UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA DIPARTIMENTO DI
SCIENZE CHIMICHE, BIOLOGICHE, FARMACEUTICHE ED AMBIENTALI



Corso di Dottorato in Scienze Chimiche
XXXVIII Ciclo

Valorizzazione di residui agro-industriali per il recupero sostenibile di metalli critici



Candidato: Salvatore Giovanni Michele Raccuia

Supervisore:
Chiar.ma Prof.ssa Concetta De Stefano
Co- Supervisore:
Dott.ssa Anna Irto

Anno Accademico 2024/2025

Indice

Scopo della tesi 5

Descrizione del documento 6

Abstract 8

Capitolo 1 11

1.1 Materie Prime Critiche: definizione, criticità e quadro normativo 11

1.2 Terre rare: proprietà chimico-fisiche, classificazione e applicazioni strategiche 15

1.3 Fonti secondarie di terre rare: rifiuti elettronici e acque acide di miniera (AMD) come risorse alternative 24

1.4. Tecnologie convenzionali per il recupero delle terre rare da rifiuti elettronici 30

1.5 Approcci alternativi al recupero delle terre rare: adsorbimento, estrazione liquido–liquido e scambio ionico 34

1.6 Batterie agli ioni di litio (LIBs): ruolo strategico di nichel, manganese e cobalto nei catodi NMC 36

1.7 Esigenze di recupero dei metalli critici e panoramica delle tecniche attualmente impiegate 39

1.8 Sottoprodotti agro-industriali: produzione, composizione e potenziale di valorizzazione 42

1.8.1 Bergamotto (*Citrus bergamia*): filiera produttiva e caratteristiche del pastazzo 42

1.8.2 Uva da vino (*Vitis vinifera*): vinacce e sottoprodotti della filiera vitivinicola 45

1.8.3 Oliva (*Olea europaea*): sansa e residui della filiera olearia 46

1.9 Life Cycle Assessment come strumento chiave per la valutazione ambientale dei processi 48

1.10 Sintesi critica dello stato dell'arte e posizionamento del lavoro di tesi 52

Capitolo 2 62

2.1 Materiali e metodi 62

2.2. Pretrattamenti delle biomasse e preparazione dei biosorbenti 63

2.3 Tecniche di caratterizzazione chimica, superficiale e strutturale dei biosorbenti 65

2.3.1 Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR) 65

2.3.2 Microscopia elettronica a scansione con microanalisi a dispersione di energia (SEM–EDS) 67

2.3.3 Determinazione dell'area superficiale specifica (BET) 68

2.3.4 Titolazioni potenziometriche acido–base 69

2.3.5 Determinazione del punto di carica zero (PZC) 72

2.3.6 Spettrometria ad emissione ottica con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) 73

2.3.7 Microcalorimetria isotermica 74

2.4 Recupero delle terre rare: studi di adsorbimento in batch 76

2.4.1 Test preliminari di adsorbimento 76

2.4.2 Studi cinetici di adsorbimento 78

2.4.3 Effetto del pH sul processo di adsorbimento 79

2.4.4 Isoterme di adsorbimento ed equilibrio 80

2.5 Rigenerazione del biosorbente: stripping e cicli di riutilizzo 81
2.6 Determinazione dei parametri termodinamici di adsorbimento 82
2.6.1 Titolazioni calorimetriche isotermiche (ITC) 82
2.7 Recupero di terre rare da soluzioni simulanti le acque acide di miniera (AMD) 83
2.7.1 Adsorbimento in batch: cinetica ed equilibrio 84
2.7.2 Setup della colonna e ottimizzazione dell'impaccamento 86
2.7.3 Determinazione del pore volume 89
2.7.4 Condizioni operative e pianificazione dei test dinamici 91
2.7.5 Desorbimento selettivo e concentrazione delle terre rare 94
2.7.6 Precipitazione delle terre rare 95
2.8 Adsorbimento in batch su soluzioni sintetiche e lisciviati da catodi NMC 97
2.8.1 Preparazione del lisciviato reale da catodi NMC esausti 97
2.8.2 Preparazione delle soluzioni sintetiche mono- e multielemento 98
2.8.3 Protocollo sperimentale degli esperimenti di adsorbimento in batch 99
2.9 Valutazione ambientale ed economica della preparazione del biosorbente (LCI, LCA e TEA) 99
2.10 Modelli matematici 101
2.10.1 Determinazione delle costanti di equilibrio acido-base e metallo-legante da dati potenziometrici 101
2.10.2 Modelli di capacità di adsorbimento 103
2.10.3 Modelli cinetici in batch 103
2.10.4 Modello di Boyd e meccanismo di trasferimento di massa 105
2.10.5 Isoterme di adsorbimento: Freundlich e Langmuir 106
2.10.6 Valutazione della qualità del fitting 107
2.10.7 Desorbimento e recupero del metallo 108
2.10.8 Modelli termodinamici e trattamento delle misure calorimetriche 109
2.10.9 Descrizione matematica dell'adsorbimento dinamico in colonna 110
2.10.10 Quantificazione della precipitazione delle terre rare 113
2.10.11 Quantificazione del Life Cycle Inventory e modellazione dei costi operativi 114
CAPITOLO 3 117
RISULTATI E DISCUSSIONE 117
3.1 Introduzione al Capitolo 117
3.2 Caratterizzazione dei materiali 118
3.2.1 Resa dei pretrattamenti 118
3.2.2 Caratterizzazione spettroscopica delle biomasse (ATR FTIR) 120
3.2.3 Area superficiale e porosità (BET) 124
3.2.4 Caratterizzazione morfologica 125
3.3 Caratterizzazione delle proprietà acido–base e della carica superficiale 127
3.3.1 Proprietà acido–base dei materiali e densità dei siti 127

3.3.2 Determinazione del punto di carica zero (PZC) 130
3.4 Studi di adsorbimento in batch 132
3.4.1 Confronto preliminare della capacità di adsorbimento dei materiali 132
3.4.2 Effetto del pH sulle prestazioni di adsorbimento 134
3.4.3 Cinetica di adsorbimento 136
3.4.4 Isoterme di adsorbimento in batch 141
3.5 Desorbimento e riutilizzo dei biosorbenti 153
3.6 Parametri termodinamici di adsorbimento 156
3.7. Recupero terre rare da AMD simulate 161
3.7.1 Cinetiche di rimozione delle terre rare in batch 161
3.7.2 Setup della colonna e ottimizzazione dell'impaccamento 164
3.7.3 Determinazione del pore volume 165
3.7.4 Adsorbimento dinamico in colonna 167
3.7.5 Desorbimento in colonna: profili di rilascio, recupero e fattore di concentrazione 174
3.7.6 Studio della precipitazione delle terre rare da soluzione acquosa 180
3.8 Adsorbimento in batch dei metalli dei catodi NMC su BP H_2O 185
3.9 Valutazione ambientale ed economica della preparazione di BP H_2O 195
3.9.1 Life Cycle Inventory (LCI) 195
3.9.2 Life Cycle Assessment (LCA) 199
3.9.3 Techno-Economic Analysis (TEA) 201
CAPITOLO 4 204
CONCLUSIONI 204
Bibliografia 208
APPENDICE (I) 219
Articoli pubblicati: 219
Comunicazioni a Congresso: 219
Organizzazione di Congressi: 221
Partecipazione a Progetti Scientifici: 221
Periodi di Ricerca fuori sede: 221
Ringraziamenti 221

