



IL RICICLO DEI PLATINOIDI: UN PREZIOSO CONTRIBUTO AMBIENTALE

Il recupero dei platinoidi dai rifiuti riveste un ruolo di grande rilievo all'interno dell'industria del riciclo, anche in termini di economia circolare, grazie al loro elevato valore economico. L'articolo presenta una breve panoramica della filiera del riciclo evidenziandone le principali criticità.

Il nome collettivo platinoidi fa riferimento agli elementi Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt, detti anche metalli del gruppo del platino (Platinum Group Metals, PGM), i quali occupano posizioni contigue all'interno della tavola periodica. Il loro raggruppamento è dovuto ad un retaggio storico per cui i membri della famiglia sono stati scoperti nel tentativo di ottimizzare l'affinazione del Pt [1]. Nel corso del XX secolo, la caratterizzazione delle loro proprietà chimico-fisiche, tanto simili quanto peculiari, ha ulteriormente rafforzato il beneficio di mantenerli raggruppati. I PGM si contraddistinguono per caratteristiche di inerzia chimica, lucentezza, alto punto di fusione, basso coefficiente di dilatazione termica, proprietà

catalitiche, stabilità meccanica e termoelettrica [2]. Nonostante le innumerevoli applicazioni che ne discendono, la loro domanda globale è dominata da quella dell'industria della catalisi (Fig. 1) e, in particolare, dal settore della produzione di marmitte catalitiche [3].

In molti campi di applicazione, le alternative industrialmente sostenibili all'utilizzo dei PGM sono poche, come testimonia il loro elevato indice di sostituzione [4]. Come conseguenza, la domanda di mercato dei PGM è sostanzialmente anelastica poiché i consumi sono scarsamente sensibili alle loro quotazioni [5], le quali, infatti, presentano oscillazioni più severe rispetto a quanto non avviene per Au e Ag. A causa della loro limitata disponibilità, questo fenomeno è più marcato per Rh, Ir e Ru per i quali l'industrializzazione di una nuova applicazione o lo sviluppo massivo di una precedente incidono in maniera arrogante sugli andamenti delle loro quotazioni. Ad esempio, il vertiginoso aumento del valore di Rh maturato negli ultimi due anni (Fig. 2) è dovuto all'incremento della sua richiesta per far fronte alla produzione di marmitte catalitiche in grado di soddisfare norme di emissione sempre più restrittive in concomitanza con i rallentamenti di produzione di alcune miniere a seguito della diffusione del Covid-19 [6].

L'analisi del ciclo di vita con approccio dalla culla alla tomba (*cradle-to-grave*) rivela che i PGM presentano un impatto ambientale per unità di peso

