. La gara di competitività internazionale sulle REE, si sta giocando sulle riserve, ovvero siti non ancora attivi per ragioni economiche di sfruttamento a costi competitivi, oppure non ancora identificati con certezza. Lo Stato che possiede più riserve di terre rare però è ancora la Cina, con 44 milioni di tonnellate, il Vietnam si aggira intorno alla metà con 22 milioni di ton, segue subito di Brasile 21 e la Russia con 10, l'Asia si conferma il primo continente indiscusso per

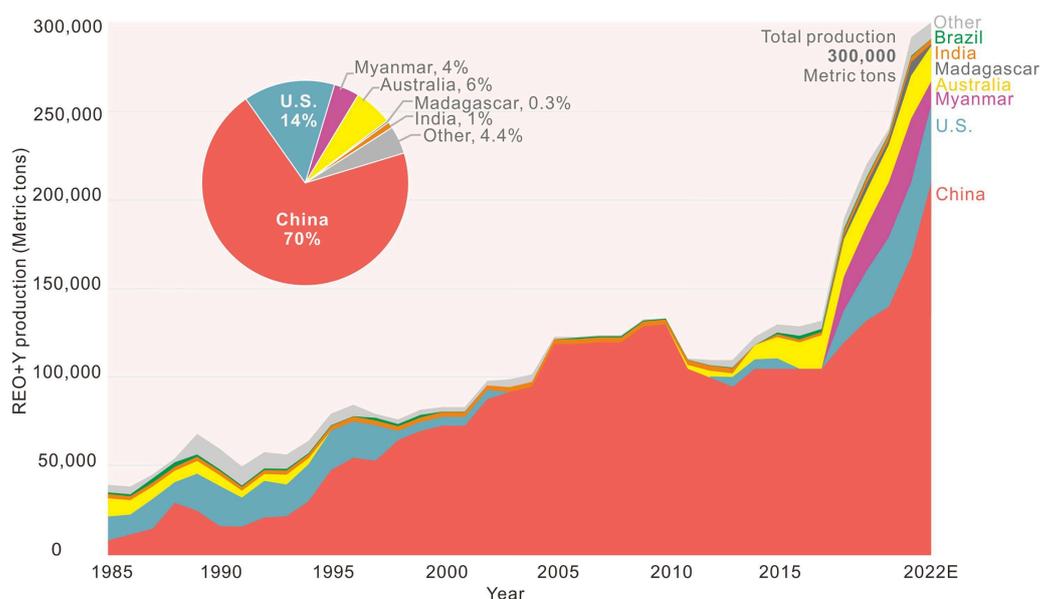


Figura 2.3: Produzione mondiale di ossidi di terre rare per Stato dal 1985 al 2022, nel grafico a torta la percentuale di produzione per paese nel 2022, il valore "2022E" indica che è stato stimato [67]

quantità di REE [105]. La caccia alle terre rare nel vecchio continente è una vera e propria sfida, il progetto di ricerca targato EU che mira a questo si chiama EURARE, attraverso il quale è stato rinvenuto il principale giacimento sfruttabile di REE geograficamente in Europa (gli altri sono in Groenlandia, considerato appartenente alla Danimarca) presso Norra Kärr, complesso minerario situato a circa 300 km a sudovest della capitale svedese, che sembrerebbe contare 23.6 milioni di tonnellate, con un tenore dello 0.59% di ossidi di terre rare [30]. Come predetto, è proprio in Groenlandia, a Kvanefjeld a pochi chilometri dalla città di Narsaq (circa 1600 abitanti) dove è stata ritrovata una delle riserve più grandi al mondo con una quantità pari a 143 milioni di tonnellate di minerali con un tenore dell'1.2% di REO [30]. In questa località artica, in seguito alle numerose proteste sull'inquinamento della miniera è stato indetto un sondaggio nel sud della Groenlandia che ha rivelato che il 71 per cento della popolazione era contrario al progetto estrattivo di Kvanefjeld, forte di ciò nel 2011 il Parlamento groenlandese ha approvato il cosiddetto "Uranium Act" (legge sull'uranio) con il quale viene istituito un divieto e allo sfruttamento dell'uranio [60]. Considerando che l'uranio e le terre rare coesistono nei medesimi giacimenti minerali a Kvanefjeld, l'estrazione delle REE comporta inevitabilmente anche l'estrazione simultanea di questi elementi radioattivi. Un documento simile alla valutazione d'impatto ambientale fu rilasciato nel 2015, esso mette in luce quali possono essere le principali problematiche d'impatto ambientale del progetto [75], esse espresse seguentemente, in modo generale per le miniere di REE sono:

- inquinamento acustico, la fauna circostante viene inevitabilmente disturbata dalle attività della miniera a cielo aperto, causando una massiva perdita della biodiversità,
- inquinamento delle acque circostanziali, fiumi, fiordi e falde acquifere per causa di

rottura o trabocco dell'argine delle scorie, sversamento di petrolio e sostanze chimiche e di prodotti radioattivi (nelle opere di estrazione vengono frequentemente impiegati reagenti chimici per separare i minerali desiderati dai minerali, questi possono infiltrarsi nei corpi d'acqua circostanti, contaminandoli).

- inquinamento del suolo, i terreni limitrofi alle aree minerarie presentano alte concentrazioni di metalli pesanti, questo inquinamento porta ad aumentare nettamente rischi cancerogeni elevati per la popolazione che vive nei pressi della miniera, in particolare modo per i bambini [65].
- inquinamento da fluoro, la sua concentrazione nel minerale e nelle scorie può arrivare fino all'1% nella miniera groenlandese, che combinata alla sua alta tossicità, può quindi essere considerato il più grave inquinante di questa miniera [88],
- emissioni di gas climalteranti, viene generato uno uso importante di fonti fossili per i processi di scavo e raffinazione dei minerali, i quali produrranno, nel caso di Kvanefjeld complessivamente circa 0,35 milioni di tonnellate di emissioni di CO_2 all'anno, aumentando quindi le emissioni di CO_2 della Groenlandia del 63%, in una zona, quella artica particolarmente sensibile ai cambiamenti climatici [75],
- inquinamento dell'aria, sono generate alte quantità di particelle aerotrasportate (PM10 e PM2.5) che possono causare problemi respiratori ai lavoratori e alle popolazioni vicine; ciò che allarma maggiormente è l'esposizione al radionuclide torio 232 aerotrasportato nel particolato sospeso, la cui attività in aree limitrofe alle miniere di REE cinesi è stata documentata essere tra i $820 \frac{\mu Bq}{m^3}$ e i $39.720 \frac{\mu Bq}{m^3}$, valori molto più elevati rispetto al riferimento mondiale di $0,5 \frac{\mu Bq}{m^3}$ [108].

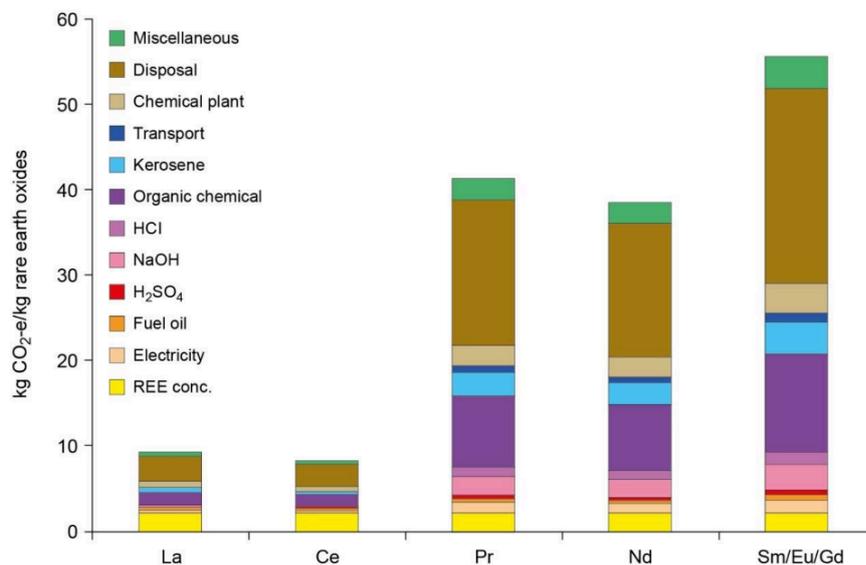


Figura 2.4: Emissioni di CO₂ per la produzione di alcuni elementi delle terre rare [62]

2.5 Principali risorse alternative

2.5.1 Sedimenti da fondali oceanici e fluviali

A largo dell'isola giapponese di Minamitorishima nell'Oceano Pacifico occidentale, è stato scoperto che il fondale marino conta circa 5000 ppm di terre rare, secondo le stime può garantire la richiesta mondiale di Ittrio per 62 anni, 47 anni di europio, 32 di terbio e 56 anni di disprosio, per una quantità totale che sta nell'intorno di 1,2 milioni di tonnellate di ossidi di terre rare solo per una ristretta area di fondale [101]. Sotto lo Sri Lanka, tra Maldive e Indonesia, nell'Oceano Indiano Equatoriale Orientale esiste un monte sottomarino, il Afanasy Niktin la cui crosta conta dalle 1727 alle 2511 ppm di REE [10]. Queste risorse sotto la superficie marina hanno, in senso più globale e generale, un grande potenziale come risorsa di metalli delle terre rare grazie all'enorme quantità disponibile e alle caratteristiche mineralogiche che garantiscono un facile processo di raffinazione a materia prima industriale, anche se portano con se, come anche alcune delle prossime risorse alternative di REE, problemi legati all'impatto ambientale, in questo caso di deturpamento degli ecosistemi oceanici. Meno abbondanti, ma comunque significative presenze di terre rare sono state osservate anche in ambienti e paesi più vicini all'Italia, come su quasi tutto il percorso del fiume Reno, che percorre buona parte dell'Europa, con una presenza di più di 340 ppm di REE nella zona della "lower rhine" (tra Olanda e Germania), area particolarmente interessata dall'industria metallurgica ed estrattiva (regione della Ruhr) [64], ma anche in zone di natura completamente opposta come il parco naturale croato dei laghi di Plitvice e in altri laghi della stessa nazione come il lago Visovac e il lago Mir sono state rinvenute quantità non indifferenti, seppur non elevate da definirli una possibile fonte redditizia di terre rare [12].

2.5.2 Prodotti di scarto industriale ed energetico

Il riciclo di sottoprodotti industriali inquinanti, è una pratica rispettosa dell'ambiente in termini di riduzione dell'inquinamento prodotto dalla gestione dei rifiuti in discariche e nelle emissioni climalteranti risparmiate dall'introduzione di nuove risorse che invece possono essere rinvenute da questi prodotti di scarto. Un altro aspetto fondamentale è quello riguardante la circolarità, che mira a non avere scarti industriali, creando un sistema in cui i materiali vengano, dopo esser stati utilizzati, recuperati e riciclati all'interno di un ciclo continuo, tale anche da diminuire l'esborso economico dell'acquisto di materie prime e di problematiche legate all'approvvigionamento da parte dei fornitori.

La produzione energetica da parte di centrali termoelettriche a carbone, è purtroppo una realtà ancora presente nella produzione energetica europea e mondiale, ma è destinata a calare, nelle stime di IRENA dell'85% entro il 2050 lasciando posto perlopiù a fotovoltaico ed eolico [55] nel trend di cambiamento del mix energetico verso una transizione energetica sempre più sostenibile e rinnovabile. Ad ora in Italia, secondo Terna, più della metà dell'energia prodotta proviene da fonti non rinnovabili e quella termoelettrica è in termini assoluti

la principale, persino in aumento tra il 2021 e 2022 di più del 6% [102], questo significa una grande produzione di fly ash. Il fly ash (in italiano tradotto spesso come ceneri volanti), come detto in precedenza, è un sottoprodotto della generazione energetica delle centrali termoelettriche a carbone, le quali operando a elevate temperature fondono le impurità presenti nel carbone sottoposto a combustione, i fumi prodotti dalla caldaia passano nei sistemi di abbattimento delle polveri (come filtri elettrostatici) dove raffreddandosi viene effettuata la separazione delle ceneri dai fumi di combustione, successivamente il fly ash viene inviato ai silos di stoccaggio diventando un rifiuto. Il carbone è uno dei materiali geologici più complessi in natura, esso contiene più di 200 minerali composti da circa 73 elementi, tra cui le terre rare legate a molecole inorganiche e organiche [9]. La Cina adopera circa 4 miliardi di tonnellate di carbone per le sue centrali termoelettriche, è stato stimato che ogni quattro tonnellate di carbone ne vengono prodotte una di fly ash, per una quantità annua prodotta nella sola Repubblica Popolare Cinese che si aggira intorno alle 500-550 milioni di tonnellate [109]. Alcuni ricercatori dell'Università di Pechino hanno stimato una presenza di REE nelle ceneri volanti provenienti dalla centrale a carbone di Qianxi nella provincia di Guizhou, pari a 630.51 ppm [109], dimostrando come questo sottoprodotto di processo può essere d'interesse come risorsa alternativa di terre rare, evitando anche problematiche legate all'inquinamento della gestione di questi rifiuti e alla salvaguardia della salute della popolazione.

Un'altra fonte alternativa di REE si è dimostrata essere il red mud (fangio rosso), esso è un sottoprodotto del processo Bayer, con il quale la bauxite (minerale ricco di ossidi e idrossidi di alluminio e di ferro, quest'ultimo ne conferisce il colore rosso) viene trasformata in alumina (ossido di Al, Al_2O_3). Oltre il 95% dell'alumina prodotta nel mondo viene ottenuta tramite il processo Bayer, il quale per ogni tonnellata di alumina prodotta, produce 1.23 tonnellate di red mud, con valori che oscillano tra 0.55 e 2.21 in base alla tipologia del minerale di bauxite usato e al tipo di processo adoperato, annualmente si contano approssimativamente 175 milioni di tonnellate di fango rosso prodotte [100]. Il red mud viene smaltito in vari modi, tra i quali c'è anche lo scarico in mare, il metodo più comune è l'accumulo in grandi bacini, dove con un metodo detto dry stacking, il fango viene essiccato dalla radiazione solare [8]. Il 4 ottobre 2010 nei pressi della città ungherese di Ajka, si è verificato uno tra i più importanti incidenti industriali e disastri ecologici, della storia europea, alle ore 12.25 l'angolo nordoccidentale della diga del bacino n. 10 che conteneva il red mud prodotto dall'azienda MAL Alluminio Ungherese, cedette, rilasciando circa un milione di metri cubi di rifiuti liquidi come un'onda alta 1-2 metri, inondando alcune località vicine e causando la morte di dieci persone e 150 feriti su un territorio complessivo di 40 chilometri quadrati [76]. A pochi chilometri dall'Italia, nella regione est e sud-est europea queste discariche sono molto presenti e contano oltre 85 milioni di tonnellate di fango rosso stoccato, causando problemi come il rischio di sversamento di inquinanti caustici per gli organismi viventi e per l'ambiente, di rilascio di contaminanti alcalini nelle risorse idriche sotterranee, e di emissioni di polverulente nell'aria [76]. Trovare nuove modalità di recupero per limitarne lo stoccaggio

in discarica è di vitale importanza, è stato stimato che oltre molti importanti elementi come zirconio e titanio, nonché la stessa allumina, è possibile reperire anche una buona presenza di terre rare, ricercatori dell'Università di Zagabria hanno stimato essere presenti in quantità di migliaia di ppm, nella precisione 934.9 nella discarica di Kidričevo in Slovenia, 1437.96 Podgorica in Montenegro e 1095.48 proprio nella precitata e ancor esistente discarica di Ajka [76].



Figura 2.5: Immagine satellitare dell'area circostante dopo lo sversamento della discarica di red mud di Ajka in Ungheria [76]

L'ultima fonte di REE da prodotti di scarto, analizzata in questa tesi è il fosfogesso (phosphogypsum o semplicemente PG). Il fosfogesso è un sottoprodotto della produzione di acido fosforico principalmente usato nell'industria dei fertilizzanti, ed è classificato come rifiuto pericoloso (a causa del suo contenuto di metalli in traccia, tra cui torio, uranio e cadmio) [8]. Anche in questo caso la collezione del rifiuto a discarica è una pratica molto frequente di smaltimento, e che comporta numerosi problemi legati, non solo alla sua gestione, ma anche all'inquinamento ambientale tra cui l'acidificazione delle acque di prossimità del bacino di stoccaggio e altre legate, invece, alla sua natura radioattiva. Un'importante produzione di PG è stata perseguita a Porto Marghera (Venezia) tra gli anni '60 e '80 del novecento, il loro smaltimento è ancor oggi presente nella discarica di Passo a Campalto con un volume pari a circa $400.000 m^3$ di fosfogessi [20]. Il PG viene in parte riutilizzato nell'industria del cemento (circa 40% della produzione mondiale) e come ammendante del suolo, secondo uno studio [91], però, il recupero delle piccole quantità di terre rare (concentrazioni medie di 266 ppm) nel fosfogesso può essere un importante risorsa economica e industriale. A titolo di esempio, nelle sole Filippine sono prodotti 10.1 milioni di tonnellate di PG, che contengono circa 2.678 tonnellate di ossidi di terre rare, queste potrebbero soddisfare il 10% della domanda nazionale annua filippina [91].

2.5.3 Space Mining

Sicuramente tra le citate fonti alternative, è la più visionaria e meno facilmente realizzabile, ma vale la pena di essere menzionata al minimo in chiave di un futuro a lungo spettro.

La crescita demografica in aumento quasi esponenziale che arriverà a 8.5 miliardi entro il 2030, 9.6 nel 2050 e nel 2100 11.2 miliardi [92] insieme al ridimensionamento, già in atto, dei giacimenti minerari, e la richiesta sempre più elevata di terre rare, porrà dei forti limiti al futuro della produzione industriale. Con l'attuale domanda è stato stimato che le REE hanno meno di 2500 anni di riserve rimaste, "le risorse materiali ed energetiche sulla Terra sono in definitiva limitate, quindi sostenere la nostra dipendenza dalle materie prime probabilmente richiederà investimenti e utilizzo di risorse extraterrestri" (vedi Figura 2.3), si può leggere così in una ricerca americana che trova nella Luna una possibile e importante risorsa mineraria, stimando una presenza di rocce contenenti REE come le monaziti, non limitandosi al nostro vicino satellite, anche Marte e alcuni meteoriti possono ospitare terre rare, principalmente nella merrillite (minerale di fosfato di calcio), "anche se non sono ancora stati trovati in concentrazioni sufficientemente elevate in questi campioni extraterrestri da giustificare la loro classificazione come risorsa mineraria" conclude la ricerca [74]. Quest'ultima affermazione è rimasta vera fino al 2024, anno in cui una ricerca cinese pubblica, ciò che era stato annunciato due anni prima dalla missione spaziale Chang'e-5, ovvero la scoperta di un nuovo minerale proveniente dalla superficie lunare, che prende il nome proprio dalla missione stessa: la changesite-(Y) minerale ricco tra gli altri elementi di Ittrio, che conta complessivamente circa il 14% in peso di terre rare [111].