Scopo della tesi

Lo scopo della presente tesi è dimostrare come biomasse agro-industriali di scarto possano essere trasformate in materiali funzionali per il recupero di metalli critici da soluzioni acquose. Lo spunto per questo lavoro nasce dall'osservazione di quanto sia divenuta pressante la domanda di elementi strategici per le tecnologie energetiche e digitali e la conseguente necessità di affiancare alle fonti primarie percorsi di approvvigionamento alternativi fondati sul recupero da matrici secondarie, in linea con le attuali strategie di transizione verso modelli più resilienti e circolari. In questo contesto, il recupero da soluzioni acquose delle terre rare e dei metalli impiegati nei catodi NMC (Nickel-Manganese-Cobalt) viene affrontato come un problema chimico ben definito, nel quale l'efficienza del processo è governata dall'interazione tra i cationi metallici in soluzione, considerandone la loro speciazione, e i gruppi funzionali presenti sulla superficie delle biomasse, nota la loro natura. L'obiettivo centrale della tesi è lo studio dei processi di adsorbimento di cationi metallici di interesse strategico su biomasse lignocellulosiche di scarto, valutandone efficacia, selettività e rigenerabilità in funzione delle proprietà chimico-fisiche che regolano l'interazione superficie–soluzione, superando una visione delle biomasse come semplici adsorbenti a basso costo e interpretandone il comportamento sulla base della chimica delle superfici e del ruolo dei siti funzionali. In questa prospettiva, scarti agro-industriali comunemente considerati un onere gestionale vengono impiegati come risorse, potenzialmente in grado di contribuire in modo concreto al recupero di materie prime critiche. Un obiettivo specifico del lavoro è dimostrare che la funzionalità delle biomasse non è una capacità legata alla loro origine, ma una proprietà migliorabile attraverso trattamenti semplici e controllati, in grado di rendere chimicamente attivi i siti responsabili dell'interazione metallo-superficie. Lo studio comparativo di pastazzo di bergamotto, vinaccia e sansa di olive consente di mettere in relazione le differenze compositive e strutturali dei materiali con il loro comportamento nei confronti dei cationi metallici, individuando criteri generali utili alla selezione e alla preparazione di materiali biosorbenti a partire da scarti di diversa provenienza. La tesi si propone inoltre di sviluppare un percorso sperimentale orientato alla verifica della trasferibilità del recupero dei metalli in condizioni rappresentative di sistemi reali, evitando approcci confinati a soluzioni ideali o a singoli elementi. L'analisi dell'adsorbimento in batch e in colonna è concepita come strumento per valutare se la valorizzazione delle biomasse possa tradursi in un processo trasferibile a scala industriale, capace non solo di trattenere i metalli, ma anche di consentirne il rilascio controllato e il recupero in forma concentrata. In coerenza con gli obiettivi di sostenibilità e con le strategie europee in materia di materie prime critiche, la dimensione chimica dello studio è infine integrata con una valutazione quantitativa degli impatti ambientali ed economici associati alla preparazione dei biosorbenti. Tale

analisi permette di verificare se i benefici del recupero siano effettivamente supportati da un bilancio complessivo favorevole, evitando che i vantaggi ottenuti nelle fasi di preparazione del materiale siano compensati da oneri ambientali. Nel suo insieme, la tesi intende contribuire allo sviluppo di un approccio scientifico capace di collegare in modo diretto la valorizzazione degli scarti agro-industriali al recupero di metalli critici, mostrando come materiali a basso valore possano essere reinseriti in cicli di utilizzo ad alto contenuto tecnologico attraverso processi chimici controllati, misurabili e coerenti dal punto di vista chimico-ambientale.

Descrizione del documento

La tesi è organizzata seguendo il percorso dell'attività di ricerca, articolata in una progressione logica che riflette l'evoluzione del lavoro sperimentale e interpretativo. La struttura del documento è organizzata in modo da mantenere un collegamento diretto tra l'inquadramento del problema scientifico, la definizione delle metodologie adottate e l'analisi critica dei risultati. Nella prima parte del lavoro è riportata l'analisi del contesto scientifico e tecnico del recupero dei metalli critici, delineandone le motivazioni, le criticità e le principali direzioni di sviluppo. In questa sezione introduttiva viene chiarito il ruolo strategico delle terre rare e dei metalli impiegati nei catodi delle batterie agli ioni di litio di tipo NMC (Nickel-Manganese-Cobalt), mettendo in relazione le loro proprietà chimico-fisiche con le applicazioni tecnologiche e con le problematiche legate all'approvvigionamento. Il primo capitolo affronta quindi in modo sistematico il tema delle fonti primarie e secondarie, soffermandosi su rifiuti elettronici e acque acide di miniera come risorse alternative, e passa in rassegna le principali tecnologie di recupero, evidenziandone limiti e prospettive applicative. In questo contesto trovano spazio i sottoprodotti agro-industriali, analizzati in termini di disponibilità, composizione e potenziale di valorizzazione come materiali funzionali. Il capitolo si conclude con un richiamo all'importanza della Life Cycle Assessment (LCA) e con una sintesi critica che colloca il lavoro di tesi all'interno delle linee di ricerca più attuali, chiarendone il posizionamento scientifico. Il secondo capitolo rappresenta il nucleo metodologico della tesi ed è dedicato alla descrizione dei materiali e dei metodi adottati. In questa sezione vengono illustrati i pre-trattamenti applicati alle biomasse selezionate e le procedure di preparazione dei materiali biosorbenti, seguiti da una presentazione delle tecniche di caratterizzazione chimica, superficiale e strutturale impiegate. Le metodologie analitiche, che comprendono tecniche spettroscopiche e microscopiche, titolazioni potenziometriche e microcalorimetria isotermica, sono descritte in funzione delle informazioni fornite sulle proprietà dei materiali e sulla loro reattività. Il capitolo prosegue con la definizione dei protocolli sperimentali per gli studi di adsorbimento in batch e in colonna, includendo prove di rigenerazione e test condotti su soluzioni sintetiche e su matrici

complesse rappresentative di sistemi reali, quali acque acide di miniera simulate e lisciviati da catodi NMC. Una parte rilevante è dedicata alla valutazione ambientale ed economica del processo, attraverso la costruzione dell'inventario del ciclo di vita (LCI) e l'impostazione delle analisi LCA e TEA (Techno-Economic Assessment). Tale capitolo si conclude con la descrizione dei modelli matematici utilizzati per l'interpretazione dei dati sperimentali, compresa la modellizzazione acido-base, cinetica, di equilibrio, termodinamica e di trasporto di massa, in maniera da fornire il quadro teorico necessario alla lettura critica dei risultati. Il terzo capitolo è dedicato alla presentazione e alla discussione dei risultati sperimentali. Dopo una breve introduzione che ne chiarisce l'impostazione, vengono analizzati i dati relativi alla caratterizzazione chimico-fisica dei materiali, mettendo in relazione l'efficacia dei pre-trattamenti, le proprietà superficiali, la morfologia, il comportamento acido-base e le prestazioni di adsorbimento. Le sezioni successive approfondiscono i risultati degli studi di adsorbimento in batch e in colonna, con particolare attenzione all'effetto del pH, alla capacità di adsorbimento e al confronto tra le diverse biomasse investigate. La discussione integra i dati sperimentali con i modelli descritti nel capitolo metodologico, evidenziando le relazioni tra speciazione in soluzione, caratteristiche della superficie e comportamento del sistema, costruendo un quadro interpretativo coerente e progressivo. La tesi mette in relazione l'analisi critica del contesto e delle tecnologie disponibili, l'impostazione sperimentale e metodologica e l'interpretazione dei risultati sperimentali secondo un approccio di chimica analitica ambientale. Le conclusioni raccolgono in modo unitario i principali elementi emersi dallo studio, chiarendone il significato complessivo. A chiusura del documento, una sezione dedicata alle prospettive future individua le possibili evoluzioni del lavoro, in termini di trasferibilità del processo verso contesti applicativi e industriali, fornendo un raccordo naturale tra i risultati ottenuti e gli sviluppi successivi della ricerca.