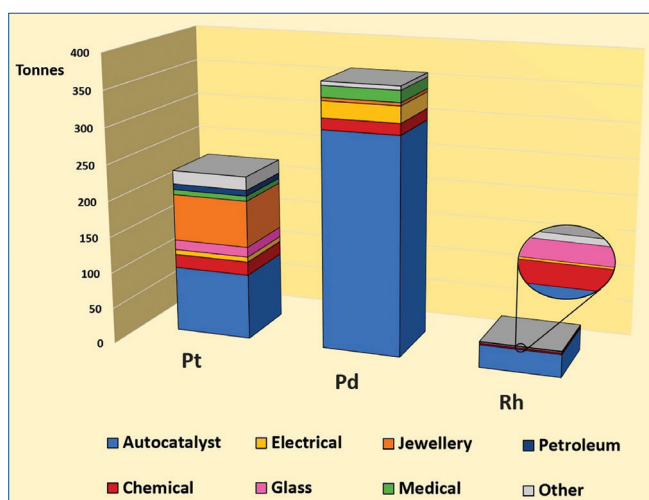


Fig. 1 - Domanda netta globale di Pt, Pd e Rh nel 2019

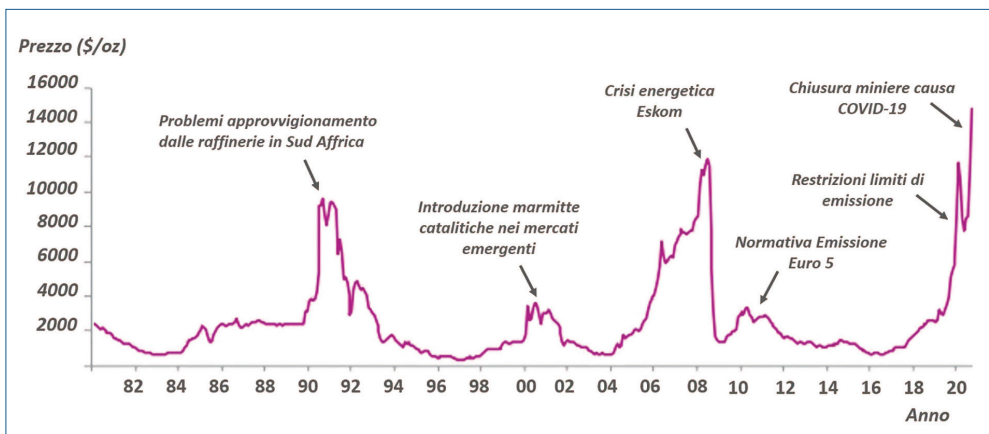


Fig. 2 - Andamento quotazione Rh dagli anni Ottanta fino al corrente anno con relativo commento in corrispondenza delle oscillazioni più rilevanti

mensioni inferiori e nel coinvolgere casistiche di più semplice gestione per quanto concerne la successiva fase di affinazione. Di contro, le innumerevoli applicazioni dei PGM generano differenti tipologie di rifiuti, le quali sulla base della loro natura, necessitano di trattamenti di recupero specifici rendendo la prima fase del loro riciclo più dinamica.

(e.g. potenziale di riscaldamento globale e domanda cumulativa di energia) tra i più alti e, comunque, molto superiore rispetto a quanto registrato per i metalli di transizione più leggeri (e.g. Fe) [7]. In alcune applicazioni però, come nel caso della catalisi, i vantaggi nell'utilizzo dei PGM possono controbilanciare i pesi ambientali concernenti alla loro estrazione e trasformazione nei relativi prodotti di impiego [8].

L'estrazione e la successiva purificazione dei PGM da miniera presenta dei costi di gestione generalmente superiori rispetto a quelli di Au il quale, a differenza dei primi, è meno disperso nella crosta terrestre^a e si presenta quasi sempre in forma metallica con contaminanti di altrettanto interesse (e.g. Ag). Ad esempio nei depositi primari, il Pt è spesso disponibile in forma di composti minerali quali sperrylite ($PtAs_2$) e cooperite (PtS) e comunque, anche nel caso meno comune in cui si presenta in forma metallica, l'inquinamento degli altri PGM rappresenta una certezza [2]. Questi aggregati sono associati, in basse concentrazioni^b, con altri minerali di supporto di interesse economico (e.g. pirite).

Come verrà descritto successivamente, una buona parte dei rifiuti industriali presenta un solo membro dei platinoidi in concentrazione superiore a quella dei prodotti di estrazione provenienti dall'industria mineraria. Come conseguenza, rispetto alle attività minerarie, i processi di recupero dai rifiuti si contraddistinguono nell'utilizzo di impianti di di-

Il modello dell'economia circolare

Il concetto di economia circolare risponde all'esigenza di un'industria sostenibile, nel quadro della crescente pressione esercitata sullo sfruttamento delle risorse primarie. Tale modello, che vede come primo obiettivo quello di ridurre al minimo la produzione di rifiuti generati durante tutte le fasi di vita di uno specifico prodotto (Fig. 3), è stato precocemente condiviso dalla filiera industriale che coinvolge l'utilizzo quantitativo dei metalli preziosi [9] a causa del loro elevato valore economico. In questo campo, infatti, ogni forma di dispersione dei PGM