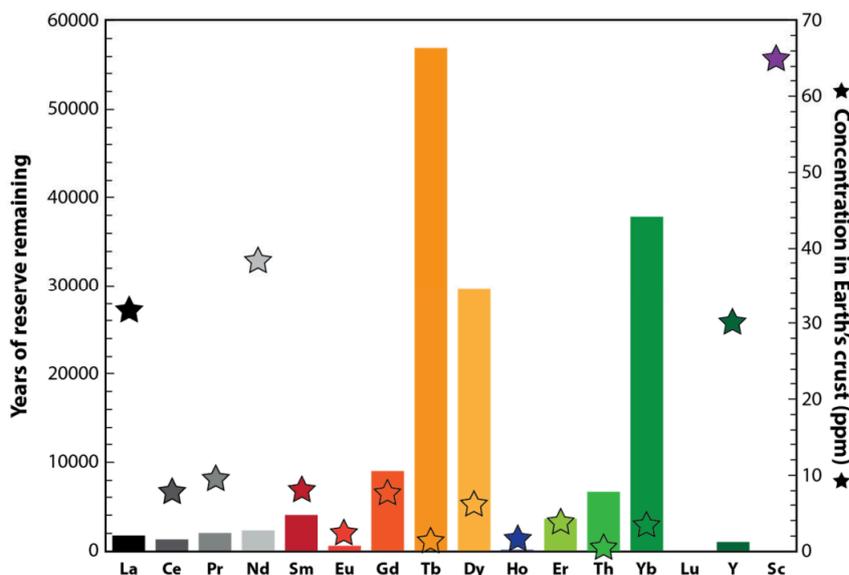


Figura 2.6: Stima delle riserve di alcune REE (ascisse) negli anni (ordinate di sinistra) e la loro abbondanza nella crosta terrestre (ordinate di destra). Le barre rappresentano il numero di anni che quell'elemento ha come riserva. La stella corrispondente illustra la concentrazione di quell'elemento nella crosta terrestre [ppm] [74], dati [49]

Le REE nella transizione ecologica

3.1 La transizione ecologica

Secondo il rapporto del Gruppo Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (IPCC) nel clima della Terra si sono rivelati alcuni importanti cambiamenti, essi sono presenti in ogni regione e in tutto il sistema climatico (ovvero l'insieme di atmosfera, idrosfera, criosfera, litosfera e biosfera), molti di questi sono senza precedenti in migliaia o centinaia di migliaia di anni, e alcuni tra quelli che sono già in atto (come il continuo aumento del livello del mare) sono irreversibili in almeno centinaia o migliaia di anni [72]. Il documento riportante la visione strategica europea a lungo termine per un'economia prospera, (moderna, competitiva) e climaticamente neutra, promulgato dalla Commissione Europea spiega con queste parole la particolare situazione climatica che stiamo vivendo: "questi cambiamenti del clima, se incontrastati, potrebbero trasformare la Terra in una "serra", e con grande probabilità i loro effetti su vasta scala diventeranno irreversibili" [33]. Questa particolare situazione è detta Cambiamento Climatico, ovvero l'insieme delle alterazioni a lungo termine delle temperature e dei modelli meteorologici, che anche se possono avvenire in maniera naturale, a partire dal 19° secolo hanno visto un considerevole aumento per opera di attività umane, perlopiù dovute alla combustione di combustibili fossili come carbone, petrolio e gas [104]. Per contrastarlo, o meglio ancora dovremo dire per mitigarlo, visto che alcuni effetti sono "incontrastabili" nel breve-medio periodo, abbiamo necessità di attuare una transizione verso modelli più sostenibili, una transizione che sia energetica, della mobilità, dell'industria, dell'economia, della società e ancora di molti altri macro aspetti; in poche parole abbiamo bisogno di una transizione ecologica. Non esiste ad ora una vera e propria definizione condivisa di transizione ecologica, (perlopiù per aspetti legati alla tassonomia energetica) anche se essa è diventata una parola largamente usata nel quotidiano, comparando nei mass media e persino dando un nome ad un Ministero della Repubblica italiana. La transizione ecologica, può essere intesa come un cambiamento del paradigma di generazione di energia, la quale prevede il passaggio da fonti e vettori energetici che producono in modo diretto gas climalteranti (GHG greenhouse gases, gas ad effetto serra) ad altre tecnologie che invece ne producono in bassi o minimi termini. Limitare l'aumento della temperatura a 1.5°C, o moderarlo comunque

al di sotto di 2°C, mantenendo un adeguato livello di sviluppo e benessere sono stati i primari obiettivi di una serie di accordi internazionali, tra i quali l'Accordo di Parigi e gli Obiettivi di sviluppo sostenibile, entrambi adottati nell'ambito delle Nazioni Unite nel 2015 [71]. Questi accordi però non hanno portato i frutti desiderati nel breve periodo, così c'è stata la necessità di doverli rincorre con dei nuovi che virassero verso futuri in cui le tecnologie impattanti trovano sempre meno posto. La Commissione Europea, attraverso il Green Deal, ha ricalibrato i traguardi da raggiungere attraverso la transizione ecologica, volendo ridurre le emissioni (rispetto ai livelli del 1990) di almeno il 55% entro il 2030, e di azzerarle (net zero emission) entro il 2050 [34]. Mentre gli Stati Uniti non hanno deciso una specifica data, la Repubblica Popolare cinese attraverso le parole del Presidente Xi Jinping ha annunciato che mirerà a raggiungere il picco delle emissioni di CO_2 prima del 2030 e otterrà la neutralità carbonica entro il 2060. La questione delle riduzioni delle emissioni cinesi è di fondamentale importanza nell'economia di produzione di gas climalteranti mondiale, secondo la IEA (International Energy Agency) non può esistere alcun percorso plausibile per limitare l'aumento della temperatura globale a 1.5 °C senza l'impegno dello Stato cinese [53]. Questi importanti obiettivi, da conseguire attraverso la transizione ecologica, devono avere a disposizione svariati "ingredienti" in termini di materie prime per poter produrre e installare le tecnologie di generazione energetica a basso impatto ambientale, e uno dei più importanti di questi sono proprio le terre rare.

3.2 Applicazioni delle REE

Le parole di Liyananadirah at al. spiegano molto bene l'importanza che hanno le terre rare nel mondo che ci circonda: "è considerato quasi impossibile per il mondo attuale avanzare senza i metalli delle terre rare. Quasi ogni prodotto tecnologico recente, come telefoni cellulari, computer, televisioni, automobili, turbine eoliche, dischi rigidi e una gamma di altri prodotti ad alta tecnologia, può testimoniare questa affermazione" [73]. La tecnologia che adopera più REE sono i magneti (vedi figura 3.1), discussi al capitolo. 2.2.1, essi si possono trovare in molteplici settori, come:

- automotive, impiegati in una varietà di sottosistemi automobilistici convenzionali, come il servosterzo, bobine, altoparlanti, ma soprattutto nei motori elettrici degli EV (Electric Veichles, veicoli elettrici), dei finestrini e dei sedili elettrici,
- informatica, utilizzati negli altoparlanti e microfoni (trasduttori acustici), nei lettori di dischi CD-ROM e DVD e negli hard-disk, grazie ai quali le testine che leggono e scrivono i dati ottengono alta stabilità nel loro movimento di rotazione,
- elettrodomestici, nei motori elettrici di condizionatori ad aria, lavatrici, asciugatrici e frigoriferi

- radiologia medica, adoperati nell'imaging a risonanza magnetica (Magnetic Resonance Imaging Scanner),
- negli aerogeneratori per l'energia eolica [106] [22].

Secondariamente le REE vengono adoperate nella produzione di catalizzatori, quelli a base di Lantanio sono impiegati nel settore petrolchimico per la raffinazione del petrolio, mentre quelli a base di Cerio sono impiegati nei convertitori catalitici presenti nei veicoli a combustione. Per quanto riguarda il riciclo di terre rare dai catalizzatori impiegati nelle vetture, essi vengono solitamente raccolti prima della rottamazione, ma con il solo scopo di riciclare metalli del gruppo del platino, allo stato attuale non esiste un vero e proprio riciclo industriale delle REE dai convertitori catalitici [62]. L'industria vetraia è stata la principale consumatrice di terre rare in passato, impiegandole per la lucidatura del vetro e come additivi per conferire colore e speciali proprietà ottiche, per esempio il lantanio costituisce fino al 50% delle lenti delle fotocamere digitali (presenti anche negli smartphone). Alcune leghe di REE vengono adoperate come anodo nelle batterie al nichel-metallo-idruro (leghe a base di lantanio), mentre come ossidi misti (mischmetal) sono impiegati in metallurgia per rimuovere impurità e nella produzione di leghe speciali, oppure, ancora, visto la loro natura piroforica, compongono le cosiddette "pietrine" degli accendisigari. Altri utilizzi, non primari in rapporto alle quantità adoperate nelle altre categorie, sono quelli che riguardano la creazione di fosfori, sostanze che emettono luminescenza, e che vengono impiegati da i display per smartphone sino ai tabelloni pubblicitari [106].

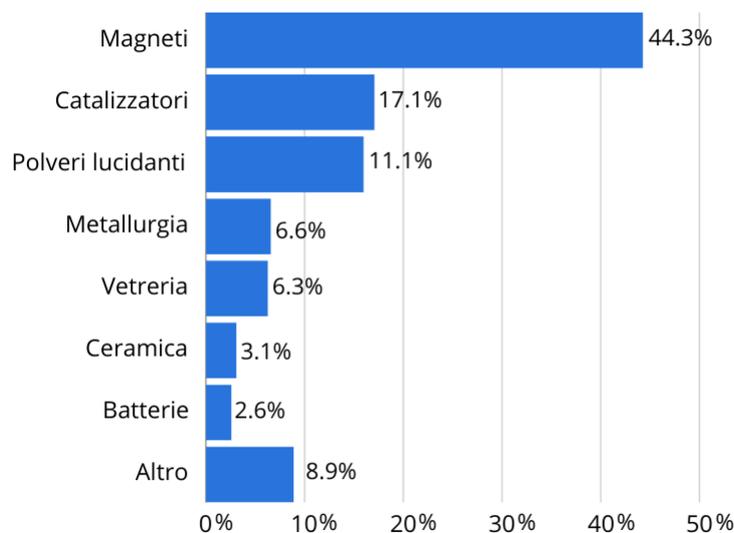


Figura 3.1: Distribuzione del consumo globale di elementi delle terre rare nel 2022 per utilizzo finale [98]

3.2.1 I magneti NdFeB nella transizione ecologica

I magneti permanenti a NdFeB (discussi precedentemente nel capitolo 2.2.1) possono venir prodotti in due modi differenti: attraverso un processo di sinterizzazione (producendo magneti detti sinterizzati) o attraverso un processo in cui la polvere della lega metallica viene riscaldata e raffreddata molto rapidamente (magnet detti legati). Il mercato mondiale di riferimento è composto dal 90% da magneti sinterizzati e solo dal 10% da quelli legati, questo è dovuto al fatto che la sinterizzazione risulta essere il metodo più economico. Durante la loro produzione, vengono solitamente generati scarti di materiale, pari a circa 15-30%, i quali vengono parzialmente riciclati durante il processo. I magneti sinterizzati a neodimio tendono a corrodersi a bordo grano, per ovviare a questo, vengono trattati superficialmente con nichel o leghe di nichel-rame (a volte anche cobalto). Grazie alle aggiunte (come visto in precedenza) di disprosio (spesso anche di terbio) questi magneti sinterizzati possono mantenere le loro proprietà magnetiche anche a considerevoli temperature (circa 350°C), caratteristica essenziale per essere utilizzati in ambienti ad alta temperatura, come nelle turbine eoliche e nei motori dei veicoli elettrici [62].

La domanda di ossidi di terre rare per l'industria che produce tecnologie per la transizione ecologica come l'energia eolica e i veicoli elettrici sul totale delle green-technology è destinata ad aumentare rispettivamente del 13.4%, 68.5% nel 2030, ciò che più preoccupa nell'approvvigionamento, è la domanda di ossidi di neodimio e disprosio, che da questi settori nel 2030 aumenteranno del 199.2% e 268.3% rispetto ai livelli del 2016 [114]. Tutto ciò si fa monito del fatto che gli ossidi di Nd e Dy avranno un ruolo sempre più importante e fondamentale nello sviluppo delle energie a basse emissioni. In questo capitolo, verranno prese in considerazione le sole tecnologie che presentano come materia prima il neodimio, il praseodimio e il disprosio, elementi che compongono i magneti a NdFeB, e che siano delle tecnologie protagoniste della transizione ecologica.

Energia Eolica

L'energia eolica si sta consolidando in Europa e in Italia come una tra le più importanti fonti di energia, crescendo molto rapidamente nell'ultimo decennio con una capacità installata che è triplicata nel periodo tra il 2012 e il 2022. Secondo IRENA (nello scenario 1.5), questa potrebbe diventare la seconda più importante fonte di produzione di energia elettrica a livello mondiale, con una capacità installata che contenebbe fino a quasi 10300 GW entro il 2050 [56]. L'energia eolica per poter generare elettricità si avvale di aerogeneratori, conosciuti anche come turbine eoliche, i quali sono delle macchine elettromeccaniche che convertono l'energia cinetica del vento in energia meccanica, la quale, a sua volta, viene convertita dal generatore in elettricità. Questi aerogeneratori necessitano di magneti permanenti a NdFeB per fornire alti livelli di efficienza e prestazioni, proprio per questo nel 2020, questi magneti sono stati adottati in quasi tutte le turbine eoliche offshore europee e in circa il 72% di quelle installate in tutto il mondo. Le turbine onshore installate nel 2020 che

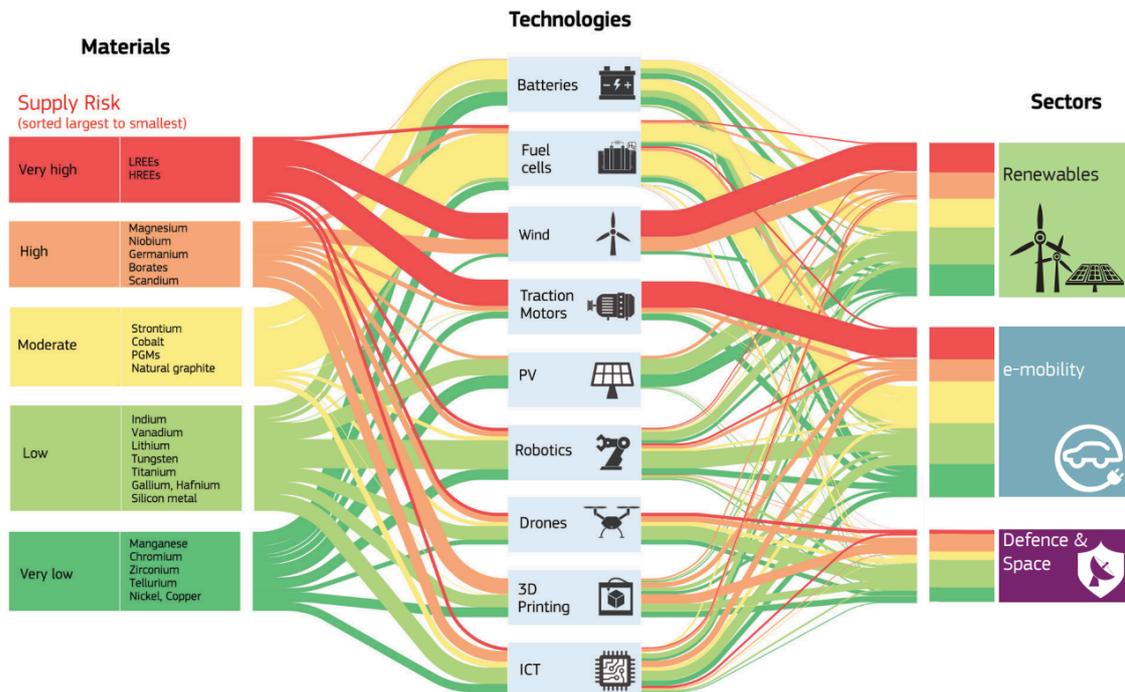


Figura 3.2: Rappresentazione semi-quantitativa dei flussi di materie prime e dei loro attuali rischi di approvvigionamento per le nove tecnologie componenti tre settori selezionati nel Report sulle CRM per tecnologie e settori strategici nell'UE 2023. [36]

adoperano magneti al neodimio, considerando che richiedono minori standard prestazionali rispetto alle offshore, erano circa il 13% nell'UE e il 22% a livello globale [18]. Nota l'enorme crescita di queste tecnologie nel 2050, per poter soddisfare gli obiettivi prefissati dalla Commissione Europea, la domanda di Nd che riguarderà solamente l'approvvigionamento per la produzione di magneti permanenti per aerogeneratori raggiungerà un livello comparabile all'attuale offerta complessiva mondiale di neodimio; per il disprosio, questa sarà quasi il doppio dell'offerta complessiva mondiale attuale, tre volte sarà per il terbio e la metà per il praseodimio [18].

Veicoli elettrici

I motori elettrici sono utilizzati in una vasta gamma di applicazioni, dai piccoli prodotti elettronici alle e-bike, dagli elettrodomestici ai grandi motori nei gruppi propulsori elettrici dei veicoli e dei trasporti pesanti. I motori elettrici forniscono propulsione e frenata rigenerativa nei veicoli elettrici e nei veicoli ibridi plug-in (PHEV). Gli EV sono da due a quattro volte più efficienti rispetto ai modelli convenzionali a motore a combustione interna, e avranno un ruolo fondamentale nella riduzione della dipendenza dai combustibili fossili e delle emissioni di gas serra [18]. I magneti a NdFeB figurano in vari componenti automobilistici, ma i motori rappresentano la loro principale applicazione, un quarto dei magneti permanenti prodotti nel mondo nel 2020 è stato impiegato nel settore automotive (si contano anche impieghi in micromotori, sensori e altoparlanti). Tale quota è destinata a crescere con l'espansione dell'uso

degli EV, se si pensa solo che il 95% dei veicoli elettrici utilizza motori con magneti al neodimio e che nel futuro le quantità richieste a livello mondiale cresceranno dalle 5000 tonnellate del 2019 fino a circa 70000 tonnellate all'anno nel 2030 [43]. Mentre nel caso dell'energia eolica, dove la sostituzione di questi magneti con ulteriori tecnologie risulta difficile per cause di perdita di efficienza, per i motori delle vetture elettriche questo è possibile, alcune case automobilistiche come BMW e Nissan hanno prodotto delle vetture senza ricorrere all'uso dei magneti al neodimio [56].