Abstract

Negli ultimi anni, la crescente domanda di Materie Prime Critiche (Critical Raw Materials, CRMs) ha reso necessario individuare nuove rotte di approvvigionamento più resilienti e sostenibili rispetto all'estrazione primaria. In parallelo, i flussi di biomasse agro-industriali di scarto rappresentano un problema ambientale ed economico rilevante, che richiede adeguate strategie di gestione. Da questa doppia esigenza nasce l'idea di valorizzare tali biomasse, riutilizzandole come biosorbenti per il recupero di elementi critici, in particolare terre rare (Rare Earth Elements, REEs) e metalli dei catodi al nichel-manganese-cobalto (Nickel-Manganese-Cobalt, NMC). La presente tesi combina la caratterizzazione del materiale, lo studio delle prestazioni di adsorbimento e la valutazione degli impatti ambientali, prendendo il pastazzo di bergamotto (BP) come caso principale e confrontandolo con vinaccia (GP) e sansa di olive (OP). Dopo essere stati opportunamente pretrattati, i materiali sono stati sottoposti ad una caratterizzazione multi-tecnica. In particolare, la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier in Riflettanza Totale Attenuata (Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR), è stata impiegata per identificare i gruppi funzionali superficiali (carbossilici, fenolici, alcolici) e seguire eventuali shift delle bande registrate dopo il contatto con i cationi metallici; è stata condotta per definire la stabilità termica dei materiali, la Microscopia Elettronica a Scansione con Microanalisi a Dispersione di Energia (Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray, SEM-EDX), per determinarne la morfologia e la composizione elementare superficiale, mentre la Porosimetria di Brunauer–Emmett–Teller (BET) per stimare area specifica e porosità. La determinazione del Punto di Carica Zero (Point of Zero Charge, PZC) è stata necessaria per definire il valore di pH al quale la superficie presenta gruppi carichi negativamente, in vista dei successivi studi di adsorbimento delle REEs. Titolazioni potenziometriche sono state condotte per la determinazione delle proprietà acido-base dei siti presenti sul materiale (log K^{H}) e per quantificare la concentrazione dei siti per grammo di materiale. Queste informazioni hanno guidato la scelta delle migliori condizioni operative e la progettazione degli esperimenti da condurre. Lo studio della capacità di adsorbimento ha seguito una sequenza sperimentale a complessità crescente che integra esperimenti di cinetica e termodinamica. In fase batch si è partiti da sistemi monocomponente contenenti Nd^{3+} o Dy^{3+} e valutando sistematicamente l'effetto di pH. Successivamente sono state studiate soluzioni sintetiche che simulano le concentrazioni delle acque acide di miniera (Acid Mine Drainage, AMD) dopo una prima fase di concentrazione, dapprima con sole REEs, quindi con REEs in presenza di cationi interferenti tipici della matrice. I dati ottenuti hanno mostrato cinetiche descritte dal modello di pseudo-secondo ordine (PSO) e equilibri di tipo Langmuir. In condizioni ottimali (pH ~ 5.0) sono state determinate capacità di adsorbimento massime fino a ~ 0.45 mmol g^{-1} per Dy^{3+} e ~ 0.38 mmol g^{-1} per Nd^{3+} con valori di costante di Langmuir più

elevata per il Nd^{3+}. In seguito, studi di desorbimento e riutilizzo dei materiali sono stati condotti mediante stripping con acido nitrico (HNO_3) 0.10 mol dm^{-3}, evidenziando un buon ripristino dei siti con la possibilità di riutilizzo del materiale fino a quattro cicli. Inoltre, i parametri termodinamici di adsorbimento sono stati determinati in modo diretto per la prima volta mediante Calorimetria Isotermica di Titolazione (Isothermal Titration Calorimetry, ITC) determinando i valori di entalpia molare di adsorbimento (ΔH_{ads}), risultata positiva nell'intervallo sperimentale, indice di processi di tipo endotermico. Combinando la costante di Langmuir (K_{L}), ottenuta dalle isoterme di adsorbimento, con l'effetto della temperatura, sono stati quindi calcolati la variazione di energia libera di Gibbs standard (ΔG_{ads}) e l'entropia standard (ΔS_{ads}). Le informazioni fornite dai valori termodinamici ottenuti ($\Delta H_{\mathrm{ads}} > 0$, $\Delta G_{\mathrm{ads}} < 0$ e $\Delta S_{\mathrm{ads}} > 0$), e le evidenze mostrate dagli studi di cinetica e dalle isoterme di adsorbimento, suggeriscono come meccanismo prevalente uno scambio ionico H^+/M^{3+} (M^{3+} = Nd^{3+}, Dy^{3+}) a carico dei gruppi carbossilici presenti sul materiale. Un'analoga progressione di studio è stata applicata ai metalli dei catodi NMC, lavorando inizialmente in soluzioni contenenti i cationi singoli (Li^+, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}), quindi in miscele multicomponente sintetiche, infine in soluzioni reali ottenute dalla lisciviazione del catodo NMC, prima nuovo e poi esausto, mantenendo i rapporti di concentrazione reali caratteristici del materiale catodico. Questa sequenza ha permesso di valutare in modo coerente la capacità di adsorbimento, selettività su matrici via via più realistiche, in vista dell'integrazione del processo in schemi idrometallurgici. In regime dinamico, i test in colonna eseguiti sulle soluzioni di REEs e REEs + interferenti hanno consentito di costruire le curve di breakthrough e di quantificare capacità di adsorbimento dinamico, affinità relativa e trasferimento di massa. I profili sperimentali hanno indicato una maggiore affinità per le terre rare leggere (breakthrough più tardivo), in accordo con quanto evidenziato dagli esperimenti in batch. Il desorbimento in colonna è stato condotto utilizzando soluzioni di acido solforico (H_2SO_4) con concentrazione 0.10 e 0.05 mol dm^{-3}, eluendo in continuo i cationi metallici con fattori di concentrazione (Concentration Factor, CF) > 2 e confermando la riutilizzabilità del materiale. A valle, il recupero finale degli eluati è stato condotto mediante precipitazione selettiva utilizzando soluzioni di idrossido di sodio (NaOH) e di carbonato di sodio (Na_2CO_3) in entrambi i casi con concentrazione1.0 mol dm^{-3}. Sul piano di sistema, la Valutazione del Ciclo di Vita (Life Cycle Assessment, LCA) e l'Analisi Tecno-Economica (Techno-Economic Assessment, TEA) hanno indicato che scenari industriali con essiccazione efficiente e rigenerazione del letto riducono sensibilmente impatti e costi, sostenendo la scalabilità del processo e la sua integrazione su flussi reali di AMD e leachati di black mass da catodi NMC dopo il processo metallurgico di recupero. Nel complesso, la valorizzazione di biomasse di scarto come biosorbenti si conferma un percorso

credibile per coniugare riduzione dei rifiuti, recupero di REEs/CRMs e sostenibilità tecno-ambientale della filiera.