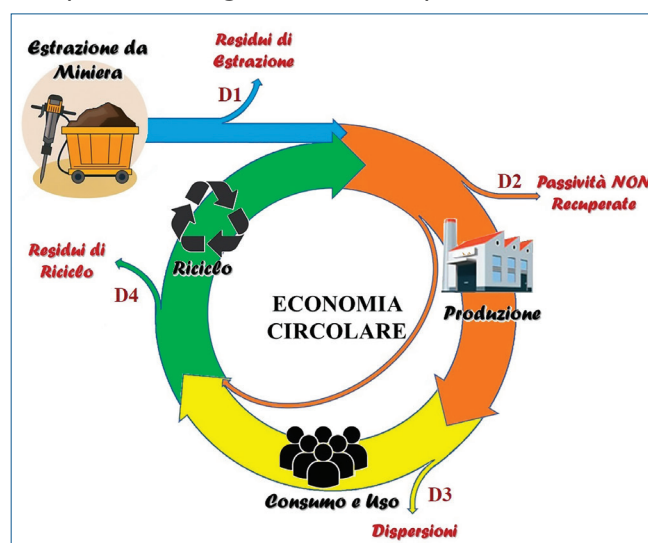


Fig. 3 - Modello di economia circolare applicato al ciclo di vita di un generico prodotto contenente PGM

^aAd esempio, Au è più raro di Pt anche se in realtà, per quest'ultimo, è più difficile individuare depositi redditizi.

^bIl contenuto medio di Pt è generalmente di 10-20 ppm nonostante concentrazioni superiori fino a 400-500 ppm vengano saltuariamente trovate.

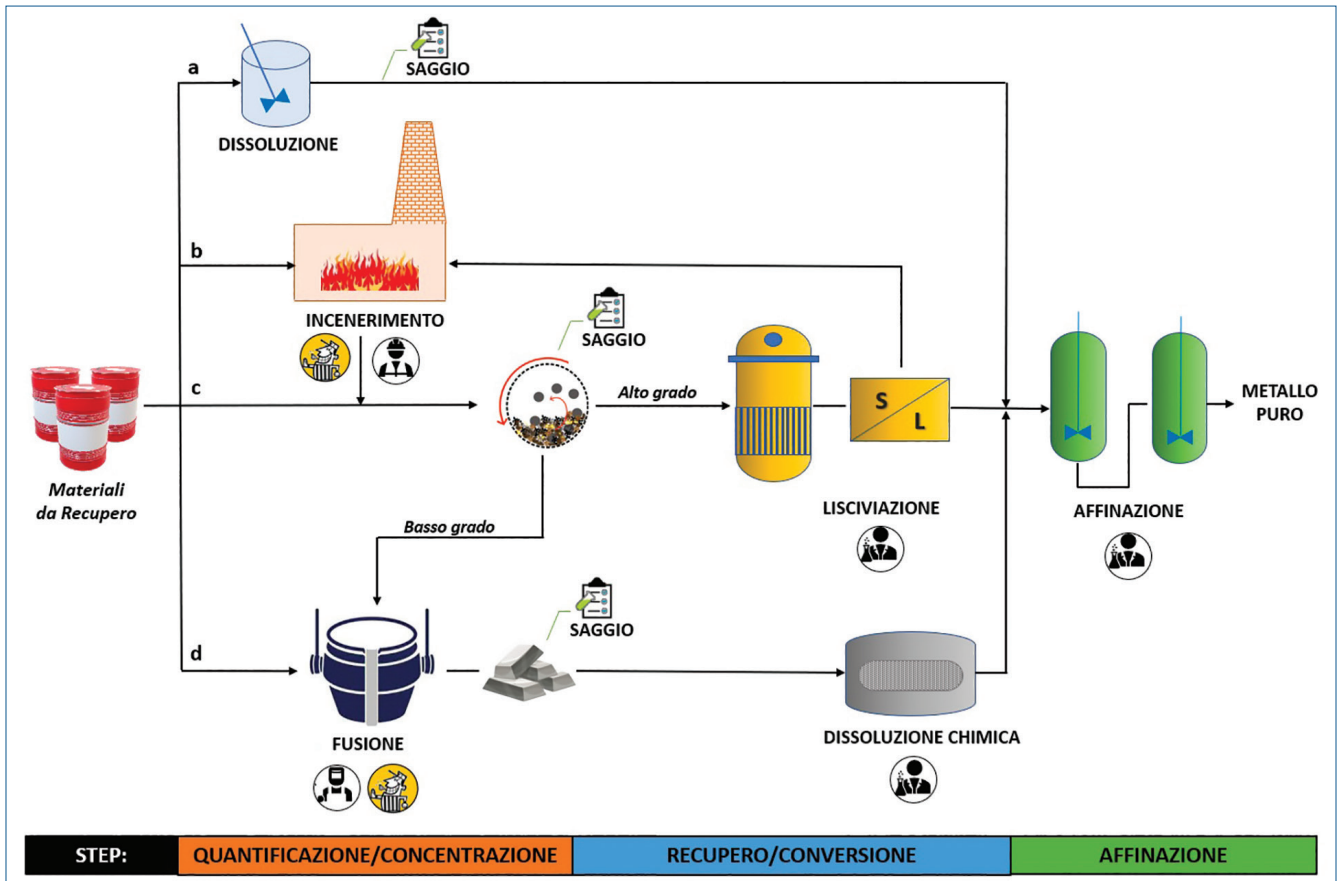
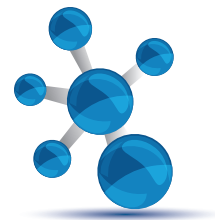