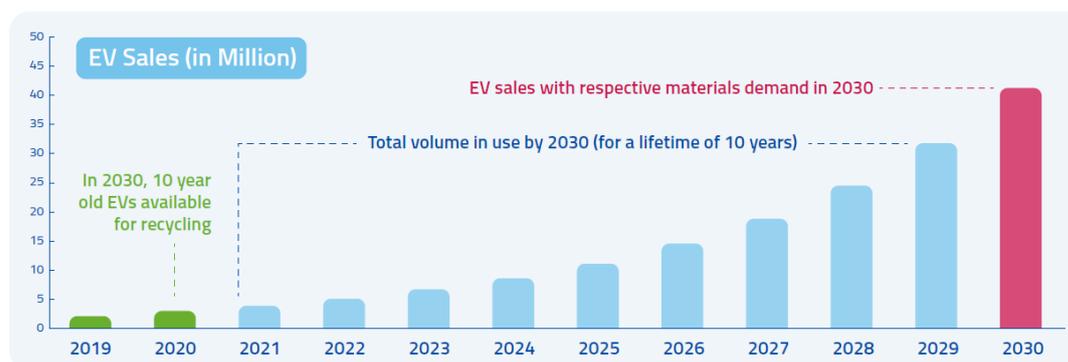


Figura 3.3: Il mercato degli EV sta crescendo esponenzialmente, considerando una vita utile di un generico veicolo elettrico pari a 10 anni, nel 2030 avremo una considerevole quantità di NdFeB da conferire a riciclo [43]

Pompe di calore

Una pompa di calore è una macchina termica capace di estrarre e trasferire energia termica, utilizzando un ciclo di refrigerazione. Nelle abitazioni, le pompe di calore vengono utilizzate per fornire riscaldamento agli ambienti e all'acqua, ma anche per raffrescare gli edifici residenziali, commerciali e industriali, inoltre, possono anche fornire calore di processo a bassa temperatura per processi industriali (con progetti dimostrativi fino a 180°C). Rispetto alla combustione di combustibili fossili per la fornitura di calore, sono straordinariamente efficienti, essendo capaci di convertire un'unità di energia elettrica da 2,5 a 5,5 unità di calore (con intervalli di efficienza tra il 250% e il 550%), a seconda della tecnologia della pompa di calore, del clima e delle esigenze d'uso finale.[58]. Con 3 milioni di unità vendute in tutta Europa nel 2022, le pompe di calore sono cresciute del +38.9% [6], dimostrandosi una tecnologia matura e sempre più diffusa per il contrasto delle tecnologie ad alto impatto ambientale come le caldaie. Secondo la IEA le pompe di calore attualmente sono responsabili della riduzione delle emissioni dei GHG di almeno il 20% rispetto a una caldaia a gas, se alimentate con elettricità prodotta da energie non rinnovabili, mentre nei paesi con mix energetico a minori emissioni questa riduzione può arrivare fino all'80% [54]. Il motore interno, che regola il funzionamento di questa tecnologia è composto da magneti a NdFeB, come nei casi sopracitati, le materie prime provengono per lo più dalla Cina, ma questo è l'unico caso tra le tecnologie per la transizione ecologica che adoperano magneti a neodimio,

in cui la produzione mondiale è concentrata in Europa (vale il 40% di quella globale, il doppio degli USA, mentre la Cina e il Giappone soddisfano entrambi il 15% della richiesta globale) [18]. Si dimostra quindi, a differenza degli EV e delle turbine eoliche, una tecnologia che seppur in crescita, è storicamente presente nel vecchio continente, tale per cui si possono mirare a ideare progetti atti al riciclo dei magneti permanenti in maniera quantitativamente interessante anche nel medio-breve periodo.

Le Materie Prime Seconde da RAEE

4.1 Accenni normativi sulla gestione dei rifiuti

La gestione dei rifiuti è una pratica di fondamentale importanza per garantire la sostenibilità ambientale e il benessere delle comunità, requisiti fondamentali sanciti anche della Costituzione Italiana (artt. 9 e 32). La gestione dei rifiuti è definita dalla Comunità Europea all'art.3 comma 9 della Direttiva 2008/98/CE come l'insieme di: raccolta, trasporto, recupero e smaltimento dei rifiuti, comprendendo anche la supervisione di tali operazioni e gli interventi successivi alla chiusura dei siti di smaltimento nonché le operazioni effettuate in qualità di commercianti o intermediari [39]. Secondo la definizione normativa italiana contenuta nell'articolo 183 del D.lgs. n.152/06 (Testo Unico Ambientale TUA), un rifiuto è una qualsiasi sostanza od oggetto, di cui il detentore abbia l'intenzione o abbia l'obbligo di disfarsene. I rifiuti sono classificati in base alla loro origine come urbani e speciali, i primi sono quelli raccolti nelle aree pubbliche e gestiti dalle autorità comunali, i secondi, invece, derivano dalle attività industriali, artigianali, commerciali e sono di responsabilità delle entità che li producono. Vengono inoltre distinti anche in base alla loro pericolosità, in pericolosi e non pericolosi, i primi presentano una o più caratteristiche elencate nell'allegato I denominato: "Caratteristiche di pericolo per i rifiuti" presente nella parte quarta del Testo Unico ambientale, mentre i secondi, semplicemente non possiedono nessuno di questi requisiti [68]. In seguito ad una serie di diatribe legate alla giurisprudenza delle definizioni che mirano a distinguere quali siano le differenze tra sottoprodotto e rifiuto, è stato ideato, nell'allegato II della Comunicazione interpretativa sui rifiuti e sui sottoprodotti del 21/02/2007, uno schema in grado di designare se lo scarto sia da intendere come rifiuto o come sottoprodotto. Nel documento viene spiegato che occorre primariamente chiedersi se il fabbricante ha deliberatamente scelto di produrre tale scarto, infatti se esso avesse potuto produrre il prodotto principale senza produrre quel materiale, ma abbia comunque scelto di farlo, in questo specifico caso tale materiale non può essere definibile come residuo di produzione [27]. L'articolo 4 della Direttiva europea quadro sui rifiuti 2008/98 e l'art. 179 del D.lgs.

n.152/06 definiscono i criteri di priorità nella gestione dei rifiuti da applicare in ordine di gerarchico, questi sono i seguenti:

1. prevenzione, ovvero la promozione di azioni (come strumenti economici, eco bilanci, ecc.) in grado di ridurre la produzione e/o la nocività dei rifiuti,
2. preparazione per il riutilizzo, tutte quelle operazioni di controllo, pulizia, smontaggio e riparazione attraverso le quali prodotti o componenti diventati rifiuti, sono preparati in modo da poter essere reimpiegati senza altro pretrattamento.
3. riciclaggio, qualsiasi operazione di recupero attraverso cui i rifiuti sono trattati per ottenere prodotti, materiali o sostanze da utilizzare per la loro funzione originaria o per altri fini (non include il recupero di energia).
4. recupero di altro tipo, qualsiasi operazione il cui principale risultato sia di permettere ai rifiuti di svolgere un ruolo utile, sostituendo altri materiali (materie prime) o di prepararli ad assolvere tale funzione, all'interno dell'impianto o nell'economia in generale
5. smaltimento, qualsiasi operazione diversa dal recupero anche quando l'operazione ha come conseguenza secondaria il recupero di sostanze o di energia.[68].

Più avanti in questa tesi sarà discusso il terzo punto gerarchico, ovvero quello riferente al riciclo, come soluzione a possibili deficienze nell'approvvigionamento di Nd, Dy e Pr per l'industria europea per la produzione di green-technology, ma anche e soprattutto per la diminuzione delle emissioni data dalla riduzione della richiesta estrattiva di materia prima vergine sostituendola con materia prima seconda, secondo i principi dell'economia circolare.

4.2 Materia prima seconda ed EoW

Secondo la Comunità Europea le materie prime seconde (MPS) sono materiali riciclati che possono essere utilizzati nei processi di produzione al posto delle materie prime vergini o insieme a queste [38]. La definizione di materia prima seconda in Italia ha subito varie modificazioni, sino alla sua abrogazione in favore della nuova definizione condivisa in tutto il territorio europeo di End of Waste (EoW, in italiano tradotta anche come cessazione della qualifica di rifiuto) dall'articolo 6 della Direttiva europea 2008/98, recepita nel TUA all'articolo 184-ter dove viene definito che, un rifiuto cessa di essere tale, nel momento in cui viene sottoposto ad un'operazione di recupero, incluso il riciclaggio e la preparazione per il suo riutilizzo, e che debba soddisfare alcuni criteri specifici, da adottare nel rispetto delle seguenti condizioni:

- la sostanza o l'oggetto sono destinati a essere utilizzati per scopi specifici (punto introdotto tramite legge n. 128 del 2019),

- esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto,
- la sostanza o l'oggetto soddisfa i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti,
- l'utilizzo della sostanza o dell'oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana [39][29].

Nel momento in cui il prodotto cessa di essere un rifiuto, secondo lo stesso articolo al comma 5, non deve esser applicata la disciplina in materia di gestione dei rifiuti ed esso, quindi, può essere considerato a tutti gli effetti una nuova materia prima, che considerata la sua provenienza, in questa tesi sarà chiamata seconda o secondaria.

4.3 I RAEE

RAEE è l'acronimo di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (vengono usate anche le diciture anglofoni WEE, Waste of electric and electronic equipment o e-waste), questi prima di divenire rifiuti vengono banalmente identificati come AEE, apparecchiature elettriche ed elettroniche, e vengono definite nell'articolo terzo della Direttiva europea 2012/19/EU (recepita in Italia dal D.Lgs 14 marzo 2014, n. 49) come quelle apparecchiature che dipendono, per un corretto funzionamento, da correnti elettriche o campi elettromagnetici nonché quelle di generazione, trasferimento e misura di queste correnti e campi, progettate per essere usate con una tensione non superiore a 1000 volt per la corrente alternata e a 1500 volt per la corrente continua [85]. Gli AEE che rispondono alla definizione di rifiuto (citata al capitolo 4.1 di questa tesi) acquisiscono la qualifica di RAEE, in Italia questi, se prodotti dai cittadini (RAEE domestici) vengono conferiti in centri di raccolta comunali o in punti di raggruppamento. I centri di raccolta sono strutture allestite dai Comuni, dove i cittadini possono conferire questi rifiuti in modo totalmente gratuito, altrimenti esistono anche i punti di raggruppamento, essi sono spazi organizzati da rivenditori o installatori di AEE per stoccare i RAEE ritirati dai consumatori. La parte terminale del processo di gestione di questi rifiuti avviene tramite il trattamento in impianti specializzati e accreditati dal Centro di Coordinamento RAEE, da dove poi solitamente alcune componenti vengono parzialmente riciclate, mentre altre possono venir conferite a discarica, a termovalorizzazione o incenerimento. Questi rifiuti vengono suddivisi in 5 raggruppamenti dall'allegato 1 del decreto 25/09/2007 n. 185 aggiornato dal D.Lgs.40/2023 essi sono:

- R1 apparecchi per lo scambio di temperatura con fluidi, come frigoriferi, congelatori e pompe di calore (possono contenere Nd e Dy nei motori elettrici),
- R2, altri grandi bianchi, come lavatrici, lavastoviglie, apparecchi di cottura e stufe (possono contenere Nd e Dy nei motori elettrici),
- R3, TV e monitor, laptop e notebook (possono contenere Nd e Dy come al punto sopra e terre rare nei monitor),

- R4, consumer electronics, come telefoni e cellulari, PC, stampanti, radio, videocamere, aspirapolvere e moltissimi altri oggetti d'uso domestico (possono contenere Nd, Dy e REE come al punto sopra),
- R4A, pannelli fotovoltaici,
- R5, sorgenti luminose, come lampade, tubi fluorescenti e LED (possono contenere terre rare) [44].

La precitata Direttiva europea sui RAEE presenta due approcci per calcolare i tassi di raccolta nei suoi Stati membri: il primo è basato sulle quantità di rifiuti elettrici ed elettronici generati in confronto a quella generata l'anno precedente, mentre il secondo viene calcolato attraverso la quantità di RAEE raccolti dividendo per la media del totale di EEE POM (acronimo inglese stante per AEE immesse sul mercato) nei tre anni precedenti. Secondo il primo metodo, il tasso di raccolta è aumentato dal 40% nel 2014 al 54% nel 2021, principalmente grazie a una maggiore raccolta rispetto alla produzione di rifiuti, secondo l'altro, invece, il tasso è cresciuto dal 39% al 50% tra il 2013 e il 2016, ma è sceso al 44% tra il 2016 e il 2020 a causa di una maggiore quantità di AEE immessi sul mercato. Ogni anno, gli Stati membri dell'UE possono scegliere uno dei due metodi per calcolare il loro tasso di raccolta e monitorare i progressi verso gli obiettivi di raccolta dei RAEE, che sono: per il primo metodo dell'85% e 65% per il secondo, entrambi a partire dal 2019. Allo stato attuale, solo 3 dei 27 Stati membri dell'Unione Europea (Croazia, Bulgaria e Polonia) hanno raggiunto l'obiettivo di raccolta stabilito, mentre la maggior parte dei altri 24 Stati membri è sotto al 50% utilizzando il metodo EEE POM [11]. In Italia la raccolta dei rifiuti elettrici ed elettronici domestici nel 2023 ha registrato un andamento negativo rispetto all'anno precedente di -3.1%, contando quasi 350 mila tonnellate di raccolta nazionale complessiva annua, ovvero 5.92 kg di RAEE pro capite, in decrescita rispetto ai 8.5 kg/ab del 2021 (valore comunque molto inferiore alla media europea di 11 kg/ab, dimostrando uno dei più bassi tassi di tutto il vecchio continente (figura 4.1)[21][40].

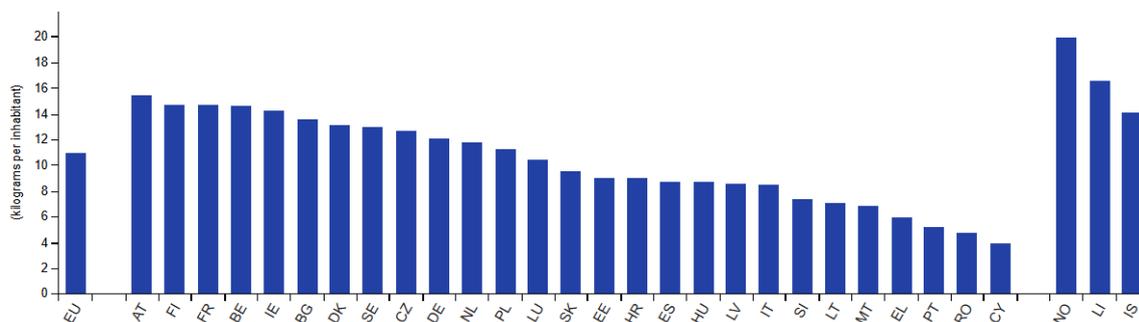


Figura 4.1: Raccolta di RAEE in Europa espressa in kg pro capite per Stato membro [40]

4.3.1 Il riciclo dei RAEE e l'economia circolare

L'epoca da poco iniziata è stata dapprima riconosciuta dal governo giapponese, e poi diventata di uso comune, come "Società 5.0", ovvero una società sostenibile che contribuisce alla sicurezza e al comfort delle persone basandosi su sistemi ciberfisici [77]. Questa nuova era che vede una piena integrazione e conoscenza su big data, internet of things (IoT), intelligenza artificiale (AI) e servizi per le persone, è in grado di facilitare la gestione di vari sistemi complessi (come l'energia e i trasporti) non altro in grado di mitigare sia i problemi sociali locali che quelli globali (come la riduzione delle emissioni di carbonio) [77]. Il concetto che più interessa, per l'oggetto di questa tesi, nella definizione di questa nuova società, è quello di olistico (tesi secondo cui il tutto è più della somma delle parti di cui è composto [32]) spesso inteso anche come circolarità, come un nuovo approccio sistematico a tutti e tre i pilastri fondamentali, quali ambiente, economia e società. L'economia circolare, secondo la definizione datagli dal Parlamento Europeo, è un modello di produzione e consumo che implica condivisione, prestito, riutilizzo, riparazione, ricondizionamento e riciclo dei materiali e prodotti, in modo da estendere il loro ciclo di vita, contribuendo a ridurre i rifiuti al minimo [86]. Questa nuova concezione è stata estesa sino ad arrivare ad un paradigma, chiamato delle 9 R, le quali possono essere condensate in tre concetti fondamentali: fabbricare e utilizzare il prodotto in maniera più intelligente, estendere la vita utile del prodotto e delle sue parti e applicare in modo utile e intelligente i materiali (composta dalla ottava R riciclo e dalla nona recupero) [63]. Come ogni definizione, anche questa accezione di nuova società si pone delle sfide importanti, infatti la circolarità dei prodotti e materiali è spesso accompagnata da grandi spostamenti fisici degli stessi da continente a continente, spinti dal costo relativamente alto per la gestione dei rifiuti nei paesi sviluppati. Le operazioni di riciclaggio si sono man mano trasferite verso paesi in via di sviluppo, dove il basso costo della manodopera e la forte domanda di materie prime hanno incoraggiato questi paesi ad accoglierle. Ogni anno vengono trasportati all'incirca 5.1 miliardi di kg di RAEE, da un paese all'altro, di cui il 65% considerati movimenti transfrontalieri illegali (schematizzati in rosa nella figura 4.2) da paesi ad alto reddito a paesi a medio-basso reddito [11]. In risposta a questa situazione, è stato adottato un trattato internazionale, noto come Convenzione di Basilea, atto a regolare i movimenti transfrontalieri di rifiuti pericolosi e del loro smaltimento, e che vieta il commercio internazionale di rifiuti pericolosi, compresi i rifiuti elettrici ed elettronici. Nel 2012 circa il 70% dei RAEE generati a livello mondiale è stato processato in Cina, cioè 28 milioni di tonnellate all'anno, sull'ammontare globale stimato di 40 [113] (attualmente se ne producono 62 [11]), donando alla prima potenza al mondo per produzione mineraria e risorse geologiche, un'altra miniera di terre rare e altri preziosi materiali fondamentali per l'industria.