Capitolo 1

1.1 Materie Prime Critiche: definizione, criticità e quadro normativo

Il panorama economico e geopolitico globale è sempre più caratterizzato dall'esigenza di garantire l'accesso alle Materie Prime Critiche (Critical Raw Materials, CRMs), risorse ormai indispensabili per lo sviluppo di tecnologie avanzate. Le loro applicazioni spaziano dai trasporti al biomedicale, dalle telecomunicazioni all'elettronica, fino ai settori dell'energia e della difesa. In questo contesto si inserisce il Green Deal europeo, la strategia con cui l'Unione Europea (UE) mira a trasformare il proprio modello economico rendendolo sostenibile, competitivo e capace di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050, cioè un bilancio netto delle emissioni pari a zero. Per conseguire questo obiettivo, l'UE deve riconvertire i sistemi energetici, industriali e tecnologici, potenziando l'impiego di energie rinnovabili, promuovendo l'economia circolare e sviluppando tecnologie a basse emissioni. Affinché questa trasformazione possa realmente compiersi, la sicurezza e la resilienza delle catene di fornitura assumono un ruolo cruciale. Le tecnologie necessarie alla transizione verde e digitale (batterie, magneti permanenti, turbine eoliche, semiconduttori, veicoli elettrici, pannelli fotovoltaici e sistemi di accumulo) richiedono infatti un accesso stabile, sostenibile e competitivo alle materie prime critiche [1]. Per questo motivo, la Commissione Europea ha definito una lista delle CRM e, al suo interno, un sottoinsieme di 17 Materie Prime Strategiche (Strategic Raw Materials, SRMs) con rilevanza sistemica. L'elenco in questione comprende: alluminio/bauxite/allumina (SRM), carbone da coke, litio (SRM), fosforo, antimonio, feldspato, terre rare leggere (Light Rare Earth Elements, LREEs), scandio, arsenico, fluorite, magnesio (SRM), silicio metallico (SRM), barite, gallio (SRM), manganese (SRM), stronzio, berillio, germanio (SRM), grafite (SRM), tantalio, bismuto (SRM), afnio, niobio, titanio metallico (SRM), boro (SRM), elio, metalli del gruppo del platino (PGM, SRM), tungsteno (SRM), cobalto (SRM), terre rare pesanti (Heavy Rare Earth Elements, HREEs), roccia fosfatica, vanadio, rame (SRM), nichel, tutti materiali con purezza e specifiche tali da essere idonei alla produzione di batterie ad alte prestazioni o a processi metallurgici. Come sottolinea il Joint Research Centre della Commissione Europea, la transizione energetica è anche, e prima di tutto, una transizione di materiali: i sistemi "clean" richiedono quantità e varietà di metalli/minerali ben più elevate rispetto alle filiere basate sui fossili [2]. In questo contesto, la European Chemical Society (EuChemS) ha sviluppato la tavola periodica della scarsità (Figura 1.1.1), che mostra la relazione tra disponibilità degli elementi e il loro impiego.

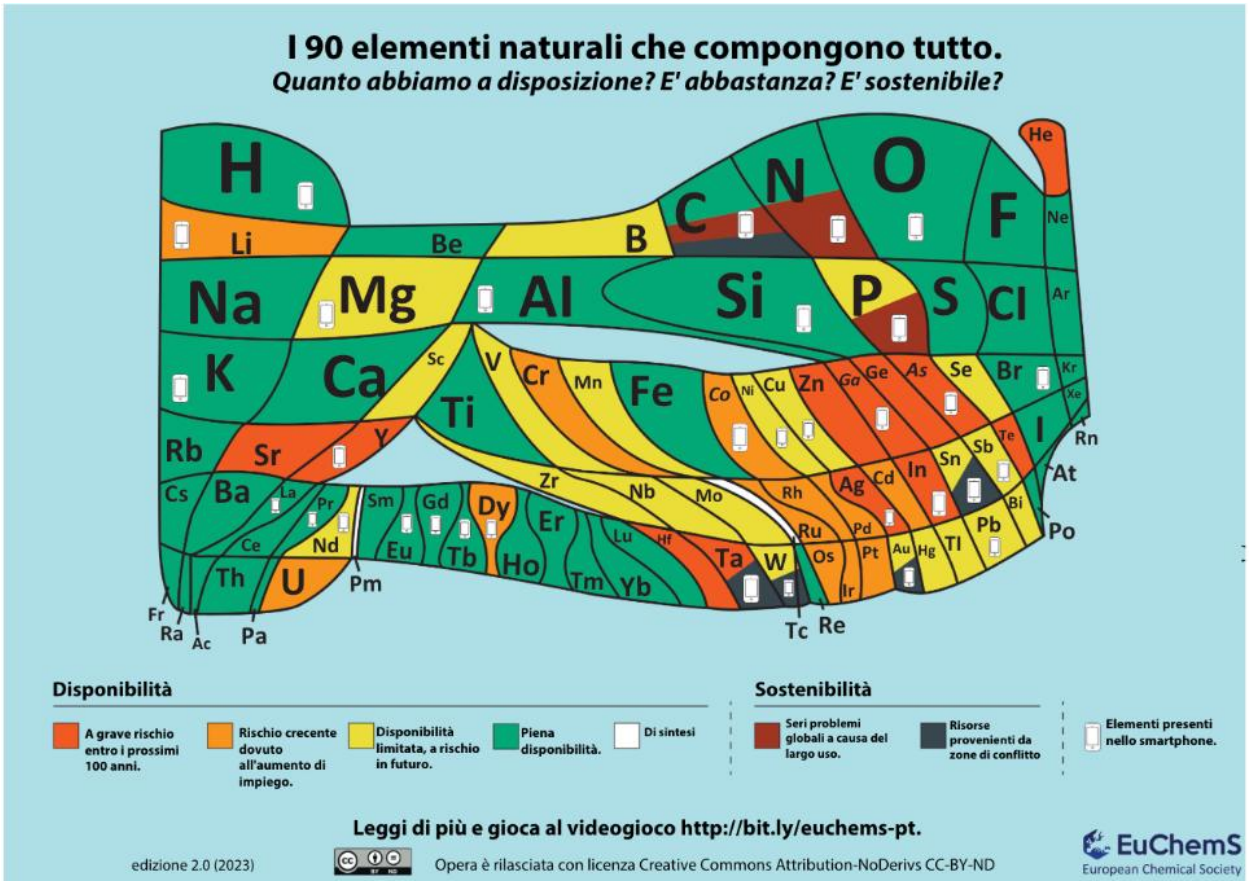


Figura 1.1.1 Tavola periodica della disponibilità/scarsità degli elementi (EuChemS, 2023) [3].