Fig. 4 - Flow sheet schematico rappresentante le principali attività di riciclo dei PGM contenuti nei rifiuti industriali

si traduce immediatamente in una passività economica. Ad ogni modo, nonostante l'utilizzo dei PGM sia complessivamente coerente al modello di economia circolare, non necessariamente lo è il manufatto o prodotto che lo contiene. La natura della matrice, il suo valore economico e la tipologia di distribuzione dei PGM all'interno di essa, la quale può avvenire in forma massiva o dispersa, rappresentano i principali fattori discriminanti. Nello specifico, il recupero di altri elementi o composti deve essere compatibile con quello dei PGM e, quindi, occorre verificare che la generazione di eventuali passività correlate siano controbilanciate economicamente. Questi requisiti di compatibilità sono sistematicamente soddisfatti nel caso obiettivo in cui l'elemento coinvolto presenta un valore commerciale elevato (e.g. Au) o in quello in cui l'attività di riciclo non limita, ma addirittura esalta quella dei PGM (e.g. Cu). Quest'ultima casistica, è quindi strettamente legata alla tipologia delle

tecniche di recupero e di affinazione adottate per i PGM, le quali, variando in maniera sostanziale da azienda a azienda, impongono valutazioni di compatibilità *ad hoc*.

Tutte le attività all'interno del ciclo di vita di un prodotto generano inevitabili dispersioni di PGM (Fig. 3) le cui entità variano di caso in caso. Di regola, le passività più severe si manifestano durante l'uso o consumo (D3) del prodotto contenente i PGM mentre quelle in fase di produzione (D2) sono basse e, almeno in parte, sono sempre sottoposte a recupero. Ad ogni modo, quando la titolarità di un prodotto rimane sempre a carico di un utilizzatore industriale, anche in fase di uso o consumo, il riciclo dei PGM sul prodotto a fine vita risulta essere efficiente e chiuso (*closed loop*). L'efficienza di riciclo di un prodotto dipende, infatti, sia da aspetti prettamente tecnico-economici sia da quelli che ne governano la gestione durante tutto il suo ciclo di vita. I parametri che regolano il primo caso sono



l'accessibilità e il tenore di riciclabilità del rifiuto in un'ottica di profitto economico, il quale può essere raggiunto in maniera intrinseca o mediante sovvenzioni. A sua volta il tenore di riciclabilità è un parametro intimamente legato alla natura del rifiuto e, quindi, del prodotto da cui si genera. Ancora una volta, attività di ricerca mirate alla creazione di prodotti facilmente recuperabili o ripristinabili, che possono mantenere la loro efficienza per tempi di esercizio maggiori o che comunque coinvolgano il minor quantitativo di PGM, trovano la loro massima espressione solo nel caso in cui l'uso e il consumo rimanga in ambito prettamente industriale [10]. Infine, per quanto riguarda la gestione del rifiuto, la principale criticità risiede nel suo meccanismo di raccolta, il quale rappresenta spesso l'anello debole della filiera del riciclo. Queste considerazioni giustificano, almeno in buona parte, il grande divario che intercorre tra il tasso di recupero dei PGM relativo ai prodotti utilizzati in ambito prettamente industriale (e.g. catalizzatori per applicazioni di sintesi), generalmente superiore al 90%, rispetto a quello maturato nel caso in cui l'utilizzatore finale è la collettività (e.g. dispositivi elettronici) i cui valori superano di poco il 10% [11].