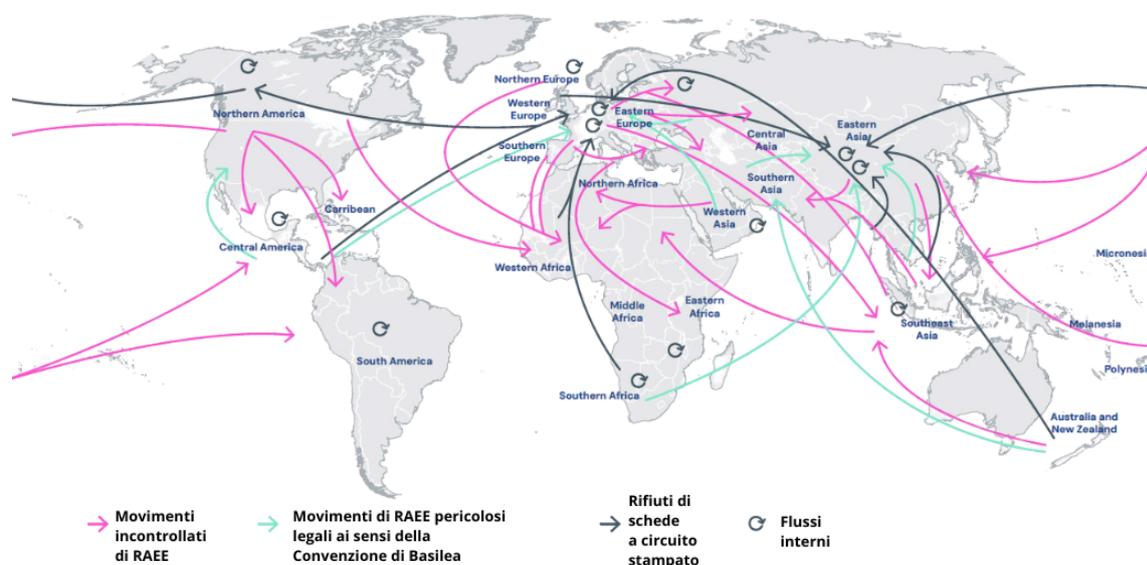


Figura 4.2: Movimenti transfrontalieri di RAEE nel mondo nel 2019 (legali in verde e illegali in rosa) [11]

4.3.2 Le miniere urbane

Anche se urban mining è un concetto relativamente recente, già nel 1969 in "The Economy of Cities", Jane Jacobs, una tra le più importanti antropologhe della storia, ipotizzò che il riciclaggio dei rifiuti dalle risorse urbane sarebbe diventato un business del futuro, dove estrarre e raccogliere in modo redditizio e competitivo metalli rari e altre materie prime, fosse stato anche importante per contrastare il degrado ambientale e le economie stagnanti nelle città [52]. Il cosiddetto urban mining (letteralmente estrazione mineraria urbana o cittadina) è il processo di recupero e riciclo da rifiuti, provenienti dall'edilizia, infrastrutture urbane, prodotti di consumo e da rifiuti dispersi negli ambienti urbani, che consiste nell'estrazione di materiali d'interesse economico-industriale. [115]. Queste miniere urbane rappresentano una crescente riserva di risorse preziose e hanno un enorme potenziale per il riciclaggio futuro, che, purtroppo, nella storia recente e passata non è mai stato intensivamente sfruttato. Secondo il Global E-waste Monitor, nel 2019 nel mondo sono stati generati 53.6 milioni di tonnellate di RAEE di cui solo il 13% è stato riciclato, delle quali circa 25 mila tonnellate sarebbero potute diventare potenziali materie prime seconde con un valore complessivo equivalente a 57 miliardi di dollari statunitensi [110]. Non ci sono solo aspetti economici dietro la grande opportunità dell'urban mining, ci sono soprattutto aspetti legati alla sostenibilità, ogni chilogrammo di materiale recuperato e riutilizzato sostituisce un chilogrammo che deve essere estratto e processato portando con sé i precitati problemi ambientali, ma anche numerosi problemi sociali (non indagati in questa tesi), citando le parole di Thomas Graedel: "possiamo creare una migliore società, se solo se ognuno, dal designer del prodotto al suo venditore, dal commerciante al cliente finale, comprende che l'urban mining riguarda il mantenimento delle risorse su cui tutta la tecnologia dipende, che sia più o meno economi-

camente vantaggioso al momento, i metalli sono doni dalle stelle che sono stati generati per miliardi di anni; dovremmo trattarli con il timore e il rispetto che meritano e ideare modi per riciclarli ancora e ancora. Solo così la sostenibilità diventerà realtà” [45].

Potenziale riciclo di magneti al NdFeB

Quest'ultimo capitolo, si pone come obiettivo di offrire, tramite un'analisi della letteratura esistente, delle proiezioni future sul possibile contributo al fabbisogno di approvvigionamento di materie prime per la creazione di magneti permanenti al neodimio per le industrie europee tramite il riciclo di rifiuti contenenti magneti a NdFeB. Lo studio condotto da Rizos et al. [93] cerca di rispondere a ciò attraverso un'analisi basata su tre step:

1. Stima delle traiettorie future di mercato per alcune applicazioni di tecnologie a basse emissioni di carbonio che adoperano magneti al neodimio (elencate in tabella 6.1) sulla base delle tendenze storiche del mercato e mediante modelli di regressione. Per queste applicazioni è stata prevista, nei primi anni di sviluppo una crescita esponenziale, seguita da un rallentamento graduale del mercato.
2. Stima della quantità complessiva di magneti che raggiungono il fine vita nel periodo di interesse (2020-2050).
3. Identificazione di due scenari futuri (detti scenario 1, quello "pessimistico-realistico" e scenario 2, quello più ambizioso) per poter stimare la quantità di NdFeB potenzialmente riciclabile attraverso metodi idro e pirometallurgici tradizionali (non viene preso in esame la biolisciviazione) in un dato anno. Questi scenari sono stati costruiti su tre variabili, che riflettono le tre fasi principali della catena di riciclo:
 - tasso di raccolta, cioè la quota di prodotti a fine vita che vengono raccolti con l'intento di essere riciclati in Europa, questi valori dipendono dalla tipologia del prodotto,
 - tasso di efficienza del disassemblaggio, che rappresenta la quantità di materiale di interesse estratto con successo durante il processo di disassemblaggio; come il tasso di raccolta i valori variano in base alla tipologia del prodotto,

- tasso di efficienza del processo di riciclo, cioè la quota di materiale fisicamente riciclato durante il processo effettivo (i valori di efficienza sono stati considerati pari all'85% per lo scenario 1 e 99% per lo scenario 2).

Per quanto riguarda la domanda di magneti permanenti a NdFeB per queste applicazioni (elencate in tabella 5.1), viene stimato che nel breve-medio termine ci sarà un aumento esponenziale fino al 2030, quando la domanda totale è destinata a triplicare rispetto ai livelli del 2020 (cioè da 12 a circa 36 mila tonnellate). Il decennio 2030-2040 sarà caratterizzato da crescita sostenuta della domanda, seppur leggermente più lenta, con un aumento complessivo del 42%, e dove i settori trainanti saranno quello degli EV e dell'energia eolica (con un aumento rispettivo del 38% e del 76%). I prospetti futuri per la generazione di rifiuti, ovvero la quantità complessiva di magneti al neodimio che raggiungeranno il fine vita, entro il 2030 sarà di circa 10 mila tonnellate, ovvero il 27% della domanda totale di magneti nello stesso anno. Intorno al 2035, un numero significativo di veicoli elettrici raggiungerà la fase di fine vita, (vedi figura 3.3) rendendo disponibili quantità significative di magneti per il riciclo. Dal 2040 al 2050, seguendo una traiettoria simile a quella osservata negli anni 2030-2040, la quantità di magneti al NdFeB che raggiungeranno il fine vita aumenterà costantemente, raggiungendo oltre le 33 mila tonnellate nel 2050.

Tabella 5.1: Categorie di applicazioni e relative applicazioni

Categoria di applicazione	Applicazioni
Settore automotive	Applicazioni nei veicoli termici e veicoli, biciclette, monopattini e moto elettriche
Settore energetico	Turbine eoliche offshore e onshore
Consumer electronics	Computer desktop, laptop, smartphone, stampanti, fotocamere digitali, rasoi elettrici
Trasduttori acustici	Cuffie e auricolari, microfoni, altoparlanti
Elettrodomestici	Lavatrici e asciugatrici, pompe di calore, frigoriferi, lavastoviglie, forni a microonde, aspirapolvere
Applicazioni industriali	Motori, pompe e robotica industriali
Applicazioni mediche	Imaging a risonanza magnetica (MRI)

Da queste previsioni è stata calcolata la potenziale futura quantità di materie prime seconde che potrebbero soddisfare l'approvvigionamento per l'industria europea per la produzione di magneti a NdFeB detta anche secondary supply, tenendo conto delle perdite di materiale che si verificano lungo le principali fasi del processo di riciclo (tra cui disassemblaggio e raccolta). Secondo le stime nel breve e medio termine quasi metà di questa secondary supply potrebbe essere soddisfatta dal riciclo dei rifiuti provenienti da applicazioni nei veicoli convenzionali e dalle e-bike, e quasi il 30% da elettrodomestici, elettronica di consumo e dispositivi audio. L'enorme crescita della mobilità elettrica riuscirà a soddisfare la maggior parte della domanda di approvvigionamento, a partire dagli anni '30 in poi, mentre a causa della loro vita utile relativamente lunga, gli aerogeneratori probabilmente giocheranno un ruolo marginale in termini di approvvigionamento secondario, raggiungendo tra il 6% e il

10% nel 2030 e tra il 13% e il 19% nel 2050 in base ai due scenari (figure 6.1 e 6.2). In

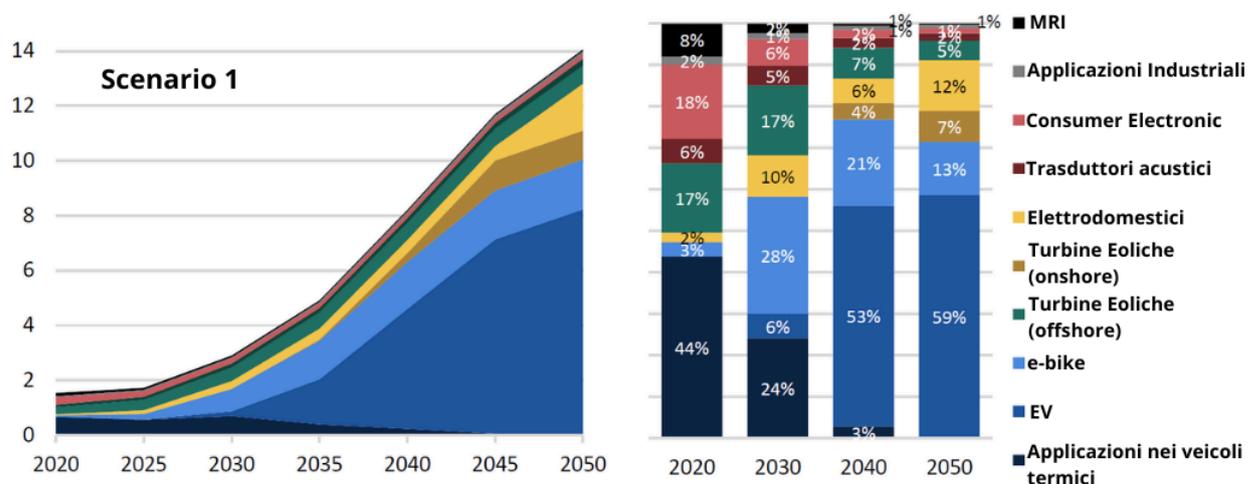


Figura 5.1: Potenziale approvvigionamento da materie prime seconde di magneti NdFeB (secondary supply) in Europa nelle applicazioni considerate (elencate in tabella 6.1) nello Scenario 1, espresse in migliaia di tonnellate (a sinistra) e in percentuali (a destra) [93]

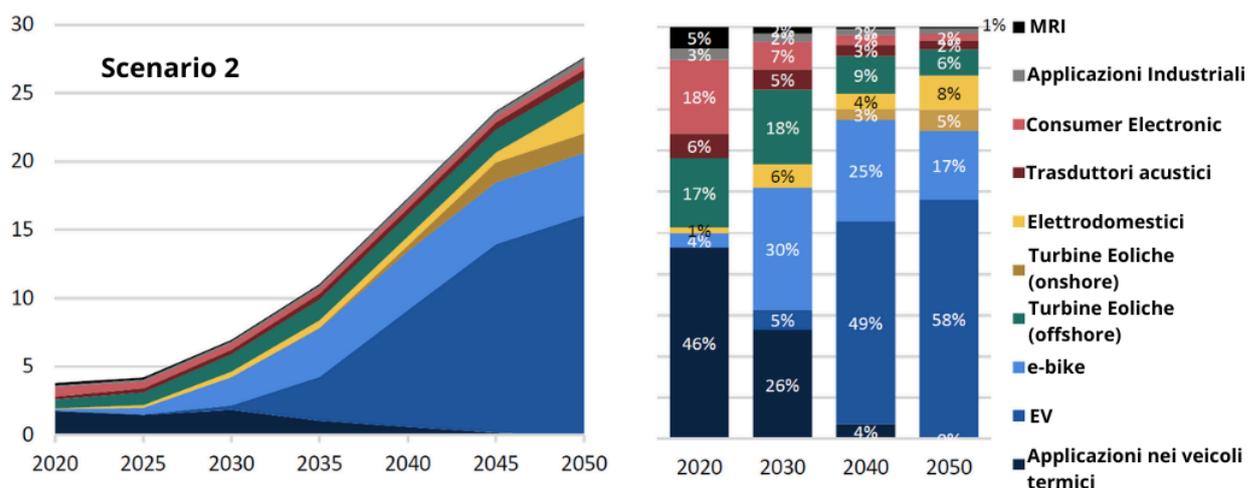


Figura 5.2: Potenziale approvvigionamento da materie prime seconde di magneti NdFeB (secondary supply) in Europa nelle applicazioni considerate (elencate in tabella 6.1) nello Scenario 2, espresse in migliaia di tonnellate (a sinistra) e in percentuali (a destra) [93]

conclusione, la secondary supply per la produzione di magneti permanenti al neodimio, nel caso in cui fosse istituita e perseguita un efficace catena di riciclo dei magneti NdFeB in Europa, come discussa in questa tesi, potrebbe soddisfare nel breve-medio termine (2025-2030) tra l'8% e il 19% della domanda complessiva di magneti NdFeB. Nella seconda metà degli anni '30, grazie a un graduale rallentamento della domanda e a una maggiore disponibilità di magneti a fine vita, il riciclo inizierà a svolgere un ruolo sempre più importante. Entro il 2040, questa secondary supply potrebbe soddisfare tra il 16% e il 34% della domanda complessiva di magneti al neodimio, mentre nel 2050, il rapporto tra approvvigionamento secondario e domanda potrebbe avvicinarsi al 50% nello scenario più ottimistico [93].

Processi di riciclo di magneti al NdFeB

Il riciclo dei magneti permanenti al neodimio, pone delle importanti sfide tecnologiche che saranno discusse in questo capitolo; allo stato attuale solo l'1% di tutte le REE in Europa viene riciclata [36], e grazie al quale nel 2022 sono stati processati 7200 tonnellate di neodimio in Europa [11] (anche se questo dato è in disaccordo con la maggior parte della letteratura disponibile). Per contrastare ciò la Comunità Europea ha deciso di finanziare un progetto tramite Horizon 2020 che riunisca stakeholder pubblici e privati per arrivare a due obiettivi a partire dal 2027: fare in modo che uno ogni quattro dei magneti NdFeB prodotti in Europa sia fatto con materiali riciclati, integrandoli anche in nuovi prodotti, e istituire impianti di riciclaggio e linee di produzione in diversi paesi europei [87]. Le sfide che si pongono nel riciclo non sono solo legate alla non-azione, alla mancanza di conoscenza e ai possibili costi competitivi della materia prima vergine, ma sono legate anche, specialmente per i motori elettrici, al design del prodotto che rende complesso il disassemblaggio dei magneti permanenti. Attraverso il progetto DEMETER, si è riuscito a realizzare un prototipo di design che permettesse un elevato tasso di riciclo, inoltre, è stato calcolato che il tasso di riciclo realizzabile per un motore elettrico commercializzato attualmente varia tra il 60% e il 70% [59]. Un importante aspetto è quello legato al concetto di progettazione del design per il riutilizzo: creare un motore progettato per permettere il riutilizzo del suo magneti su nuovi dispositivi, considerando che questo può mantenere inalterate le proprietà magnetiche e meccaniche dopo lunghi utilizzi, potrebbe significativamente ridurre la domanda di materie prime ed eliminare la necessità di operazioni successive al disassemblaggio.

Successivamente al disassemblaggio una parte fondamentale per ottimizzare i processi di riciclo è quella della riduzione dimensionale, questo passaggio prevede la riduzione e l'uniformazione delle dimensioni iniziali dei rifiuti in ingresso al processo di trattamento, principalmente tramite via meccanica, spesso questo passaggio è anche indicato, in base ai macchinari impiegati, come triturazione, macinazione o frantumazione. Per la riduzione dimensionale vengono generalmente adoperate due tipologie diverse di tecnologie: il mulino a martelli (ad asse orizzontale o verticale) e il trituratore a coltelli. Il primo esegue la triturazione del

rifiuto usando delle masse rotanti (i martelli) fissate su un albero rotante (a velocità di circa 1000-1500 giri a minuto), il secondo, invece, adopera una serie di lamine montate su uno o più alberi orizzontali (fino a 3) che si muovono in senso opposto (a velocità di circa 50-200 giri/min) [5]. Per il trattamento dei rifiuti di natura magnetica, è necessario che queste tecnologie siano costruite con materiali amagnetici, considerando che ciò comporterebbe costi elevati e difficoltà tecnologiche, e che, inoltre, durante le operazioni di disassemblaggio, la presenza di un forte magnete complica il processo, si procede, quindi, ad una preventiva smagnetizzazione, in modo da semplificare le primarie operazioni di riciclo. A questo scopo, si può applicare ai magneti un forte campo magnetico esterno con polarizzazione opposta, oppure, in alternativa, si può riscaldare il magnete al di sopra della sua temperatura di Curie (vedi capitolo 2.2), anche se quest'ultima è una procedura dispendiosa in termini di energia, può essere interessante perché può degradare anche eventuali resine e colle. Durante il disassemblaggio, inoltre è particolarmente importante che il rivestimento superficiale rimanga intatto, perché se esso venisse meno, il materiale del magnete inizierebbe a ossidarsi perdendo le sue particolari e preziose proprietà [50]. Dopo aver smagnetizzato, disassemblato e ridotto dimensionalmente, otteniamo una polvere amagnetica della lega metallica di NdFeB contenete, dipendentemente dalla tipologia di magnete, circa tra un quarto e un terzo di neodimio in peso (35% [90], 23.9% [31]), all'incirca 1% di disprosio, meno dell'1% di boro e per il restante è composto principalmente da ferro, in parti minori da praseodimio e altri elementi. Allo stato attuale, la ricerca si sta concentrando sull'identificazione di un processo atto al riciclo del neodimio da questi magneti che sia scalabile industrialmente ed economicamente interessante. I metodi noti possono essere generalmente distinti in due categorie principali: quelli che si basano principalmente su operazioni di idrometallurgia e quelli che utilizzano principalmente tecniche pirometallurgiche. L'idrometallurgia viene definita come la tecnica di estrazione dei metalli da minerali (o leghe metalliche) tramite metodi in soluzione acquosa, mentre la pirometallurgia utilizza metodi a secco e a temperature elevate [48].

6.1 Idrometallurgia

L'idrometallurgia, come detto in precedenza, si occupa dell'estrazione dei metalli mediante metodi in soluzione acquosa (principalmente soluzioni di acidi forti) e comprende generalmente tre fasi principali:

1. Lisciviazione: processo di estrazione solido-liquido che consiste nella separazione di uno o più componenti solubili da una massa solida mediante un solvente liquido.
2. Concentrazione e purificazione: la soluzione lisciviata viene quindi concentrata e purificata per rimuovere le impurità e aumentare la quantità di metallo per unità di volume.
3. Recupero del metallo, il metallo viene recuperato dalla soluzione attraverso processi di riduzione e precipitazione.

Nonostante presenti significativi vantaggi economici e ambientali in confronto alla pirometallurgia (che verrà discusso nel sottocapitolo successivo), l'idrometallurgia è soggetta a problematiche relative all'elevato consumo di reagenti chimici (se non rigenerati, come vedremo nell'esempio dell'acido nitrico) e di acqua. Quest'ultima, adoperata nei processi, deve essere preventivamente trattata per rimuovere le impurità presenti naturalmente, poiché esse potrebbero alterare il processo, questo porta conseguentemente con sé una richiesta energetica e dei costi aggiuntivi.

In questa tesi, a puro scopo esemplificativo e dimostrativo, è stato preso in oggetto un processo di lisciviazione acida per via idrometallurgica, con l'obiettivo di identificare i migliori reagenti e di stimare l'influenza di alcuni parametri di processo sull'efficienza di lisciviazione del neodimio a partire da un rifiuto triturato di magnetite permanente, attraverso alcune esperienze sperimentali disponibili in letteratura. Non sono stati presi in esame ulteriori processi di concentrazione, purificazione e recupero, ma sono solo brevemente esposti nel sottocapitolo seguente.