La criticità non coincide con la rarità geologica in senso stretto, ma deriva dall'intreccio tra concentrazione geografica dell'offerta, tempi lunghi per sviluppare nuove capacità estrattive e di trasformazione, bassa sostituibilità funzionale in molte applicazioni come, ad esempio, le terre rare, e i tassi di riciclo ancora insufficienti a controbilanciare la crescita della domanda. Questo insieme di fattori rende il sistema particolarmente vulnerabile agli eventi esterni e imprevedibili di natura geopolitica, economica o logistica e amplifica la volatilità dei prezzi lungo l'intera filiera [4]. Per provare a rispondere a questa fragilità, il Regolamento (UE) 2024/1252 Critical Raw Materials Act (CRMA) ha proposto l'attuazione di una politica industriale delle Materie Prime Critiche (CRM), con obiettivi misurabili, una governance dedicata e procedure autorizzative accelerate lungo i processi di estrazione, trasformazione e riciclo, così da aumentarne la resilienza senza frammentare il mercato interno [1]. Per promuovere l'attuazione operativa degli obiettivi, il CRMA ha introdotto i cosiddetti "Progetti Strategici", con sportello unico e tempi massimi di autorizzazione: fino a 27 mesi per l'estrazione e 15 mesi per trasformazione/riciclo, ridotti rispettivamente a 24 e 12 mesi per procedimenti già avviati. La Valutazione di Impatto Ambientale (VIA) è disciplinata con scadenze definite e proroghe limitate, in un quadro di trasparenza e adeguate risorse amministrative nazionali. Il regolamento istituisce inoltre monitoraggio e stress test sulle catene delle SRM, promuove

mappature geologiche coordinate con pubblicazione dei dati di base e affida a un comitato europeo (con sottogruppi tematici) l'armonizzazione metodologica, lo scambio di buone pratiche e il supporto a misure di mitigazione, incluse scorte e ulteriore diversificazione. Poiché il contributo del riciclo dipende dai flussi di fine vita (end-of-life, EoL) effettivamente disponibili e recuperabili, un atto delegato tradurrà il target del 25% in quote per rifiuto (ad es. veicoli, Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche AEE, batterie), allineando pianificazione industriale, normativa di prodotto e circolarità di filiera [5, 6].

La gestione delle Materie Prime Critiche è trasversale a vari Obiettivi di Sviluppo Sostenibile (Sustainable Development Goals, SDGs):

- SDG 7 (energia pulita), tramite magneti che contengono elementi delle terre rare (Rare Earth Elements, REE) per eolico e mobilità elettrica;
- SDG 9 (innovazione e infrastrutture), con l'upgrading delle filiere estrattive e di trasformazione;
- SDG 12 (consumo e produzione responsabili), grazie a design-for-recycling (DfR), riuso e riciclo ad alta resa;
- SDG 13 (azione climatica), tramite efficienze materiali e riduzione delle emissioni lungo il ciclo di vita;
- SDG 6 (acqua pulita e servizi igienico-sanitari), quando il recupero da acque acide di miniera (Acid Mine Drainage, AMD) si integra a misure di risanamento;
- SDG 8 (lavoro dignitoso e crescita economica) e SDG 17 (partnership per gli obiettivi), attraverso standard ambientali, sociali e di governance (Environmental, Social and Governance, ESG) e cooperazione internazionale.

In questo quadro, i parametri di riferimento dell'Agenda 2030 (Figura 1.1.2) stabiliscono che almeno il 10% del fabbisogno annuo di ciascuna Materia Prima Strategica provenga da estrazione svolta nell'Unione Europea (UE), il 40% e il 25% rispettivamente da trasformazione e da riciclo in UE. Inoltre, per ciascuna fase della catena del valore, la dipendenza da un singolo Paese extra-UE non può superare il 65%, a presidio della diversificazione dell'approvvigionamento [5].



Figura 1.1.2. Obiettivi Agenda 2030 del Critical Raw Materials Act [7].

Sul fronte tecnologico-industriale, la riduzione della criticità richiede un insieme coordinato di strategie, cioè un approccio integrato che agisca lungo l'intero ciclo di vita dei materiali. In primo luogo, la sostituzione può ridurre la dipendenza da specifiche materie prime quando esistono alternative tecnicamente valide ed economicamente sostenibili. Parallelamente, è fondamentale migliorare l'efficienza d'uso, ottimizzando processi e prodotti affinché richiedano quantità inferiori di materiali critici. Un contributo rilevante deriva anche dal riuso, che consente di estendere la vita utile dei componenti attraverso operazioni di riparazione, rigenerazione o reimpiego. Infine, il riciclo ad alta resa riveste un ruolo decisivo e richiede sia una progettazione che faciliti smontaggio e recupero delle frazioni critiche (design-for-recycling), sia processi idrometallurgici o pirometallurgici adeguati a trattare flussi di materiali provenienti da prodotti a fine vita correttamente predisposti al disassemblaggio. Anche nei casi in cui la sostituibilità è limitata come per le terre rare nei magneti ad alte prestazioni, dove non esistono equivalenti funzionali pienamente comparabili, la riduzione della dipendenza rimane possibile attraverso una progettazione orientata alla separazione, l'avvicinamento regionale delle fasi di separazione e raffinazione, e la crescita del riciclo, in particolare quello da prodotti a fine vita ricchi di neodimio, praseodimio e disprosio.

La geologia e la mineralogia dei giacimenti influenzano in modo diretto i metodi di estrazione, gli impatti ambientali e i costi di produzione. Ad esempio, minerali come bastnasite e monazite, tipici di carbonatiti e rocce alcaline, richiedono processi di estrazione e separazione differenti rispetto a minerali come xenotime o ai giacimenti argillosi adsorbenti delle terre rare (i cosiddetti *ionic clays*), spesso caratterizzati da tenori più bassi di terre rare, ma tecniche di recupero diverse. Queste

differenze si riflettono in tempi di sviluppo industriale, costi operativi e modalità di gestione degli impatti ambientali molto variabili da un contesto geologico all'altro. Proprio per queste ragioni la diversificazione delle fonti non può limitarsi alla sola apertura di nuove miniere, ma deve includere la creazione di nuovi poli di trasformazione e raffinazione in diverse aree del mondo, così da ridurre la dipendenza da un numero ristretto di Paesi. A questa dimensione tecnico-industriale si sommano profili ambientali e sociali consumi idrici, gestione dei residui, rischi per biodiversità e salute, diritti e governance [5], rendendo imprescindibili standard ambientali, sociali e di governance (Environmental, Social and Governance), approvvigionamento sostenibile (responsible sourcing) e trasparenza lungo la filiera. In sintesi, "critico" non significa "raro", ma sistemicamente vulnerabile: la risposta europea combina target (10–40–25; tetto 65%), corsie autorizzative per progetti strategici, monitoraggio e diversificazione, insieme a circolarità, sostituzione ed efficienza d'uso, traducendo la gestione del rischio in una politica industriale coerente con competitività, sicurezza economica e sostenibilità lungo il ciclo di vita. Alla luce di ciò, l'analisi del presente lavoro si focalizza su due assi portanti della transizione:

- le terre rare (REEs), in particolare neodimio (Nd), praseodimio (Pr), disprosio (Dy) e terbio (Tb), per magneti neodimio-ferro-boro Nd–Fe–B (NdFeB) impiegati in ambito eolico e trazione elettrica;
- i metalli NMC (nickel-manganese-cobalt, NMC), ossia nichel (Ni), manganese (Mn) e cobalto (Co), per catodi ad alta energia.