Trattamento di recupero dei PGM

Il processo di riciclo dei PGM si articola in tre fasi principali, quali il pretrattamento, il recupero e l'affinazione (Fig. 4). La prima fase di lavorazione è costituita da una serie di operazioni preliminari condotte per il duplice scopo di assicurare una corretta quantificazione dei PGM all'interno del rifiuto, spesso di natura eterogenea, e di renderlo adeguato al successivo trattamento di recupero [9]. Al fine di garantire i massimi rendimenti possibili, il campionamento viene sempre condotto prima di ogni altra attività che non abbia come scopo quello di migliorarne la rappresentatività. Infatti, qualsiasi trattamento-manipolazione prima del campionamento comporta una inevitabile dispersione di PGM favorendone una quantificazione per difetto. Sul campione rappresentativo viene quindi condotta un'analisi la cui metodologia varia in funzione della natura del materiale coinvolto. La spettroscopia mediante fluorescenza a raggi X viene ampiamente utilizzata come analisi semi-quantitativa

sia nel caso di leghe metalliche che di ceneri. Tale preliminare detta le linee guida per il successivo saggio cenere, quello di coppellazione o le analisi in soluzione. In quest'ultimo caso il trattamento di dissoluzione diretto mediante acido può essere condotto sia a vessel aperto che in pressione con riscaldamento tradizionale o a microonde. Altri metodi *ad hoc*, come il metodo con tubo di Carius, la dissoluzione pirometallurgica con perossido di idrogeno e quella con piro-solfato, costituiscono importanti alternative o soluzioni *tandem* delle precedenti menzionate. Dopo le preparative descritte le procedure terminano sistematicamente con l'analisi spettroscopica ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

I rifiuti liquidi contenenti i PGM (e.g. smaltimento soluzione elettrolitiche in oreficeria) rappresentano in piccola parte dei flussi di materia che alimentano le aziende dedite al riciclo (Fig. 4, linea a). Per quanto concerne le attività di pretrattamento inerenti, in caso di sistemi monofasici l'attività di campionamento necessita di una semplice omogeneizzazione della soluzione mentre in presenza di sospensioni si ricorre all'ausilio di sistemi di mescolamento mediante forte agitazione meccanica o di ricircolo.

Per quanto concerne i rifiuti solidi, i materiali contenenti parti organiche generalmente subiscono trattamenti di incenerimento (Fig. 4, linea b) cui seguono quelli di macinazione al fine di ottenere una cenere di granulometria ridotta ($\approx 100\text{-}200\ \mu\text{m}$), caratteristica necessaria per ottenere un prodotto omogeneo, in cui le eventuali sedimentazioni per gravità sono ridotte ai minimi termini (Fig. 4, linea c). La granulometria della polvere viene selezionata mediante vagliatura. Eventualmente, i componenti ferromagnetici possono essere separati dal resto della massa mediante l'ausilio di calamite. La granulometria della polvere costituisce un parametro critico per il successivo trattamento di omogeneizzazione che può essere condotto in miscelatori a *batch*, roto-barili o mediante l'ausilio di aspiratori ciclonici. In queste prime fasi di lavorazione, la trasparenza nella manipolazione dei lotti trattati è tutelata dalla presenza in ditta di supervisor (Fig. 4), mentre nel caso di divergenze nei saggi di analisi, ci si affida all'operato di un terzo laboratorio che

Campo di Applicazione	Esempi	Tipologia di materiale o supporto	PGM		Tipologia Pretrattamento	Tipologia Recupero
			TIPO	CARICA %		
Petrochimica	reforming	Al ₂ O ₃	Pt, Pt/Ir	0,02-1	incenerimento	fusione o dissoluzione [§]
	isomerizzazione	Al ₂ O ₃ o zeoliti	Pt, Pt/Pd	0,02-1		fusione o dissoluzione [§]
	idrocracking	SiO ₂ o zeoliti	Pd, Pt	0,02-1		fusione
Prodotti di Sintesi	sintesi HNO ₃	garze (lega metallica)	Pt/Rh	100	fusione	dissoluzione chimica
	sintesi H ₂ O ₂	polvere (nero)	Pd	100	fusione	dissoluzione chimica
	sintesi CH ₃ CO ₂ H	cat. omogeneo	Rh [£] , Ir [#]	-	incenerimento	lisciviazione
Chimica Fine	idrogenazione	carboni attivi	Pd, Pt, Pd/Pt	0,5-10	incenerimento	lisciviazione
	idrog. alchini	CaCO ₃	Pd ^{&}	≈ 5		fusione o dissoluzione
	ossidazione	carboni attivi	Ru, Rh, Ir	0,5-10		lisciviazione