6.1.1 Lisciviazione acida idrometallurgica

Il sistema preso in esame prevede la lisciviazione acida ossidativa idrometallurgica di un rifiuto di magnetite permanente a NdFeB triturato finemente con l'obiettivo ultimo di estrarne il neodimio come Nd_2O_3 , materia prima nella produzione di questi magneti. Il processo nella sua totalità prevede come primo processo la lisciviazione, il lisciviato risultante viene successivamente inviato a un reattore per la precipitazione del ferro. In questo reattore, l'introduzione di $NaOH$ consente di generare un ambiente alcalino, aumentando il pH a circa 2-3 unità (partendo da circa 1-2 unità), facilitando così la precipitazione del ferro. Successivamente, nel terzo reattore, viene introdotto dell'acido ossalico ($H_2C_2O_4$) per poter permettere al Nd di precipitare come $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. L'ultimo passaggio è quello che prevede la calcinazione del sale idrato ottenuto precedentemente, ottenendo l'ossido di neodimio.

Scelta reagenti di lisciviazione

I dati sperimentali sono stati estrapolati dall'esperienza di Rabatho et al. [90]. L'esperimento è stato effettuato in un beaker chiuso mescolato (con un agitatore non magnetico, in questa specifica esperienza, il magnetite non viene preventivamente smagnetizzato) in cui vengono effettuate le misurazioni di temperatura (tenuta costante da una piastra riscaldante) e il prelievo dei campioni. Il volume della soluzione è costante e pari a 50 mL per i test senza aggiunta di H_2O_2 e 60 mL con l'aggiunta di perossido di idrogeno (10 mL a 0,3 M). La massa del campione per tutte le esperienze è di 5,0 g di NdFeB triturato finemente (diametro di $250\mu m$). Questo primo sottocapitolo si pone come obiettivo di stimare il comportamento del sistema con l'aggiunta di differenti reagenti acidi per la lisciviazione dei magneti NdFeB, in modo da massimizzare il riciclo finale di Nd identificando il miglior

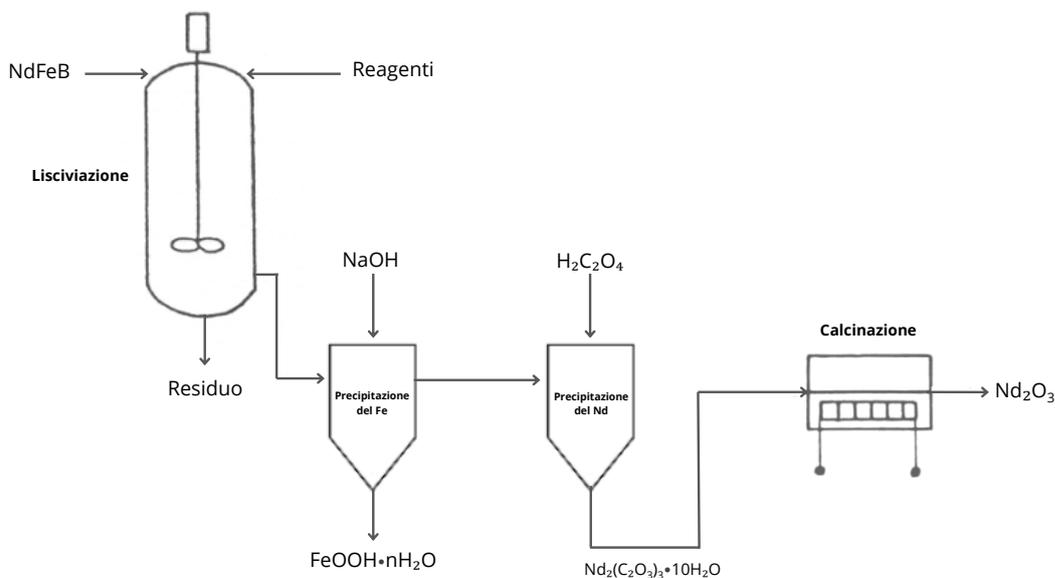


Figura 6.1: Schema del Processo completo [90].

reagente o combinazione di reagenti. Le esperienze sono state conseguite usando come solvente: $(NH_4)_2SO_4$, H_3PO_4 , HNO_3 e HCl (Fig. 6.2) e in aggiunta è stato investigato l'effetto dell'ossidante H_2O_2 nelle soluzioni di HCl e HNO_3 (Fig. 6.3).

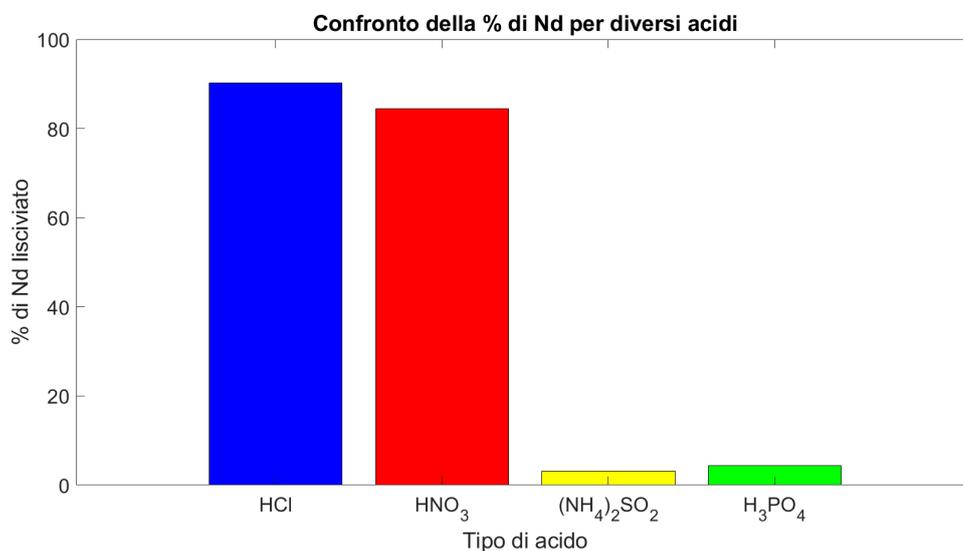


Figura 6.2: Confronto tra reagenti di lisciviazione sulla dissoluzione di Nd [90]

Dalla figura 6.2 notiamo come la quantità di Nd ottenuta nel lisciviato sia molto bassa per il solfato d'ammonio e per l'acido fosforico, i quali consequenzialmente non saranno più presi in considerazione. Sia l'acido cloridrico che nitrico dimostrano, invece, delle rese abbastanza soddisfacenti rispettivamente del 90.3 e dell'84.4%. Si è deciso di osservare il comportamento della lisciviazione con la coppia acido-ossidante HCl e HNO_3 con H_2O_2 . Queste esperienze sperimentali condotte per confrontare l'effetto della coppia reagente acido-perossido di idro-

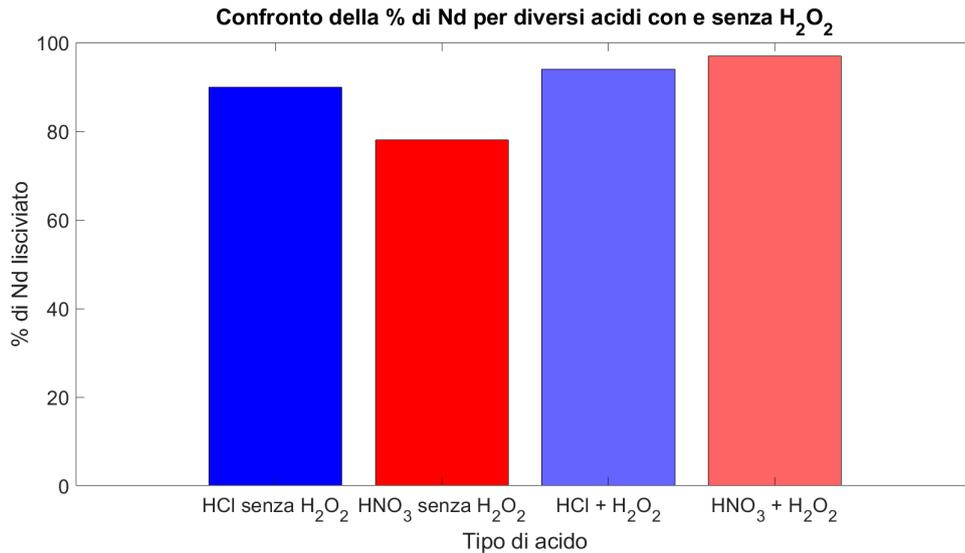


Figura 6.3: Confronto tra reagenti di lisciviazione sulla dissoluzione di Nd con aggiunta e senza H_2O_2 [90].

geno sono state svolte in un tempo ridotto di 120 minuti rispetto ai precedenti 180 minuti e con un volume complessivo di 60 mL anziché 50 mL. Questo ha comportato valori con acido senza H_2O_2 inferiori rispetto ai precedenti. La figura 6.3 mostra come l'aggiunta del perossido di idrogeno abbia complessivamente migliorato il processo, aumentando la percentuale di Nd lisciviato. I migliori risultati sono stati ottenuti con la coppia $HNO_3 + H_2O_2$, raggiungendo il 97% di efficienza del processo di lisciviazione del Nd da rifiuti triturati di magneti a NdFeB.

Analisi di sensibilità

L'analisi di sensibilità parametrica stima come un sistema risponde ai cambiamenti dei parametri chimico-fisici che lo caratterizzano [107] mentre l'analisi di regressione è usata per comprendere la relazione tra una variabile dipendente e una o più variabili indipendenti [2]. I dati sperimentali sono stati estrapolati dall'esperienza di Kaya et al. [31] (riportati in tabella 6.1, dove M è la molarità dell'acido [mol/L], T temperatura [°C], R è il rapporto solido/liquido [adimensionale] ed S la velocità di mescolamento [rpm]). L'esperimento è stato effettuato in un pallone di vetro a fondo tondo da 1 L con 0.2 L di acido nitrico (65%) diluito. La miscela nel pallone è stata agitata con un agitatore meccanico a diverse velocità per 30 minuti, sono stati inoltre variati anche altri parametri come: la molarità dell'acido, il rapporto solido/liquido e la temperatura del sistema oltre che la velocità di agitazione dello stesso. Ulteriori parametri che incidono sull'efficienza del processo di lisciviazione come la quantità di Nd contenuta nel feed e la granulometria del magnete preventivamente triturato non verranno discussi in questa tesi, ma sono tenuti costanti nelle esperienze sperimentali, ciò, quindi, permette una complessiva valutazione dei parametri precitati.

N° prova	M [mol/L]	R [-]	T [°C]	S [rpm]	Efficienza [%]
1	1	1/10	20	200	23
2	1	1/20	40	350	59
3	1	1/30	60	500	79
4	2	1/10	40	500	69
5	2	1/20	60	200	78
6	2	1/30	20	350	96
7	3	1/10	60	350	91
8	3	1/20	20	500	84
9	3	1/30	40	200	88

Tabella 6.1: Data set sperimentale [31]

Retta di regressione lineare multipla per l'efficienza di lisciviazione

Non potendo rilevare nella letteratura scientifica delle equazioni che modellizzassero il sistema in oggetto, è stata ricercata una retta di regressione lineare multivariabile che avesse come variabili indipendenti i precitati parametri (M [mol/L], R [-], T [°C], S [rpm]) e come variabile dipendente l'efficienza del processo con l'obiettivo di poter stimare l'efficienza di lisciviazione in base ai parametri sperimentali. Utilizzando il data set (tabella 6.1) è stata estrapolata la seguente equazione di regressione:

$$REE_{efficiency} = 27.67 + 17.00M - 366.15R + 0.43T + 0.05S$$

l'efficienza è espressa come percentuale tra il valore di REE (neodimio e disprosio) estratte nel lisciviato rispetto a quella di terre rare di partenza presenti nel magnete triturato in alimentazione.

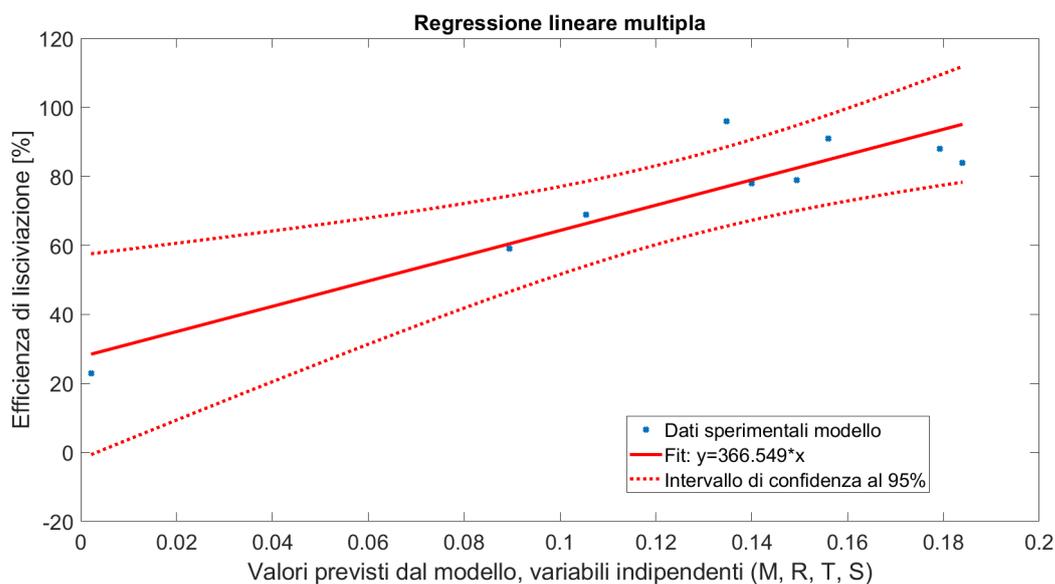


Figura 6.4: Retta di regressione ottenuta su tutto il data set

Dalla figura 6.4 osserviamo che il valore di efficienza della sesta esperienza, non altro quello più elevato (valori raffigurati con una x azzurra) risulta fuori dalla zona di confidenza. Decidiamo di escludere questo valore in modo da far diminuire l'errore quadratico medio che risulta essere in questo caso pari a 12.3 e aumentare il coefficiente di regressione ($r^2 = 0.848$). Tramite l'equazione di regressione ricalcolata:

$$REE_{efficiency}^{(ricalcolato)} = 6.028 + 17M - 250.78R + 0.7045T + 0.0478S$$

Constatiamo che la retta di regressione ricalcolata ha un errore quadratico medio che vale

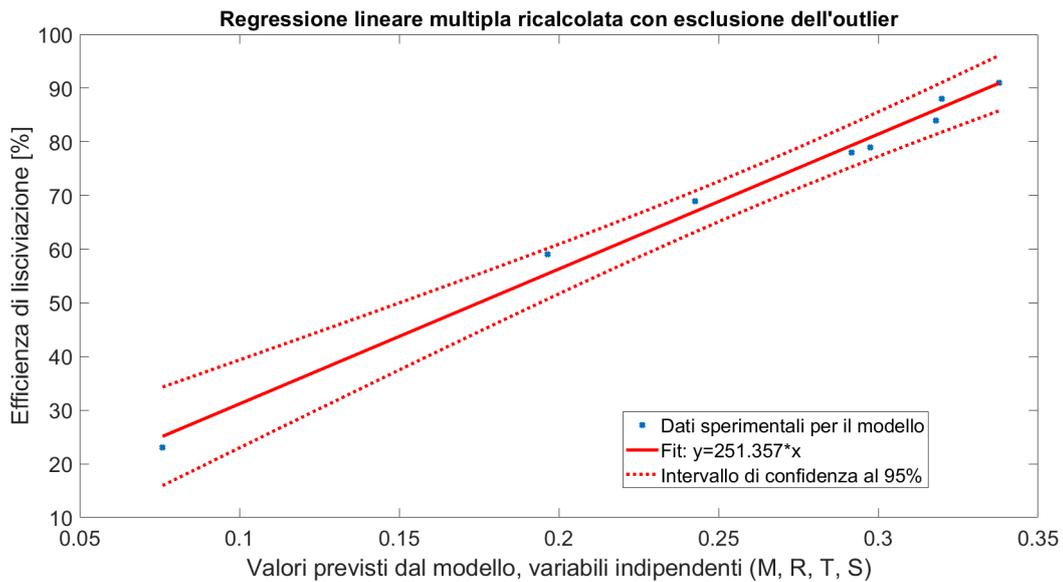


Figura 6.5: Retta di regressione ricalcolata ottenuta su 8 valori del data set.

in questo caso 3.32, con un coefficiente di regressione $r^2 = 0.99$, si può quindi ritenere soddisfacente. Dalla tabella 6.2 notiamo che il p-value dell'intercetta ha un valore molto alto

	Valore coefficiente	Errore Standard	p-value
Intercetta	6.0281	6.6052	0.42873
M	17	1.3543	0.00109
R	-250.78	42.206	0.0095303
T	0.70448	0.085801	0.0037812
S	0.047778	0.0090286	0.013166

Tabella 6.2: Coefficienti stimati, errori standard e p-value per la retta di regressione multipla

(equivalente a 0.42873, superiore quindi ad $\alpha = 0.05$ scelto come livello di significatività) decidiamo, dunque, di ometterla dall'equazione, in modo che a valori nulli di M, R, T e S l'efficienza sia equivalente a zero, migliorandone l'efficacia e rendendola anche di più semplice utilizzo, ottenendo l'equazione finale:

$$REE_{efficiency}^{(ricalcolato)} = 17M - 250.78R + 0.7045T + 0.0478S \quad (6.1)$$

Dalla tabella 6.2 e dall'equazione 6.1, si può notare che l'efficienza di lisciviazione è particolarmente sensibile alle variazioni della concentrazione dell'acido e del rapporto solido/liquido, questo si può notare dal fatto che i coefficienti di M e R sono i più elevati. Tuttavia, è importante notare che i valori del rapporto solido/liquido sono negativi, e quindi nonostante il coefficiente di R sia molto elevato in valore assoluto, il prodotto del parametro con il coefficiente non risulta altrettanto alto, l'efficienza può comunque essere molto sensibile alle variazioni di R. Ragionamento inverso vale per la velocità di agitazione, dove il coefficiente è basso ma i valori del parametro sono alti. La temperatura non ha un coefficiente elevato però nell'intervallo tra 20 e 60°C può influenzare l'efficienza fino a circa 28 punti percentuali, la sensibilità dell'efficienza alle variazioni di T sarà discussa successivamente. Possiamo inoltre aspettarci che i parametri M e R abbiano il maggiore impatto sull'efficienza del processo di lisciviazione.