In entrambi i casi, la combinazione di fabbisogni crescenti, la maggiore necessità delle fasi di raffinazione e tassi di riciclo ancora limitati, rende prioritari interventi su progettazione per il riciclo (Design-for-Recycling, DfR), diversificazione e sviluppo di capacità nell'Unione Europea, in coerenza con il Critical Raw Materials Act e con gli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile.

1.2 Terre rare: proprietà chimico-fisiche, classificazione e applicazioni strategiche

Le terre rare sono una classe di metalli comprendente diciassette elementi chimici, ovvero i 15 lantanidi (lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, promezio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, olmio, erbio, tulio, itterbio, lutezio), ai quali si affiancano per affinità geochimica ittrio (Y) e scandio (Sc) (Figura 1.2.1).

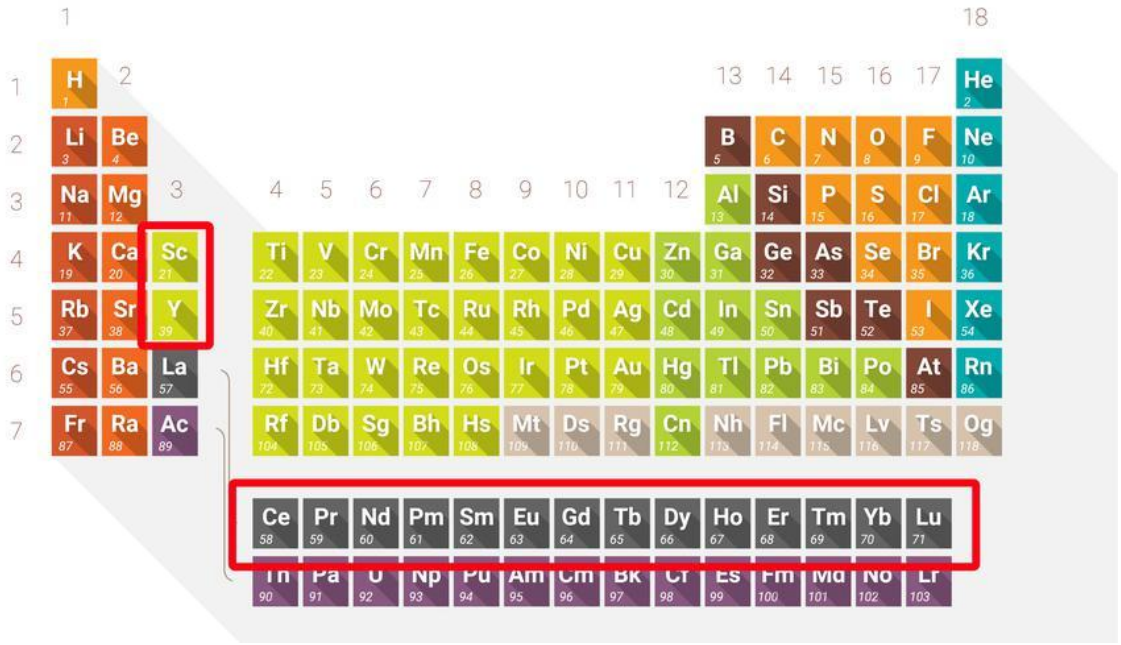


Figura 1.2.1 Terre rare nella tavola periodica.

Si trattano come un'unica famiglia funzionale perché condividono caratteristiche elettroniche e chimico-strutturali che si traducono in comportamenti chimici ricorrenti e in funzioni tecnologiche non facilmente sostituibili in ambito ottico, magnetico, catalitico ed elettronico, raffigurate in Figura 1.2.2. [8]. La coerenza dell'intera serie lantanidica è una diretta conseguenza del riempimento progressivo degli orbitali 4f. Questi orbitali, fortemente localizzati e schermati dai gusci 5s/5p, risultano isolati dall'ambiente di coordinazione; gli strati elettronici più esterni attenuano infatti l'interazione elettrostatica con i leganti, cosicché il campo cristallino esercita solo una debole perturbazione sugli stati 4f. Da questa particolare configurazione elettronica derivano alcune proprietà fondamentali tra cui l'elevata uniformità chimica degli ioni Ln^{3+}, che si traduce in numeri di coordinazione generalmente elevati e in una marcata affinità per leganti ossigeno-donatori; presentano inoltre quelle caratteristiche spettroscopiche e magnetiche che rendono le terre rare uniche e difficilmente sostituibili, quali le transizioni f–f a bande molto strette e il magnetismo dominato dal forte accoppiamento spin–orbita [9] [10].

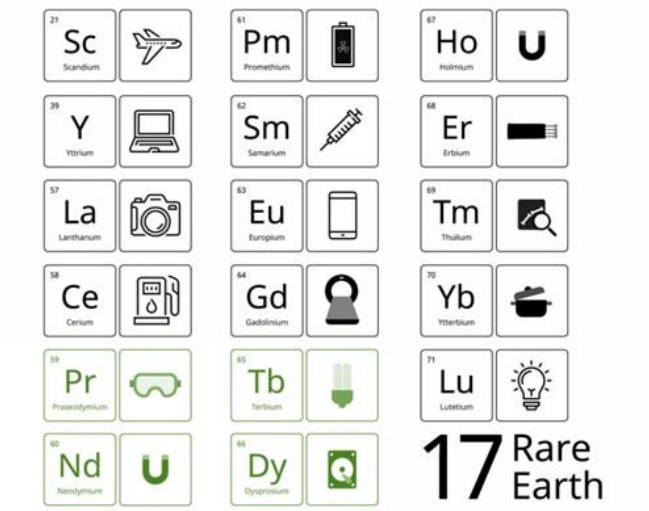


Figura 1.2.2 Utilizzi delle terre rare nei dispositivi elettronici.

La contrazione lantanidica lungo la serie da lantanio a lutezio riduce regolarmente il raggio ionico; le piccole differenze raggio/idratazione bastano a modulare speciazione e affinità di legame, ma non a rendere agevole la separazione industriale dei singoli elementi che diventa un problema cruciale da affrontare, motivo per cui è necessario ricorrere a metodi che prevedano estrazione con solvente (SX) e/o resine a scambio ionico (IX) per ottenere purezze elevate dei singoli elementi. [11]. Sulla base delle loro proprietà chimico-fisiche e del comportamento geochimico, fortemente influenzati dalla contrazione lantanidica, le terre rare vengono comunemente suddivise in terre rare leggere (Light Rare Earth Elements, LREEs) e terre rare pesanti (Heavy Rare Earth Elements, HREEs). Le LREE comprendono gli elementi dal lantanio all'europio (La–Eu, Z = 57–63), mentre le HREE includono gli elementi dal gadolinio al lutezio (Gd–Lu, Z = 64–71), oltre all'ittrio, il cui raggio ionico e comportamento chimico risultano affini a quelli delle HREE, nonostante il numero atomico inferiore (Z = 39). Il gadolinio rappresenta un elemento di transizione tra i due gruppi. In questo contesto, elementi quali cerio, praseodimio, neodimio e samario rientrano correttamente tra le LREE, mentre disprosio, terbio ed erbio sono classificati come HREE. La maggior parte delle terre rare è stata scoperta nel XIX secolo, ma il loro utilizzo commerciale è iniziato a partire dalla metà del 1900 [12]. Nonostante il loro nome, le terre rare sono in effetti piuttosto abbondanti sulla crosta terrestre con una concentrazione media di circa 169 ppm rispetto ai 55 e 70 ppm di rame e zinco, più comunemente usati [13]. Tuttavia, quello che le rende "rare", ovvero difficili da reperire, sono i processi di recupero dalle fonti naturali, a partire dalla loro estrazione che è critica, in quanto questi elementi non si trovano concentrati in singoli minerali, ma sono distribuiti in alcuni di essi in piccolissime quantità. Dal punto di vista mineralogico, le terre rare leggere sono presenti principalmente nella bastnäsite, mentre quelle pesanti nei fosfati monazite/xenotime spesso con torio (Th) e uranio (U), e l'eudialite in sistemi peralcalini. Le argille a adsorbimento ionico (ion-adsorption clays, IAC) subtropicali presentano Ln^{3+},