[£] Processo Monsanto; [#] Processo Cativa, [&] Catalizzatore di Lindlar
[§] Trattamento possibile solo in caso di γ -Al₂O₃

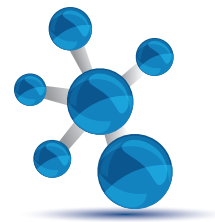
Tab. 1 - Elenco di alcuni catalizzatori contenenti PGM. La tipologia di pretrattamento e quella di recupero elencate non rappresentano gli unici approcci possibili ma quelli più diffusi

funge da arbitro. I rifiuti provenienti dall'industria della catalisi^c, fatta esclusione per le poche applicazioni dove i PGM sono utilizzati in forma massiva (e.g. garze Pt-Rh [12]), vengono sottoposti a trattamenti di incenerimento (Tab. 1). Infatti, la sistematica presenza di solventi e di altri composti chimici impone che i trattamenti con fiamma coinvolgano anche catalizzatori eterogenei su base inorganica (e.g. zeolite). La concomitante presenza di materiali organici, di composti clorurati e di elementi metallici favorisce un'elevata produzione di diossine. In questo campo industriale, non sorprende quindi che gli impianti di incenerimento siano dotati di camere di post-combustione sovradimensionate per la termodistruzione di furani e diossine. Generalmente, l'impianto di trattamento dei fumi è provvisto di un filtro a maniche con sistema di iniezione di calce integrato per l'abbattimento delle particelle fisiche più grossolane. Inoltre, può essere coinvolto uno scrubber per migliorare l'abbattimento delle particelle e l'adsorbimento chimico delle ultime tracce di gas acidi (e.g. NO_x). Un'alternativa al tradizionale trattamento di incenerimento è costituita dai processi di ossidazione per via umida, i quali si contraddistinguono per le loro basse emissioni di CO₂ e l'assenza di produzione di CO, NO_x, furani e diossine^d. Di contro, le drastiche condizioni operative che regolano questi trattamenti

hanno impedito lo sviluppo di queste tecnologie. Ad esempio, nel caso in cui il trattamento venga condotto utilizzando acqua super-critica, solvente perfettamente miscibile con ossigeno e in grado di solubilizzare le sostanze organiche, occorre raggiungere pressioni superiori a 220 bar [13]. In fase di pretrattamento, l'attività di fusione su materiali metallici (e.g. leghe di recupero oreficeria) viene condotta allo scopo di creare un prodotto di composizione omogenea per la successiva quantificazione dei PGM soddisfacendo, eventualmente, l'esigenza tecnico-logistica di collettare più lotti in uno unico (Fig. 4, linea d). I forni che vengono coinvolti sono generalmente statici e di piccole dimensioni, a differenza di quanto non avvenga nella successiva fase di recupero, dopo che il ritorno dei PGM al cliente è stato concordato e quindi la titolarità del relativo lotto è passata all'azienda che lo smaltisce. L'ingresso principale di questi trattamenti pirometallurgici è costituito da materiali a basso contenuto di PGM (e.g. prodotti inceneriti) e/o ad alto contenuto di metalli vili. Nella fusione da recupero, i PGM vengono ridotti allo stato metallico in maniera selettiva rispetto ad altri metalli vili a basso potenziale redox, che invece vengono scorificati. In caso di basse concentrazioni di PGM l'utilizzo di collettori (e.g. Cu), la cui natura è in stretta relazione con le tecniche di affinazione che seguono quelle

^cNell'industria farmaceutica, come in quella della chimica fine, i PGM supportati su carbone attivo rappresentano una delle soluzioni più diffuse. Sempre rimanendo in ambito di catalisi eterogenea, i supporti a base di zeolite, silice e allumina, come nel caso dei carboni attivi sono caratterizzati da un'elevata area superficiale e ne rappresentano una valida alternativa.