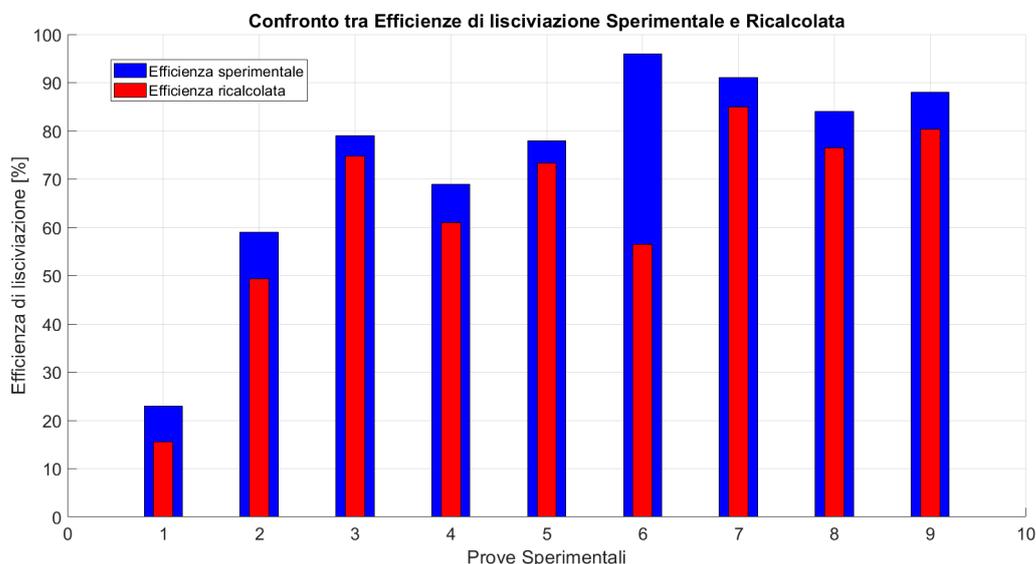


Figura 6.6: Confronto tra i valori sperimentali di efficienza e quelli calcolati usando l'equazione 6.1

Dalla figura 6.6 si osserva che l'equazione 6.1 fornisce risultati simili alle prove sperimentali, tali da poter affermare che essa possa aiutare nella previsione dell'efficienza del processo in modo relativamente attendibile in un range operativo non troppo dissimile da quello adoperato in questa tesi. Condizioni distanti da quelle in oggetto potrebbero portare la retta di regressione a superare valori del 100% di efficienza, condizione non permessa dalla legge di conservazione dell'energia. Per meglio stimare il processo e offrire un'equazione che sia maggiormente efficace servirebbe un data set più ampio in quantità di esperienze, in quantità di valori variati e di parametri (tra cui sicuramente le tempistiche di processo e la grandezza del diametro del rifiuto triturato in alimentazione), nonché un modello statistico più accurato di una retta di regressione.

Stima dei parametri ottimali di processo

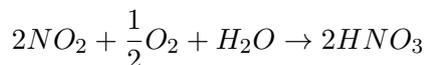
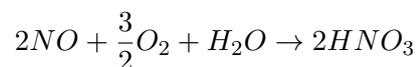
L'analisi di sensibilità è stata eseguita sui parametri di tabella 6.1, con l'obiettivo di delimitare dei valori ottimali di processo. Per fare ciò viene riportati alcuni grafici in grado di mostrare la relazione tra un parametro di riferimento, che sarà riportato in ascissa, e l'efficienza di lisciviazione (in ordinata) al variare degli altri parametri di processo. Su questi grafici sono state ricercate e riportate le rette di regressione lineari per ciascun altro parametro non di riferimento, di cui sono anche state calcolate le equazioni per l'analisi statistica (riportate nelle tabelle sottostanti i grafici). Nell'esperienza di Kaya et al. [31] sono stati variati complessivamente 4 parametri con 3 valori differenti per ciascuno (elencati nella tabella 6.1 e riportati nei prossimi sottocapitoli con 3 colori differenti), a ogni valore del parametro di riferimento (in ascissa) vale uno di efficienza (in ordinata) il cui colore è descrittivo del parametro non di riferimento in modo da mostrare le interdipendenze di questi due parametri. Verranno anche analizzate le equazioni delle rette di regressione calcolate nelle diverse condizioni, espresse come $y = mx + c$ (con m coefficiente angolare e c l'intercetta) confrontandole tra loro. In particolare analizzando la pendenza di queste rette potremmo stimare che:

- per una pendenza elevata ci si potrà attendere un'alta sensibilità al cambiamento, tale che un piccolo aumento dei altri parametri provochi un alto valore di efficienza (se la pendenza è positiva, mentre valori bassi se negativa). Ciò potrebbe significare, quindi, che il parametro in discussione è molto efficace ad alti valori e poco a bassi (o viceversa), ma anche che potrebbe portare a inefficienza se non ben controllato.
- Una pendenza moderata dimostra una media sensibilità come efficienza di estrazione.
- Una bassa pendenza dimostra che il parametro è poco sensibile, i cambiamenti dello stesso hanno effetti ridotti sull'efficienza. Questo può essere preferibile in sistemi che deficientano nel controllo, poiché anche se non stringentemente controllato quel parametro non inficia in grosse riduzioni di efficienza, ciò può essere anche intrapreso per ragioni economiche che premettono di adoperare meno energia o meno reagente o altri fattori che saranno poi discussi nel dettaglio.

Concentrazione dell'acido

La concentrazione dell'acido può venir riferita ad una misura indiretta del pH della soluzione in cui avviene il processo. La scelta della tipologia dell'acido è stata discussa nel capitolo precedente, ed è stato selezionato l' HNO_3 come reagente di lisciviazione. Questo acido non è molto comune in processi di lisciviazione idrometallurgici, rispetto all' H_2SO_4 o all' HCl , per lo più per ragioni di costo. In passato, i processi con acido nitrico erano spesso considerati poco rispettosi dell'ambiente e pericolosi. Questa percezione sta cambiando, e la lisciviazione con l' HNO_3 sta guadagnando terreno in idrometallurgia grazie alla sua rigenerazione, diminuendo così il consumo, l'impatto ambientale e i costi [13]. Durante la lisciviazione si

formano gas di ossidi d'azoto (NO_2 e NO , che possono essere usati per rigenerare l'acido da cui si sono generati, questo è possibile addirittura nello stesso reattore iniettando ossigeno secondo le reazioni



La produzione dell'acido nitrico è però influenzata dai due ossidi prodotti: è preferibile che dal processo venga prodotto più monossido che diossido, poiché il consumo di HNO_3 è ridotto nel primo caso e alto nel secondo. La concentrazione iniziale di acido nitrico è fondamentale per la produzione di un ossido piuttosto che l'altro, con concentrazioni inferiori al 20%, si produce quasi esclusivamente NO puro, al 40% circa il 50% di monossido e il 50% di diossido, mentre con il 70% di HNO_3 si produce il 90% di NO_2 [48]. Bisognerà quindi considerare, tre le altre cose, che il consumo dell'acido nitrico è favorito operando con soluzioni a basse concentrazioni dello stesso.

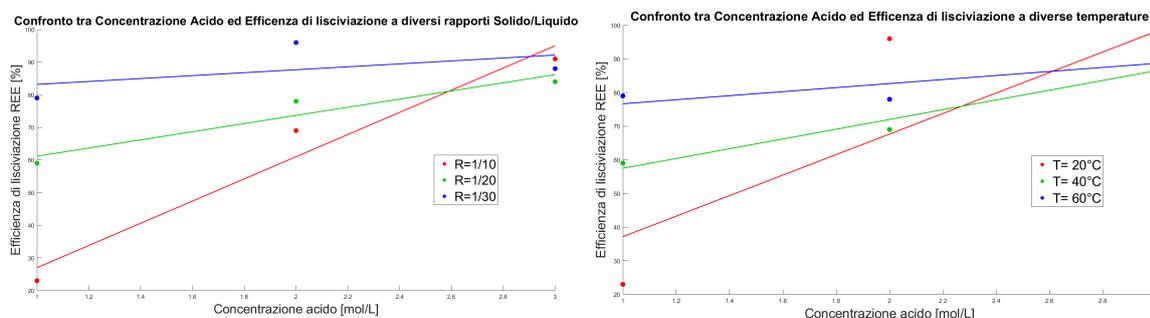


Figura 6.7: Confronto tra M ed efficienza a diversi valori di R a Figura 6.8: Confronto tra M ed efficienza a diversi valori di T

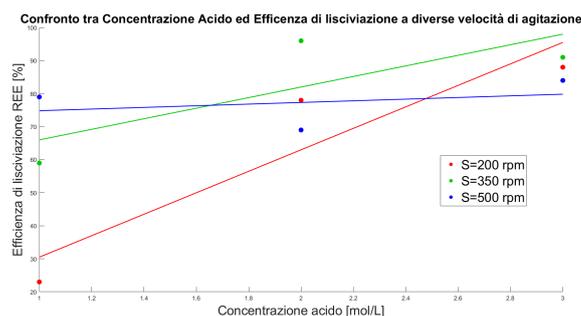


Figura 6.9: Confronto tra M ed efficienza a diversi valori di S

Osserviamo che:

- per il rapporto solido/liquido, (fig. 6.7, tab. 6.3) l'efficienza aumenta in modo generale all'aumentare della molarità dell'acido. Dalle equazioni si osserva una pendenza positiva. La pendenza è più marcata per il rapporto 1/10, rispetto agli altri due rapporti, questo può suggerire che una maggiore quantità di solido a parità di liquido, a con-

Tabella 6.3: in riferimento alla figura 6.7

R	Colore	Eq. Retta
1/10	Rosso	$y = 34x - 7$
1/20	Verde	$y = 12.5x + 48.67$
1/30	Blu	$y = 4.5x + 78.67$

Tabella 6.4: in riferimento alla figura 6.8

T [°C]	Colore	Eq. Retta
20	Rosso	$y = 30.5x + 6.67$
40	Verde	$y = 14.5x + 43$
60	Blu	$y = 6x + 70.67$

Tabella 6.5: in riferimento alla figura 6.9

S [rpm]	Colore	Eq. Retta
200	Rosso	$y = 32.5x - 2$
350	Verde	$y = 16x + 50$
500	Blu	$y = 2.5x + 72.33$

centrazioni elevate di acido, favorisce il processo in termini di efficienza. Più è elevato il rapporto solido/liquido più rifiuto, quantitativamente parlando, verrà processato e quindi sarà ottenuta una quantità maggiore rispetto agli altri a parità di numero di processi svolti, se si considera il seguente processo come batch (diminuirebbe le volte in cui il processo andrebbe ripetuto a parità di Nd lisciviato ottenuto in output).

- Per la temperatura, (fig. 6.8, tab. 6.4) l'efficienza di lisciviazione aumenta con la concentrazione acida a tutte le temperature esaminate, l'incremento è maggiore a temperature più basse e minore a quelle più alte (pendenze rispettive di 30.5 e 6 per 20 e 60°C). Questo potrebbe essere dovuto a fenomeni di dissoluzione del Nd che sono meno favorevoli a temperature più elevate in soluzioni a pH più ridotto. Un buon bilanciamento può essere quello di operare a temperatura ambiente (considerando il valore T=20°C) diminuendo così l'economia del processo, ma "investire" in controllo e acquisto di acido, arrivando quindi alla condizione stimata di massima efficienza ottenibile in questo caso.
- Per la velocità di agitazione, (fig. 6.9, tab. 6.5) l'efficienza di lisciviazione aumenta con la concentrazione di acido per valori di 200 e 350 rpm, non così marcatamente per 500 rpm (pendenza quasi unitaria). Questo indica che una velocità di agitazione moderata è ottimale per l'estrazione dei REE a concentrazioni di acido alte, dove un'agitazione troppo elevata può non essere vantaggiosa. Dove prevale la scelta economica, insita nel moderare la quantità di acido, e in sistemi non ben controllati, scegliere un'elevata velocità di agitazione permetterebbe di avere un processo non molto sensibile e che risponde a efficienze non elevate ma nel range del 70-80%.

Temperatura

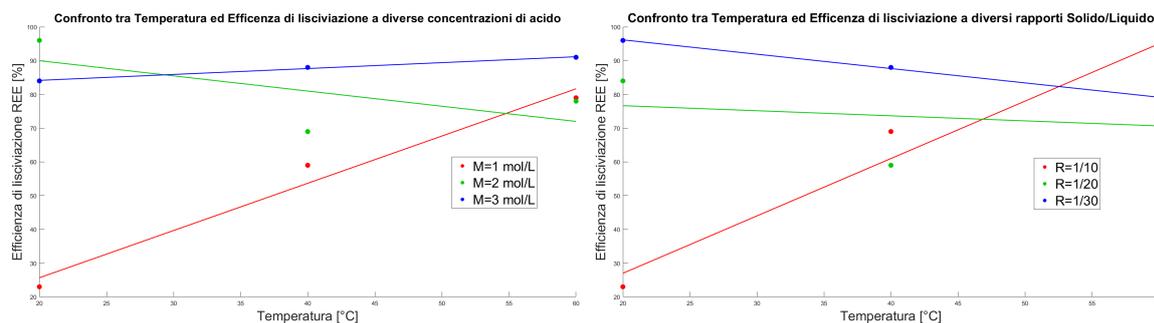


Figura 6.10: Confronto tra T ed efficienza a diversi valori di M Figura 6.11: Confronto tra T ed efficienza a diversi valori di R

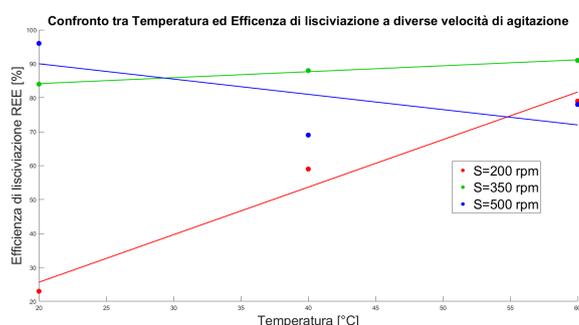


Figura 6.12: Confronto tra T ed efficienza a diversi valori di S

Tabella 6.6: in riferimento alla figura 6.10

M	Colore	Eq. Retta
1	Rosso	$y = 1.4x - 2.33$
2	Verde	$y = -0.45x + 99$
3	Blu	$y = 0.175x + 80.67$

Tabella 6.7: in riferimento alla figura 6.11

R	Colore	Eq. Retta
1/10	Rosso	$y = 1.7x - 7$
1/20	Verde	$y = -0.15x + 79.67$
1/30	Blu	$y = -0.425x + 104.67$

Tabella 6.8: in riferimento alla figura 6.12

S [rpm]	Colore	Eq. Retta
200	Rosso	$y = 1.4x - 2.33$
350	Verde	$y = 0.175x + 80.67$
500	Blu	$y = -0.45x + 99$

Osserviamo che:

- per la concentrazione di acido, (fig. 6.10, tab. 6.6) l'efficienza aumenta all'aumentare della temperatura a meno della retta verde (riferente al valore di 2 mol/L, con pendenza leggermente decrescente -0.45). In particolare questo comportamento in assonanza con il grafico di figura 6.8 potrebbe suggerire l'esistere di interdipendenza tra i valori di R ed S che portano a questo particolare comportamento. Possiamo affermare che, come

ci potevamo attendere, efficienze elevate si ottengono a T ed M elevati, ma per la molarità di 1 mol/L in concomitanza ad alte T può essere un più valido e ragionevole compromesso che permetta un minor consumo di acido e un più facile riciclo.

- Per il rapporto solido/liquido, (fig. 6.11, tab. 6.7) l'efficienza aumenta con la temperatura nel solo caso della retta rossa riferente a R più alto (1/10, pendenza 1.7), mentre diminuisce leggermente per i rapporti di 1/20 e 1/30. Ciò indica che a rapporti più alti di solido/liquido, l'efficienza è più sensibile alla temperatura, è quindi preferibile scegliere a bassi-medi R un bassa temperatura, ad alti rapporti s/l una alta T.
- Per la velocità di agitazione, (fig. 6.12, tab. 6.8) solo la retta riferente a 500 rpm, ovvero il più alto valore di S, è decrescente (pendenza -0.45), le altre sono crescenti, moderatamente la verde e più marcatamente la rossa. Scegliere una velocità di agitazione intermedia consente di ottenere elevati valori di efficienza su un ampio intervallo di temperature, permettendo l'uso di un sistema di controllo meno rigoroso e riducendo, così, i costi operativi.

Rapporto Solido/Liquido

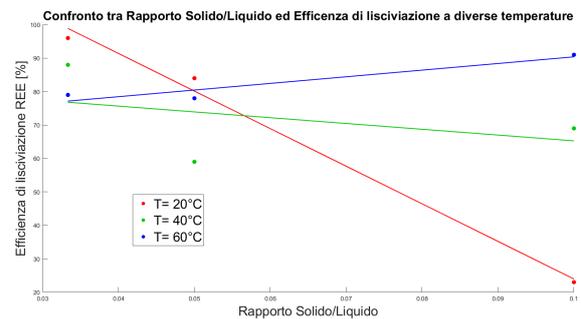
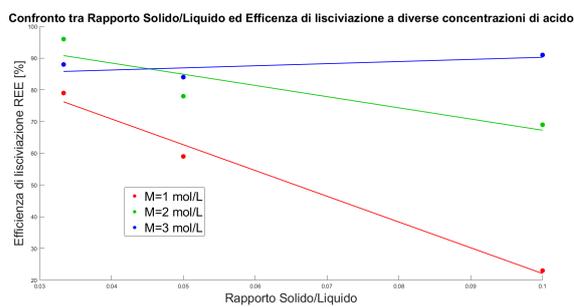


Figura 6.13: Confronto tra R ed efficienza a diversi valori di M

Figura 6.14: Confronto tra R ed efficienza a diversi valori di T

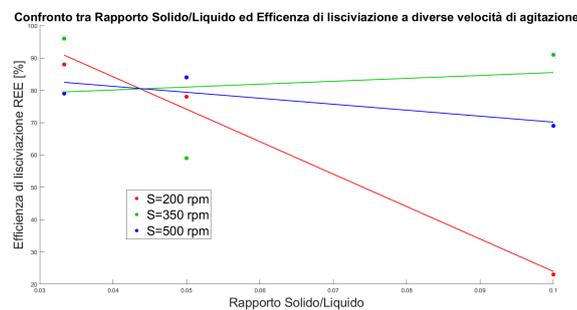


Figura 6.15: Confronto tra R ed efficienza a diversi valori di S

Tabella 6.9: in riferimento alla figura 6.13

M	Colore	Eq. Retta
1	Rosso	$y = -812.3x + 103$
2	Verde	$y = -353.1x + 102.6$
3	Blu	$y = 66.9x + 83.6$

Tabella 6.10: in riferimento alla figura 6.14

T [°C]	Colore	Eq. Retta
20	Rosso	$y = -1123.8x + 136.3$
40	Verde	$y = -173.1x + 82.6$
60	Blu	$y = 198.5x + 70.5$

Tabella 6.11: in riferimento alla figura 6.15

S [rpm]	Colore	Eq. Retta
200	Rosso	$y = -1003.85x + 124.35$
350	Verde	$y = 90x + 76.5$
500	Blu	$y = -184.61x + 88.61$

Si osserva che in tutti e tre i grafici i risultati sono quasi opposti a quelli precedentemente riportati, come previsto, dato che il coefficiente nell'equazione di $REE_{efficiency}^{(ricalcolato)}$ è l'unico negativo, vedremo, inoltre, più avanti anche come siano persino parzialmente in contrasto con alcune affermazioni osservate dai grafici dedicati agli altri parametri. Dai grafici sovrastanti si può notare che:

- per la concentrazione di acido, (fig. 6.13, tab. 6.9) l'efficienza per molarità medio-basse ha valori più elevati a rapporti più bassi, con una pendenza delle rette marcatamente discendente, con l'eccezione della retta blu, riferente alla molarità più alta (pendenza positiva 66.9). Se si desiderasse lavorare a molarità basse o medie si potrà propendere ad adoperare bassi valori di R, viceversa ad alte concentrazioni di acido preferiremo alti rapporti solido/liquido, il che può essere anche un vantaggio in termini di quantità di prodotto lisciviato (discusso in precedenza nel sottocapitolo dedicato ad M). La bassa dispersione dei dati intorno alle linee di regressione, specialmente per 1 e 3 mol/L, indica che questi parametri sono fondamentali per predire l'incidenza sull'efficienza di lisciviazione.
- Per la temperatura, (fig. 6.14, tab. 6.10) alti valori di efficienza sono ottenuti a basse T e bassi valori di rapporto solido/liquido, ma la retta rossa (T=20°C) è anche quella con una maggior pendenza in decrescita (che vale -1123.8) tale da rendere l'efficienza molto sensibile a questo parametro. La retta blu è l'unica che presenta pendenza positiva, ottenendo buona resa ad alti rapporti s/l. Ragioni economiche potrebbero far propendere la scelta verso una bassa temperatura solo se viene garantito un buon controllo della stessa, ragioni in base alla quantità prodotta invece per lavorare ad alte temperature.
- Per la velocità di agitazione, (fig. 6.15, tab. 6.11) solo la retta verde (S= 350 rpm) ha pendenza positiva, le altre decrescono all'aumentare di R. Adottare una velocità di agitazione media può essere un buon compromesso in termini economici e di controllo

(quella in cui l'efficienza è meno sensibile alla variazione del parametro) offrendo un soddisfacente range di valori di efficienza (nell'intorno dell'80%).