soprattutto HREE, adsorbiti elettrostaticamente su superfici argillose e consentono recuperi per eluizione blanda a scambio ionico. I giacimenti di terre rare riportati in Figura 1.2.3 mostrano raggruppamenti continentali che riflettono in modo diretto la storia tettonico-magmatica delle diverse regioni. In Africa prevalgono carbonatiti e complessi alcalini, generalmente ricchi in LREE; ciò è in parte riconducibile alla presenza di ampie province interessate da processi di rifting, ossia fasi di estensione e assottigliamento della litosfera che favoriscono la risalita di magmi alcalini e carbonatici, notoriamente arricchiti in elementi incompatibili come le terre rare. In Australia si incontrano sia carbonatiti sia grandi sistemi mineralizzati di ferro, rame e oro, insieme a province magmatiche peralcaline sviluppatesi nel Proterozoico, che rappresentano un potenziale significativo per terre rare sia leggere sia pesanti. Le regioni della Groenlandia e della Scandinavia sono invece caratterizzate da estesi complessi peralcalini, nei quali minerali quali eudialite e steenstrupina costituiscono le principali fasi portatrici di elementi delle terre rare, in particolare quelle pesanti, oltre che di altri elementi critici come niobio, zirconio e ittrio, mentre l'Asia orientale rappresenta il bacino storico delle argille a adsorbimento ionico. Una ricognizione aggiornata censisce circa 146 progetti avanzati o già operativi, riconducibili a circa 124 depositi, per un potenziale complessivo superiore a 303 milioni di tonnellate di ossidi totali delle terre rare (Total Rare Earth Oxides, TREO), ossia la somma in peso degli ossidi di tutti gli elementi lantanidici (eventualmente inclusi Sc e Y). L'offerta prospettica risulta tuttavia fortemente concentrata: pochi giacimenti di grandi dimensioni, tra cui Bayan Obo, Mount Weld, Mountain Pass e il distretto di Kola, rappresentano una quota sproporzionata del totale stimato [13] [14].

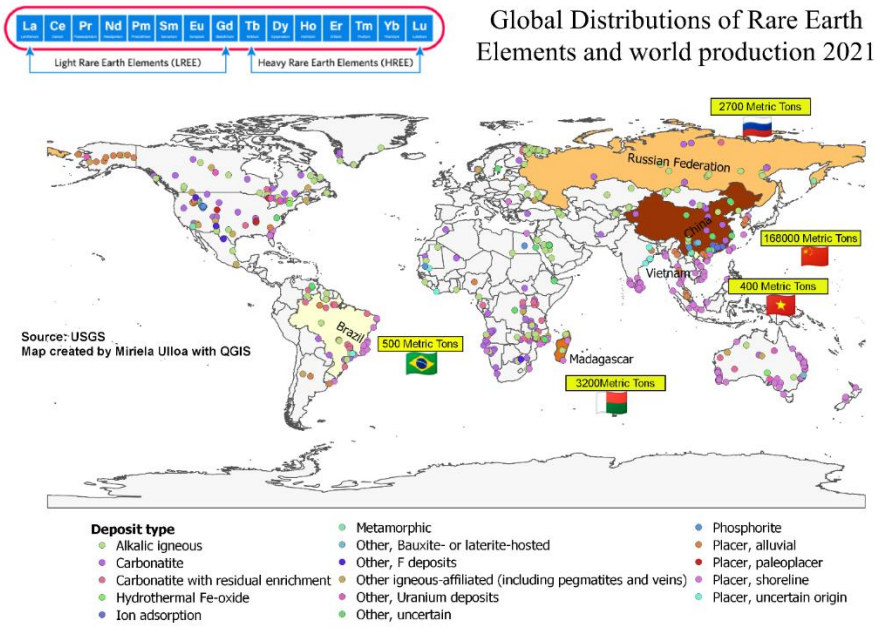


Figura 1.2.3 Tipologie di deposito di terre rare e loro distribuzione globale.

Da questa prima descrizione si evince che la nazione che detiene la maggiore quantità di terre rare è la Cina ma, se consideriamo la fase di lavorazione, il paese asiatico monopolizza il mercato con una percentuale di produzione e lavorazione di circa il 90%, come mostrato in Figura 1.2.4.

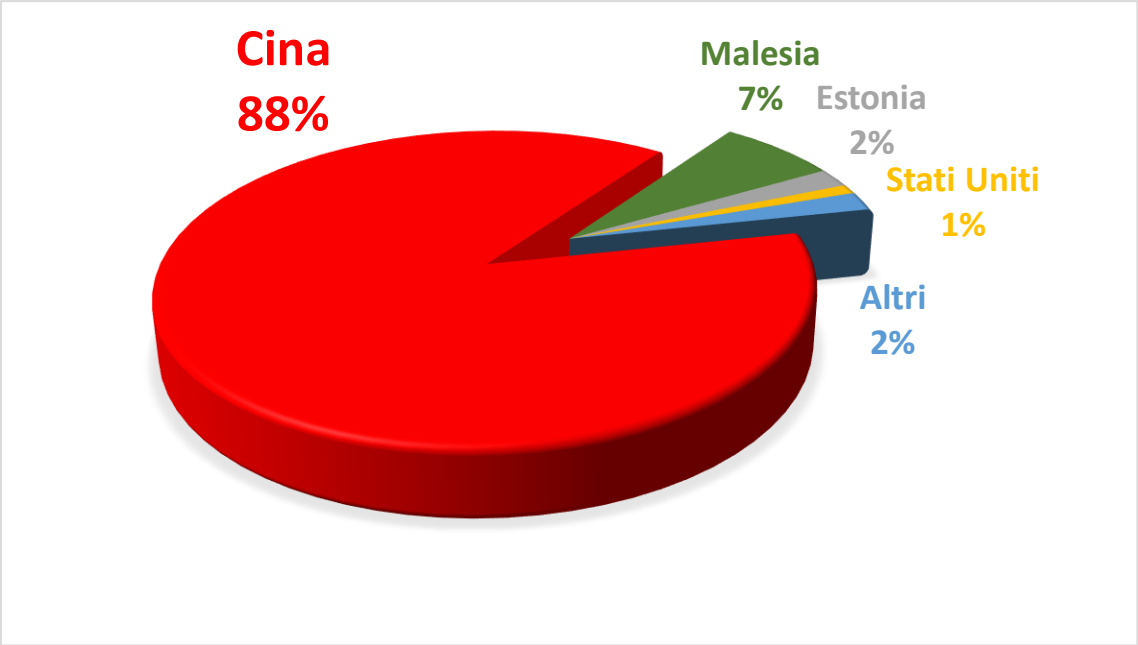


Figura 1.2.4 Nazioni che maggiormente si sono occupate di lavorazione e separazione delle terre rare nel 2024 [13].