^dL'emissione di CO₂ è costituita dal solo contributo dell'ossidazione della parte organica del rifiuto senza quello, nettamente superiore, dovuto alla combustione del gas comburente che alimenta la fiamma.



di recupero, costituisce una soluzione diffusa per favorirne il recupero quantitativo. Il semilavorato metallico ottenuto, viene quindi sottoposto a dissoluzione chimica (e.g. acqua regia), eventualmente passando attraverso attività di sgranatura in acqua per ridurre i tempi di lavorazione, cui segue l'attività di recupero dei singoli PGM.

Dopo l'incenerimento, l'alternativa all'approccio pirometallurgico è costituita dai trattamenti di lisciviazione mediante i quali i PGM vengono estratti dalla loro matrice e separati da questa mediante filtrazione. L'approccio opposto a quello della lisciviazione si verifica mediante dissoluzione selettiva della sola matrice mentre i PGM vengono recuperati come residuo per filtrazione in forma metallica oppure ossidata. Nel caso del catalizzatore di Lindlar (Tab. 1), il carbonato di calcio può essere separato mediante semplice dissoluzione con una soluzione diluita di acido solforico, mentre, in presenza di catalizzatori eterogenei a base di γ -allumina, la natura anfotera della matrice permette una sua selettiva dissoluzione sia in ambiente basico che acido.

Terminati i processi di recupero seguono quelli di affinazione i quali, nella maggior parte dei casi, si basano sulla precipitazione ripetuta e selettiva di un derivato insolubile (e.g. K_2PtCl_6). I trattamenti di scambio ionico o di chelazione con resine, l'utilizzo di solventi organici mediante la formazione di sistemi bifasici di ripartizione selettiva e la distillazione di derivati bassobollenti (e.g. RuO_4) rappresentano valide alternative ai processi classici di affinazione. I PGM affinati vengono commercializzati con titoli superiori al 99,95% in varie forme, a seconda della richiesta del cliente che ha conferito il rifiuto. Nel campo della catalisi i PGM sono richiesti sotto forma di spugna metallica la quale, garantendo un elevato rapporto superficie/volume, assicura una veloce dissoluzione chimica, il primo passo per la successiva sintesi di un nuovo catalizzatore.

Conclusioni

Da un punto di vista storico, l'elevato valore economico dei PGM ha favorito, da parte delle aziende dedite al riciclo, una prematura e veloce acquisizione di importanti concetti che rappresentano i pilastri dell'economia circolare. Di contro, l'esigen-

za di una scrupolosa quantificazione del contenuto dei PGM, ne ha frenato potenziali sviluppi condizionando profondamente le scelte tecniche adottate per la corretta gestione del rifiuto, soprattutto in fase di pretrattamento. Infine, altre importanti criticità emergono nella fase di raccolta del rifiuto, soprattutto quando la titolarità del prodotto contenente i PGM esce dall'ambito industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. McDonald, L.B. Hunt, *History of Platinum and its Allied Metals*, Johnson Matthey, London, 1982.
- [2] H. Renner *et al.*, *Platinum Group Metals Compounds*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2002.
- [3] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2018, **2**(5), 3.
- [4] N. Supanchaiyamat *et al.*, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 397.
- [5] S. Brown, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2021, **65**(1), 2.
- [6] <http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm-market-reports/pgm-market-report-may-2020.pdf>.
- [7] P. Nuss *et al.*, *PloS ONE*, 2014, **9**(7), 1.
- [8] T. Bossi *et al.*, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2017, **61**(2), 111.
- [9] I. Ciabatti, *La Chimica e l'Industria*, 2018, **2**(5), 39.
- [10] I. Ciabatti *et al.*, *Chimica Oggi - Chemistry Today*, 2020, **38**(6), 10.
- [11] K. Hagelüken, *Platinum Metals Rev.*, 2012, **56**(1), 29.
- [12] H. Frankland *et al.*, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2017, **61**(3), 183.
- [13] P. Grumett, *Platinum Metals Rev.*, 2003, **47**(4), 163.

Platinum Group Metals Recycling: a Precious Environmental Support

On the basis of their economic values, the recovery of platinum group metals plays a fundamental role in the market of recycling. This article represents a short recycling overview in which the main issues are highlighted.