Velocità di agitazione

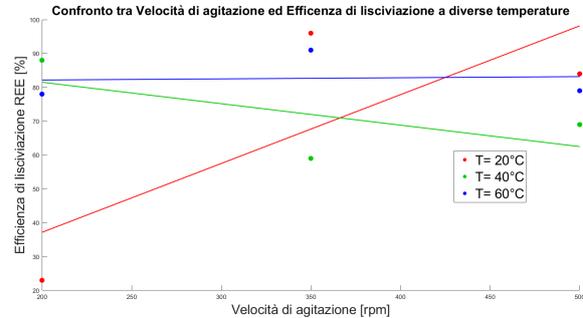
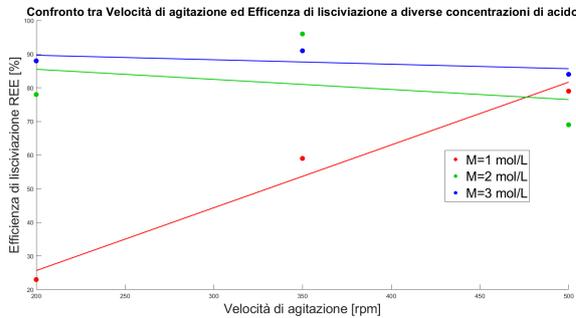


Figura 6.16: Confronto tra S ed efficienza a diversi valori di M

Figura 6.17: Confronto tra S ed efficienza a diversi valori di T

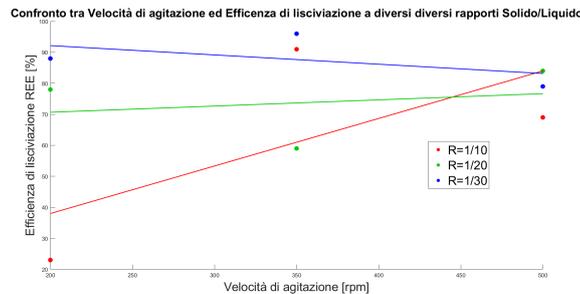


Figura 6.18: Confronto tra S ed efficienza a diversi valori di R

Tabella 6.12: in riferimento alla figura 6.16

Tabella 6.13: in riferimento alla figura 6.17

M	Colore	Eq. Retta
1	Rosso	$y = 0.186x - 11.67$
2	Verde	$y = -0.03x + 91.5$
3	Blu	$y = -0.013x + 92.33$

T [°C]	Colore	Eq. Retta
20	Rosso	$y = 0.203x - 3.5$
40	Verde	$y = -0.063x + 94.16$
60	Blu	$y = 0.0033x + 81.5$

Tabella 6.14: in riferimento alla figura 6.18

R	Colore	Eq. Retta
1/10	Rosso	$y = 0.153x + 7.33$
1/20	Verde	$y = 0.02x + 66.67$
1/30	Blu	$y = -0.03x + 98.16$

Come è stato detto in precedenza, tra tutti i parametri in analisi, quello della velocità di agitazione è quello che influisce meno nella variazione dell'efficienza del processo. Osserviamo che per tutti e tre i grafici sovrastanti, l'efficienza è molto sensibile solamente al più basso valore di ogni parametro in analisi (rette rosse), i quali offrono sempre una pendenza negativa

in tutti i casi, mentre per gli altri parametri la pendenza è meno marcata. Dai grafici sovrastanti si può ulteriormente notare che:

- per la concentrazione di acido, (fig. 6.16, tab. 6.12) alte molarità offrono alte efficienze a praticamente per ogni valore di S , e sempre più elevate di ogni altro valore di M .
- Per la temperatura, (fig. 6.17, tab. 6.13) ad alti valori di T , l'influenza di S è praticamente nulla, è invece opposta per $T=20^{\circ}\text{C}$ e 40°C , nel primo caso la pendenza è positiva e nel secondo negativa, anche se molto ridotta (pari a -0.063).
- Per i rapporti solido/liquido, (fig. 6.18, tab. 6.14) la condizione di bassi valori di R e bassi valori di S può essere una scelta ottimale in termini di economia di processo, invece alti valori di R e alte velocità di agitazione può essere una scelta ottimale in termini di quantità di Nd lisciviato.

Conclusioni analisi di sensibilità sull'efficienza di lisciviazione

Per poter giungere alle conclusioni sono state delineate tre casistiche differenti che si distinguono da diversi criteri produttivi ed economici, alle quali è stato trovato il miglior compromesso in termini di valori dei parametri che stimano la massima efficienza al processo. Bisogna premettere che le figure 6.13, 6.14 e 6.15 sono in antitesi rispetto alle altre presenti in questa tesi. Procediamo quindi sulla base di tali premesse con un'analisi dei risultati ottenuti per ciascuna casistica. Esse possono essere distinte come:

1. Ottimizzazione su base economica, di sostenibilità e di sicurezza, in modo da cercare di minimizzare i costi nel consumo di acido, massimizzandone il suo riciclo, e sul controllo di processo. Creare meno scarto implica non solo minori costi per la gestione dei rifiuti, ma anche più sicurezza a livello operativo. I parametri ottimali potrebbero essere:
 - Concentrazione di acido bassa (1 mol/L) riducendo i costi dei reagenti e massimizzandone il riciclo.
 - Temperatura elevata (60°C), questa casistica non è particolarmente adatta per costi elevati di energia.
 - Rapporto solido/liquido basso ($1/30$) peccando, però, di minor quantità di Nd prodotta in un singolo processo.
 - Velocità di agitazione media (350 rpm) per un compromesso tra efficienza e costi di agitazione.
2. Ottimizzazione sulla base della massima quantità di rifiuto processato in termini di rifiuto trattato per ciclo, diminuendo la quantità di cicli ci potrebbero essere guadagni in termini economici, che però sono dipendenti da ulteriori parametri non oggetto di questa tesi. I parametri ottimali potrebbero essere:

- Concentrazione di acido alta (3 mol/L) aumentando però i costi dei reagenti, diminuendone il riciclo e aumentando problematiche operative, di sostenibilità e di sicurezza.
 - Temperatura bassa (20°C), diminuendo i costi relativi all'energia.
 - Rapporto solido/liquido alto (1/10) aumentando la quantità di Nd prodotta in un singolo.
 - Velocità di agitazione media (350 rpm) per le ragioni sopra riportate.
3. Ottimizzazione di massima efficienza, è la casistica, perlopiù teorica, in cui considerazioni economiche, di sostenibilità e problematiche operative vengono messe in secondo piano rispetto all'obiettivo di ottenere il massimo valore di efficienza del processo di lisciviazione. I parametri ottimali per questa casistica sono tipicamente i valori massimi di ciascun parametro, a eccezione del rapporto solido/liquido, il quale offre valori di efficienza più elevati a valori minori ($R=1/30$). Questo comportamento può essere spiegato matematicamente dall'equazione 5.1, il cui coefficiente relativo al rapporto solido/liquido è l'unico che diminuisce il valore dell'efficienza.

6.1.2 Biolisciviazione

Anche se non tutta la letteratura è concorde nel considerarla una tecnica idrometallurgica, in questa tesi, considerando che viene condotta per via umida comparirà come tale. La biolisciviazione (bioleaching) può essere definita come il processo di estrazione di metalli da minerali o altri materiali utilizzando microrganismi che possono produrre loro stessi agenti di lisciviazione, come acidi, per ossidare e solubilizzare i metalli in soluzione [82]. Possono venir impiegati diversi tipi di microrganismi, tra cui funghi, archaea e batteri, sia autotrofi che eterotrofi, per estratte terre rare impiegando vari meccanismi di biolisciviazione sia da fonti di REE primarie che secondarie. I batteri più presenti nella letteratura scientifica trattante la biolisciviazione delle terre rare sono i *acidithiobacillus ferrooxidans* e i *acidithiobacillus thiooxidans* [82], essi sono dei gram-negativi che possono crescere in condizioni aerobiche, a un pH compreso tra 1 e 3, utilizzano la CO_2 presente nell'aria come fonte di carbonio, non necessitando, quindi, di integrazioni di carbonio organico e, inoltre, i *a.ferrooxidans* utilizzano il Fe^{2+} come fonte di energia, caratteristiche, queste, molto vantaggiose per operare una lisciviazione acida [46]. Per il regno dei funghi sono state maggiormente studiate i generi delle *aspergillus* e dei *penicillium*, particolari muffe capaci di avere interessanti rese di lisciviazione delle REE. La biolisciviazione si è affermata come una tecnologia alternativa a quelle tradizionali, offrendo il vantaggio di essere più sostenibile rispetto ai tradizionali processi idrometallurgici e pirometallurgici. Grazie alla necessità di operare a temperature relativamente basse e grazie alla ridotta necessità di acquisto di reagenti, se non del tutto assente, rispetto ai processi metallurgici tradizionali, questi processi possono essere condotti con costi significativamente più bassi. Secondo Jin et al. [61] è possibile diminuire ancora

i costi operativi e aumentare la sostenibilità del processo adoperando scarti dell'industria agricola, tra cui i sottoprodotti della lavorazione del mais e delle patate, come substrati alternativi per il metabolismo microbico nella biolisciviazione di rifiuti contenenti neodimio, disprosio e praseodimio, con rese poco inferiori a quelle ottenute operando con glucosio raffinato. Sebbene le esperienze sperimentali su scala laboratorio pervenute nella letteratura siano promettenti, per l'up-scaling su scala industriale esistono numerose lacune [69], anche se l'esperienza condotta in merito da Auerbach et al. [7] impiegando *leptospirillum ferrooxidans* (un batterio che presenta comportamenti simili all'*acidithiobacillus ferrooxidans*) up-scalando il processo in un bioreattore da 3.5L, alimentato da magneti a NdFeB triturati (non smagnetizzati) ha ottenuto delle efficienze di lisciviazione molto alte, pari al 99% per il disprosio, 91% per il neodimio e 75% per il praseodimio. La principale problematica della biolisciviazione industriale riguarda le tempistiche di processo. L'esperimento condotto da Auerbach et al. ha richiesto diversi giorni: 21 per la crescita batterica, seguiti dall'aggiunta del campione di magneti triturato, dove la sopra citata efficienza è stata raggiunta dopo 14 giorni.



Figura 6.19: Schema del processo di riciclo di magneti NdFeB tramite biolisciviazione adoperando scarti dell'industria agricola come substrati alternativi per il metabolismo microbico secondo Jin et al. [61] (copyright immagine del bioreattore ©Steroglass S.R.L., della polvere di Nd_2O_3 ©Stanford Advanced Materials)

6.2 Pirometallurgia

Come predetto, la pirometallurgia, è una macrocategoria di lavorazioni metallurgiche condotte a elevate temperature. Questo consequenzialmente non porta con sé le problematiche proprie dell'idrometallurgia, come l'elevato consumo di acqua e di reagenti acidi, ma ne pos-

siede ulteriori, che spesso fanno propendere nella scelta di un processo metallurgico per via umida piuttosto che secca. Le alte temperature richieste dal processo (circa 1200°C, contro i massimo 100°C dei processi idrometallurgici) necessitano di un'elevata quantità di energia per essere mantenute, il che, oltre a rappresentare un considerevole contributo alle emissioni di gas climalteranti se prodotta da fonti fossili, comporta anche un notevole onere economico. Tradizionalmente gli impianti pirometallurgici, a tal proposito, sono accompagnati da fornaci alimentate da carbone o gas, il che comporta una produzione di sottoprodotti di combustione, che devono essere captati e trattati preventivamente al rilascio in atmosfera, aumentandone così i costi operativi, ma anche di investimento. Sono metodi meno selettivi di quelli per via umida, infatti generalmente non sono adatti a trattamenti di minerali particolarmente complessi o a bassa concentrazione di metallo da separare, però permettono di operare in scala maggiore rispetto all'idrometallurgia, che nel confronto è limitata nelle quantità processate. Infine in pirometallurgia l'operatore è costretto a trasferire le scorie fuse prodotte dal forno fusorio in cui avviene il primo step del processo, ad un altro utilizzando grandi e pesanti crogioli rivestiti di materiale refrattario, mentre in idrometallurgia vengono adoperate delle pipeline per trasferire la soluzione acquosa da trattare tra le varie fasi del processo [48].

Conclusioni

Questa tesi ha dimostrato la fondamentale importanza delle terre rare, in particolare del neodimio, disprosio e praseodimio, per la creazione di magneti permanenti che sono e saranno una fondamentale tecnologia per raggiungere gli obiettivi prefissati dalla Comunità Europea, per la riduzione delle emissioni di gas climalteranti (net-zero 2050). Considerati i problemi ambientali causati dall'industria mineraria e il quasi-monopolio nell'estrazione di questi elementi da parte della Repubblica Popolare cinese, Nd, Pr e Dy sono tra le materie prime più critiche per il vecchio continente, e per garantire il loro approvvigionamento l'Europa ha bisogno di investire nella creazione di un efficiente catena di riciclo dei magneti a NdFeB. Per raggiungere questo obiettivo, sono necessarie politiche capaci di: massimizzare la collezione di RAEE e di altri rifiuti contenenti questi magneti, ripensare e imporre un design che permetta un più semplice disassemblaggio dei magneti dai motori elettrici e delle altre applicazioni, l'investimento, nel breve periodo, nella ricerca volta all'up-scaling dei processi industriali non tradizionali, come la biolisciviazione (molto promettente in termini economici e di sostenibilità), nella installazione nel breve periodo di processi industriali idrometallurgici a basso impatto ambientale (compresi di riciclo dell'acqua e rigenerazione dell'agente di lisciviazione, nonché condotti con energie rinnovabili) e ultimo ma non meno importante, accrescere la consapevolezza e la conoscenza sia del produttore che del consumatore sul riciclo di questi fondamentali elementi.

Indice delle abbreviazioni

Abbreviazione	Spiegazione
CRM	Critical Raw Materials-Materie Prime Critiche
REE	Rare Earth Elements-Elementi delle Terre Rare
HREE	Heavy Rare Earth Elements-Elementi delle Terre Rare Pesanti
LREE	Light Rare Earth Elements-Elementi delle Terre Rare Leggere
EI	Economic importance-Importanza Economica
SR	Supply risk-Rischio di Fornitura
ppm	parti per milione
REO	Rare Earth Oxides - Ossidi di Terre Rare
GHG	greenhouse gases
TUA	Testo Unico Ambientale, D.lgs. n.152/06
EoW	End of Waste o Cessazione della qualifica di rifiuto
RAEE	Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche
AEE	Apparecchiature elettriche ed elettroniche
PG	Phosphogypsum-Fosfogesso

Bibliografia

- [1] Europium for color tv from the newest and largest rare-earth separation plant. *JOM*, 17:824–828, 1965.
- [2] *Regression Analysis*, pp. 450–452. Springer New York, 2008.
- [3] 76th United States Congress. Strategic and critical materials stock piling act. Chapter 190, Enacted June 7, 1939, 53 Stat. 811.
- [4] Roland Adunka e Mary Virginia Orna. *Carl Auer von Welsbach: Chemist, Inventor, Entrepreneur*. Springer, 2018.
- [5] Francesco Andreatta. *Riciclo e recupero dei materiali*. Università di Udine, Dipartimento politecnico di ingegneria e architettura, Udine, 2024. Unità di separazione, trattamento e trasformazione dei rifiuti.
- [6] European Heat Pump Association. *European Heat Pump Market and Statistics Report 2023*. The European Heat Pump Association AISBL (EHPA), Brussels, 2023.
- [7] Romy Auerbach, Katrin Bokelmann, Rudolf Stauber, Oliver Gutfleisch, Sylvia Schnell, e Stefan Ratering. Critical raw materials – advanced recycling technologies and processes: Recycling of rare earth metals out of end of life magnets by bioleaching with various bacteria as an example of an intelligent recycling strategy. *Minerals Engineering*, 134:104–117, 2019.
- [8] Robert U. Ayres, John Holmberg, e Björn Andersson. Materials and the global environment: Waste mining in the 21st century. *MRS Bulletin*, 26:477–480, 2001.
- [9] V. Balaram. Potential future alternative resources for rare earth elements: Opportunities and challenges. *Minerals*, 13:425, 2023.
- [10] V. Balaram, Virupaxa Banakar, K. Subramanyam, Parijat Roy, Manavalan Satyanarayanan, Ram Mekala, e Shrutika Sawant. Yttrium and rare earth element contents in seamount cobalt crusts in the indian ocean. *Current Science*, 103:1334–1338, 12 2012.
- [11] Cornelis P. Baldé, Ruediger Kuehr, Tales Yamamoto, Rosie McDonald, Elena D’Angelo, Shahana Althaf, Garam Bel, Otmar Deubzer, e altri. *The Global E-Waste Monitor 2024*. International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), Geneva/Bonn, 2024.

- [12] N. Bačić, N. Mikac, M. Lučić, e I. Sondi. Occurrence and Distribution of Technology-Critical Elements in Recent Freshwater and Marine Pristine Lake Sediments in Croatia: A Case Study. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 81:137–148, 2021.
- [13] Koen Binnemans e Peter Tom Jones. The twelve principles of circular hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9:1–25, 2023.
- [14] Donald I. Bleiwas e Joseph Gambogi. Preliminary estimates of the quantities of rare-earth elements contained in selected products and in imports of semimanufactured products to the united states, 2010. Fact sheet, U.S. Geological Survey, 2010.
- [15] Giorgio Bocca. *Storia d'Italia nella guerra fascista 1940-1943*. Mondadori, 1996.
- [16] Carey Bridges. Rare earth elements. Fact Sheet PUB2911, Missouri Geological Survey, 2020.
- [17] E. Cappellini, F.Gatti, e A.Marenzi. Terre rare, un dominio cinese. il caso baotou, 2020. Corso di Laurea Magistrale in Lingue, Economie e Istituzioni dell'Asia e dell'Africa mediterranea.
- [18] S. Carrara, S. Bobba, D. Blagoeva, P. Alves Dias, A. Cavalli, K. Georgitzikis, M. Grohol, A. Itul, Kuzov, e altri. *Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU – A foresight study*. Publications Office of the European Union, 2023.
- [19] Alessandro Casati e altri. *Ministero degli Affari Esteri i documenti Diplomatici Italiani XIII, la Libreria dello Stato-Roma MCMLIII*. La Libreria dello Stato-Roma, 1953.
- [20] Federica Ceccotto, Bruno Pavoni, Emanuele Argese, e Sandro Degetto. Piano di monitoraggio della discarica di materiali tenorm del passo a campalto dopo la realizzazione della messa in sicurezza. 2010.
- [21] Centro di Coordinamento. Rapporto RAEE 2023: I dati ufficiali sulla raccolta dei rifiuti elettronici in Italia. Relazione tecnica, 2023.
- [22] Luca Ciacci, Ivano Vassura, Zhi Cao, Gang Liu, e Fabrizio Passarini. Recovering the “new twin”: Analysis of secondary neodymium sources and recycling potentials in europe. *Resources, Conservation and Recycling*, 142:143–152, 2019.
- [23] European Commission. Comunicazione della commissione al parlamento europeo, al consiglio, al comitato economico e sociale europeo e al comitato delle regioni: Affrontare le sfide relative ai mercati dei prodotti di base e alle materie prime. COM(2011) 25 definitivo, febbraio 2011.

- [24] European Commission, Silvia Bobba, Samuel Carrara, Jaco Huisman, e Claudiu C. Pavel. Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the eu - a foresight study. Relazione tecnica, European Commission, 2020.
- [25] European Commission, Michel Catinat, The ad-hoc Working Group (sub-group of the Raw Materials Supply Group, e is chaired by the European Commission). Critical raw materials for the eu, giugno 2010. European Commission.
- [26] Commission of the European Communities. The raw materials initiative — meeting our critical needs for growth and jobs in Europe. Communication COM(2008) 699 final, Commission of the European Communities, Brussels, novembre 2008. Communication from the Commission to the European Parliament and the Council.
- [27] Commissione delle Comunità Europee. Comunicazione della commissione al consiglio e al parlamento europeo relativa alla comunicazione interpretativa sui rifiuti e sui sottoprodotti. Bruxelles, 2 2007. COM(2007) 59 definitivo.
- [28] Marla Cone. Desert lands contaminated by toxic spills, los angeles times, 24/07/1997.
- [29] Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Norme in materia ambientale. Gazzetta Ufficiale, Serie Generale n.88 del 14-04-2006 - Suppl. Ordinario n. 96, 2006.
- [30] E.Balomenos, P.Davris, E.Deady, J.Yang, D.Panias, B.Friedrich, K.Binnemans, G.Seisenbaeva, C.Dittrich, P.Kalvig, e I.Paspaliaris. The eurare project: Development of a sustainable exploitation scheme for europe's rare earth ore deposits, 2024.
- [31] Elif Emil-Kaya, Ozan Kaya, Srecko Stopic, Sebahattin Gürmen, e Bernd Friedrich. Recycling of ndfeb magnets: Model supported iron minimization via in-situ hydrolysis during leaching and hematite precipitation in an autoclave. *Hydrometallurgy*, 222:106192, 2023. Available online 27 September 2023.
- [32] Istituto della Enciclopedia Italiana fondata da Giovanni Treccani Enciclopedia Treccani. Olismo, 2024.
- [33] European Commission. Comunicazione della commissione al parlamento europeo, al consiglio europeo, al consiglio, al comitato economico e sociale europeo, al comitato delle regioni e alla banca europea per gli investimenti. Bruxelles, 28.11.2018, 2018. Un pianeta pulito per tutti: Visione strategica europea a lungo termine per un'economia prospera, moderna, competitiva e climaticamente neutra.
- [34] European Commission. Il green deal europeo. Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, dicembre 2019. COM(2019) 640 final.

- [35] European Commission. Resilienza delle materie prime critiche: tracciare un percorso verso una maggiore sicurezza e sostenibilità. Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, settembre 2020. COM(2020) 474 final.
- [36] Industry Entrepreneurship European Commission, Directorate-General for Internal Market, SMEs, M. Grohol, e C. Veeh. Study on the critical raw materials for the eu 2023 – final report. Relazione tecnica, Publications Office of the European Union, 2023.
- [37] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs and Pennington, D. and Tzimas, E. and Baranzelli, C. et al. Methodology for establishing the eu list of critical raw materials – guidelines. Relazione tecnica, Publications Office, 2017.
- [38] European Parliament. Legislative train schedule, new boost for jobs, growth and investment strategy for secondary raw materials. circular economy package, action plan for the circular economy sub-package, 2024.
- [39] European Parliament and the Council of the European Union. Direttiva 2008/98/ce del parlamento europeo e del consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive, 2008.
- [40] Eurostat. Waste statistics - electrical and electronic equipment in the european union (eu). Data from: October 2023, 2023. Planned update: September 2024.
- [41] N. Franceschini, M. Dabala, K. Brunelli, e P. Cerchier. Tecniche di recupero del neodimio da magneti permanenti, 2015.
- [42] Hans Otto Frøland, Mats Ingulstad, e Jonas Scherner. *Industrial Collaboration in Nazi-occupied Europe: Norway in Context*. Palgrave Studies in Economic History. Palgrave Macmillan, London, 2016.
- [43] Roland Gauß, Carlo Burkhardt, Frédéric Carencotte, Massimo Gasparon, Oliver Gutfleisch, Ian Higgins, Milana Karajić, Andreas Klossek, e altri. *Rare Earth Magnets and Motors: A European Call for Action*. Rare Earth Magnets and Motors Cluster of the European Raw Materials Alliance, 2021.
- [44] Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana, Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica. Decreto 20 febbraio 2023, n. 40 Regolamento recante l’aggiornamento dei raggruppamenti di rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche indicati nell’Allegato 1 del decreto 25 settembre 2007, n. 185, 2023.
- [45] T.E. Graedel. The prospects for urban mining. *BRIDGE: National Academy of Engineering*, 1, spring, 2011. Center for Industrial Ecology, Yale University.

- [46] Tingyue Gu, Seyed Omid Rastegar, Seyyed Mohammad Mousavi, Ming Li, e Minghua Zhou. Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge. *Bioresource Technology*, 261:428–440, 2018.
- [47] C. K. Gupta e N. Krishnamurthy. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press.
- [48] Fathi Habashi. *A Textbook of Hydrometallurgy, 2nd edition*, volume 13. 11 2000.
- [49] N. Haque, A. Hughes, S. Lim, e C. Vernon. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3:614–635, 2014.
- [50] Markus Heim, Felix Wirth, Levin Boschert, e Jürgen Fleischer. An approach for the disassembly of permanent magnet synchronous rotors to recover rare earth materials. *Procedia CIRP*, 116:71–76, 2023. 30th CIRP Life Cycle Engineering Conference.
- [51] H. H. Hughes. *Minerals yearbook 1940. Year 1939 1940*. Bureau of Mines : United States Government Printing Office, Washington, D. C., 1940.
- [52] Sanford Ikeda. The Economy of Cities: Jane Jacobs’s overlooked economic classic. *The Independent Review*, 24(4), 2020.
- [53] International Energy Agency (IEA). An energy sector roadmap to carbon neutrality in china, 2021.
- [54] International Energy Agency (IEA). *The Future of Heat Pumps*. IEA, Paris, 2022.
- [55] International Renewable Energy Agency (IRENA). *Global Energy Transformation: A roadmap to 2050*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2018.
- [56] International Renewable Energy Agency (IRENA). World energy transitions outlook 2023: 1.5°C pathway, volume 1, 2023.
- [57] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. Division of Chemical Nomenclature and Structure Representation in collaboration with the Division of Inorganic Chemistry, 2005.
- [58] International Renewable Energy Agency (IRENA). *Renewable Solutions in End-Uses: Heat Pump Costs and Markets*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2022.
- [59] Amit Kumar Jha, Ziwei Li, Adolfo Garcia, Pranshu Upadhyay, Peter Omand Rasmussen, Afef Kedous-Lcbouc, e Lauric Garbuio. Weighted index of recycling and energy (wire) cost for motors in electric vehicles. In *2018 International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion (SPEEDAM)*, pp. 407–412, 2018.

- [60] J.Hartmann, A.E. Bastida, e A. M. Daza-Clark. Transition minerals: A cautionary tale from greenland. *Blog of the European Journal of International Law*, 2024.
- [61] Hongyue Jin, David W. Reed, Vicki S. Thompson, Yoshiko Fujita, Yongqin Jiao, Michael Crain-Zamora, Jacob Fisher, Scalzone, e altri. Sustainable bioleaching of rare earth elements from industrial waste materials using agricultural wastes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(18):15311–15319, 2019.
- [62] Per Kalvig. Rare earth elements (ree): Geology, technologies, and forecasts, 2022.
- [63] Julian Kirchherr, Denise Reike, e Marko Hekkert. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and Recycling*, 127:221–232, 2017.
- [64] O. Klein, T. Zimmermann, L. Hildebrandt, e D. Pröfrocka. Technology-critical elements in rhine sediments—a case study on occurrence and spatial distribution. *Sci. Total Environ.*, 852:158464, 2022.
- [65] Zhiyuan Li, Zongwei Ma, Tsering Jan van der Kuijp, Zengwei Yuan, e Lei Huang. A review of soil heavy metal pollution from mines in china: Pollution and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 468-469:843–853, 2014.
- [66] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 85 edizione, 2005. Section 14, Geophysics, Astronomy, and Acoustics; Abundance of Elements in the Earth’s Crust and in the Sea.
- [67] Shuang-Liang Liu, Hong-Rui Fan, Xuan Liu, Jianyin Meng, Alan R. Butcher, Lahaye Yann, Kui-Feng Yang, e Xiao-Chun Li. Global rare earth elements projects: New developments and supply chains. *Ore Geology Reviews*, 157:105428, 2023.
- [68] Lorenza Bevilacqua, ARPA FVG Osservatorio Rifiuti, Sottoprodotti e Flussi di materiali. *La gestione dei RIFIUTI*. Università degli Studi di Udine, 2023. Palmanova, 27/04/2023.
- [69] Chiara Magrini e Katarzyna Jagodzińska. Can bioleaching of nib magnets be an answer to the criticality of rare earths? an ex-ante life cycle assessment and material flow cost accounting. *Journal of Cleaner Production*, 365:132672, 2022.
- [70] Nabeel Mancheri. World trade in rare earths, chinese export restrictions, and implications. *Resources Policy*, 46:262–271, 12 2015.
- [71] Davide Marinella. *Politiche per la transizione ecologica* in Equilibri. Numero 2. Società editrice il Mulino, 2021.

- [72] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, e S. Berger et al. Summary for policymakers. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2021.
- [73] Liyananadirah Mat Suli, Wan Ibrahim, Badhrulhisham Abdul Aziz, Mohd Rizuddin Deraman, e Nurul Ismail. A review of rare earth mineral processing technology. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19:20, 09 2017.
- [74] C.L. McLeod e M.P.S. Krekeler. Sources of extraterrestrial rare earth elements: To the moon and beyond. *Resources*, 6:40, 2017.
- [75] Greenland Mineral, Energy Limited, F.Pagh Jensen, S. Ø. Dahl, e G. Jensen. Kvanefjeld project environmental impact assessment. Relazione tecnica, October 2015.
- [76] Ana Mladenović. Bauxite and bauxite residue as a potential resource of ree in the esee region. *REEBAUX*, (Red mud landfills – a monument to regional aluminum industry and a valuable REE source for future), 2020.
- [77] C. Narvaez Rojas, G.A. Alomia Peñafiel, D.F. Loaiza Buitrago, e C.A. Tavera Romero. Society 5.0: A japanese concept for a superintelligent society. *Sustainability*, 13:6567, 2021.
- [78] Horton E. Newsom. Composition of the solar system, planets, meteorites, and major terrestrial reservoirs In *Global Earth Physics: A Handbook of Physical Constants*. A cura di Thomas J. Ahrens, volume 1 di *AGU Reference Shelf*, pp. Tables 1, 14, 15. American Geophysical Union, 1995.
- [79] V. Ojala e E. R. Schierz. Finnish chemists. *J. Chem. Educ.*, 14(4):161, 1937.
- [80] J. C. Olson, D. R. Shawe, L. C. Pray, e W. N. Sharp. *Rare-Earth Mineral Deposits of the Mountain Pass District San Bernardino County California*, volume 261 di *Geological Survey Professional Paper*. US Government Printing Office, 1954.
- [81] M. Olson. The economics of strategic bombing in world war ii. *The Air Power Historian*, 9(2):121–127, 1962.
- [82] E.Y. Owusu-Fordjour e Xinbo Yang. Biorecovery of rare earth elements challenges and opportunities: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5):110413, 2023.
- [83] G. Panizzo e G. Giugliarelli. Lezione xxx magnetismo terrestre e nella materia. Corso di Laurea in Ingegneria Industriale per la Sostenibilità Ambientale, INFN di Trieste, Gruppo collegato di Udine.

- [84] Ciro Paoletti. *Dalla non belligeranza alla guerra parallela*. Commissione Italiana di Storia Militare, 2014.
- [85] Parlamento Europeo e Consiglio. Direttiva 2012/19/ue sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (raee). Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, luglio 2012.
- [86] Parlamento europeo, Tematiche. Economia circolare: definizione, importanza e vantaggi, 2023.
- [87] Pforzheim University, Germany. *Creating a European Circular Economy of Rare Earth Magnets: Information for Policy Stakeholders*. 2019. SUSMAGPRO.
- [88] K. Pilegaard. Preliminary environmental impact statement for the kvanefjeld uranium mine. Relazione tecnica, Risø National Laboratory, 1990.
- [89] Guillaume Pitron. *La guerra dei metalli rari: Il lato oscuro della transizione energetica digitale*. Luiss University Press, 2018. Postfazione di Stefano Liberti.
- [90] Jan Pana Rabatho, William Tongamp, Yasushi Takasaki, Kazutoshi Haga, e Atsushi Shibayama. Recovery of nd and dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 14(2):123–130, 2012.
- [91] Jennyvi D. Ramirez, Reymar R. Diwa, Botvinnik L. Palattao, Nils H. Haneklaus, Estrellita U. Tabora, Angel T. Bautista, e Rolando Y. Reyes. Rare earths in philippine phosphogypsum: Use them or lose them. *The Extractive Industries and Society*, 10:101082, 2022.
- [92] Hannah Ritchie, Lucas Rodés-Guirao, Edouard Mathieu, Marcel Gerber, Esteban Ortiz-Ospina, Joe Hasell, e Max Roser. Population growth. *Our World in Data*, 2023.
- [93] Vasileios Rizos, Edoardo Righetti, e Amin Kassab. Developing a supply chain for recycled rare earth permanent magnets in the eu, challenges and opportunities, December 2022. CEPS and INSPIRES KIC-Raw Material Project.
- [94] Masato Sagawa, Setsuo Fujimura, Norio Togawa, Hitoshi Yamamoto, e Yutaka Matsura. New material for permanent magnets on a base of nd and fe (invited). *Journal of Applied Physics*, 55:2083 – 2087, 04 1984.
- [95] Robert Schuman. The schuman plan declaration, May 9 1950. Archived (PDF) from the original on 16 May 2023. Retrieved 6 April 2023.
- [96] B. Schäfer, M. Gasparon, e P. Storm. European raw materials alliance—a new initiative to increase raw material resilience for a greener europe. *Mineral Economics*, 33:415–416, 2020.

- [97] Y. Shen, R. Moomy, e R. G. Eggert. China's public policies toward rare earths, 1975–2018. *Mineral Economics*, 33:127–151, 2020.
- [98] Statista, Adamas Intelligence and Natural Resources Canada (NRCan), Roskill. Rare earths industry worldwide. Industries & Markets: Statistics report on the global rare earth industry, Statista, 2022.
- [99] U.S. Geological Survey, Gordon B. Haxel, James B. Hedrick, e Greta J. Orris. Rare earth elements—critical resources for high technology. Fact Sheet 087-02, 2002.
- [100] Adela Svobodova-Sedlackova, Alejandro Calderón, A. Inés Fernandez, Josep Maria Chimenos, e Carlos. Mapping the research landscape of bauxite by-products (red mud): An evolutionary perspective from 1995 to 2022. *Heliyon*, 10(3):e24943, 2024.
- [101] Y. Takaya, K. Yasukawa, T. Kawasaki, e altri. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Sci Rep*, 8:5763, 2018.
- [102] Terna. Dati provvisori di esercizio del sistema elettrico nazionale 2022, 2022.
- [103] Pui-Kwan Tse. China's rare earth industry. Relazione Tecnica 1042, U. S. Geological Survey (USGS), 2011.
- [104] United Nations Regional Information Centre (UNRIC). Che cosa sono i cambiamenti climatici? <https://unric.org/it/che-cosa-sono-i-cambiamenti-climatici/>, 2024.
- [105] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2024. Relazione tecnica, 2024.
- [106] Bradley S. Van Gosen USGS, Philip L. Verplanck, Keith R. Long, Joseph Gambogi, e Robert R. Seal II. The rare-earth elements—vital to modern technologies and lifestyles. *USGS Mineral Resources Program*, 2014.
- [107] A. Varma, M. Morbidelli, e H. Wu. *Parametric Sensitivity in Chemical Systems*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 1999.
- [108] Lingqing Wang, Buqing Zhong, Tao Liang, Baoshan Xing, e Yifang Zhu. Atmospheric thorium pollution and inhalation exposure in the largest rare earth mining and smelting area in china. *Science of The Total Environment*, 572:1–8, 2016.
- [109] L. Wu, L. Ma, G. Huang, J. Li, e H. Xu. Distribution and speciation of rare earth elements in coal fly ash from the qianxi power plant, guizhou province, southwest china. *Minerals*, 12(9):1089, 2022.
- [110] Lúcia Helena Xavier, Marianna Ottoni, e Leonardo Picanço Peixoto de Abreu. A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. *Resources Conservation and Recycling*, 190:106840, 2023.

- [111] Jing Yang e Wei Du. High-pressure minerals and new lunar mineral changesite-(y) in chang'e-5 regolith. *Matter and Radiation at Extremes*, 9:027401, 2024. Special Collection: High Pressure Science.
- [112] Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Kyeong Woo Chung, Su-Jeong Lee, A-Ram Joe, Yang-Ho Shin, Se-Il Lee, Seung-Joon Yoo, e Jin-Geol Kim. Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from e-scrap of ndfeb permanent magnet. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(4):706–711, 2014.
- [113] Kai Zhang, Jerald L. Schnoor, e Eddy Y. Zeng. E-waste recycling: Where does it go from here? *Environmental Science & Technology*, 46(20):10861–10867, 2012.
- [114] Baolu Zhou, Zepeng Li, e Chunmei Chen. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11):203, 2017.
- [115] Xuan Zhu. Gis and urban mining. *Resources*, 3:235–247, 2014.