La lavorazione delle terre rare procede per fasi modulari adattate alla mineralogia del giacimento. Dopo l'estrazione, per la maggior parte effettuata in miniere a cielo aperto, il minerale è sottoposto a comminuzione, cioè a un insieme di operazioni meccaniche (frantumazione e macinazione) finalizzate a ridurre la dimensione dei frammenti rocciosi e a liberare le fasi contenenti le terre rare dal materiale inerte. Seguono vagliatura, separazioni basate sulla densità (Dense Media Separation), gravimetria, flottazione e separazioni magnetiche, che consentono di ottenere un concentrato minerale idoneo al trattamento chimico. Il successivo cracking, ossia la rottura termica o chimica del reticolo cristallino, rende accessibili gli ioni delle terre rare, che vengono poi solubilizzati nella fase di lisciviazione, prevista prima della separazione selettiva [15]. Nel caso della bastnäsite (fluorocarbonato ricco in LREE) è tipico l'arrostimento (roasting) con H_2SO_4, che decompone la matrice carbonatica e converte i composti di Ln^{3+} in solfati solubili, successivamente estratti tramite lisciviazione in acqua. Per monazite e xenotime, fosfati molto stabili, si impiegano trattamenti alcalini con NaOH: il reticolo fosfato viene scisso, il fosforo precipita come fosfati di sodio e gli ossidi/idrossidi dei lantanidi vengono resi solubili nella lisciviazione acida. Nei sistemi peralcalini contenenti eudialite o steenstrupina sono necessari schemi dedicati che prevedono trattamenti termici controllati, fasi alogenanti e idrometallurgia mirata, indispensabili per evitare la formazione di gel di

silice, tipico della decomposizione dei silicati complessi, che comprometterebbe filtrabilità ed efficienza del recupero delle terre rare. Uno dei problemi più rilevanti da affrontare, e che accomuna i diversi materiali, è la separazione dei singoli lantanidi. Dopo la lisciviazione, il liquor contenente le terre rare viene sottoposto ad un processo di raffinazione in soluzione che combina, a seconda dei casi, estrazione con solvente (SX) e/o scambio ionico (IX). La catena a stadi dalla roccia al magnete, mostrata in Figura 1.2.5, viene progettata per separare le coppie di cationi trivalenti Nd^{3+}/Pr^{3+} e $Sm^{3+}/Eu^{3+}/Gd^{3+}$, che presentano tra loro raggi ionici e caratteristiche chimiche molto simili, al fine di ottenere tagli di purezza crescente. Nel caso dell'europio, la finestra redox Eu^{3+}/Eu^{2+} può essere sfruttata come strategia separativa. In alternativa o in accoppiata, la raffinazione mediante scambio ionico può prevedere l'impiego di resine solfoniche o carbossiliche per eseguire una pre-concentrazione in ambiente acido e resine chelanti per modularne la selettività, eluendo poi in gradiente di pH o con complessanti per frazionare ulteriormente le miscele. Le soluzioni concentrate in terre rare vengono quindi isolate in forma solida. È comune l'impiego di ossalato di sodio ($Na_2C_2O_4$), che consente di ottenere precipitati di ossalato di terre rare molto puri e praticamente quantitativi. Tuttavia, l'uso dell'ossalato viene evitato quando si vuole limitare l'introduzione di carbonio organico o quando i precipitati risultano troppo fini e difficili da filtrare. In questi casi si ricorre alla precipitazione sotto forma di carbonati basici, impiegando di solito carbonato di sodio (Na_2CO_3) e idrossido di sodio (NaOH), che producono solidi più filtrabili e facilmente convertibili negli ossidi finali. Dopo lavaggi con acqua ed essiccamento a $t \sim 100$ °C, una calcinazione a t ~800–1000 °C trasforma ossalati o carbonati nei corrispondenti ossidi (REO), che rappresentano lo standard commerciale e l'intermedio per applicazioni nel settore metallurgico. Spesso la separazione Nd^{3+}/Pr^{3+} viene intenzionalmente arrestata per produrre NdPr ("didimio"), lega di alimentazione ideale per i magneti grazie al suo profilo prestazionale e alla semplificazione impiantistica [14].

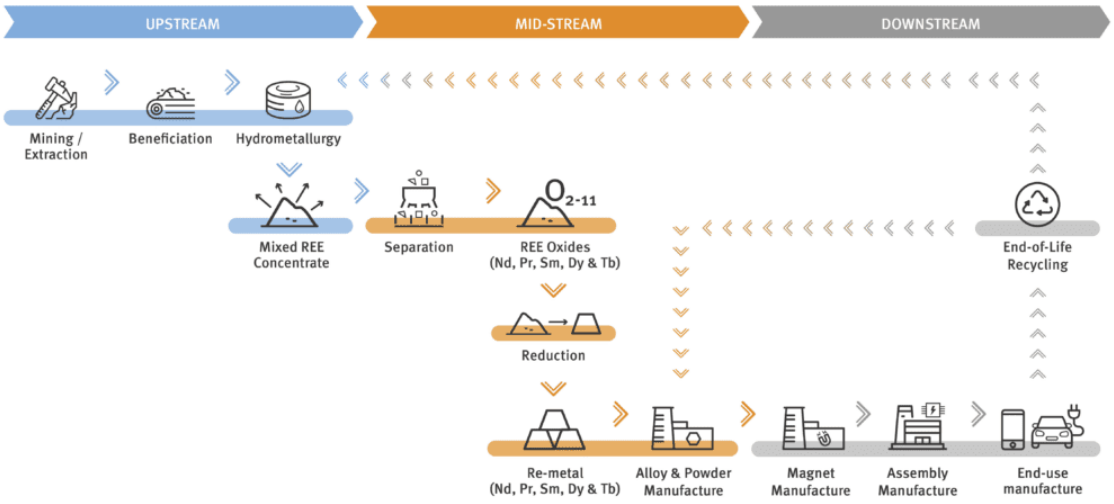


Figura 1.2.5 Schema di flusso dalla roccia al magnete.

La domanda di terre rare è cresciuta in modo sostenuto, trainata soprattutto dall'impiego di magneti Nd–Fe–B per veicoli elettrici ed in ambito eolico, oltre che nel campo dell'elettronica e dell'automazione. Come mostrato in Figura 1.2.6, nell'ultimo biennio la produzione mineraria globale di ossidi di terre rare è aumentata fino a raggiungere alcune centinaia di migliaia di tonnellate all'anno, mentre la struttura della domanda mostra un peso sempre maggiore delle applicazioni legate alle energie rinnovabili. Le analisi internazionali concordano nell'indicare un deciso aumento della richiesta di NdPr, principalmente per effetto della crescita dei veicoli elettrici e dell'energia eolica. Nel settore automobilistico, la maggior parte dei motori sincroni utilizzati nelle vetture elettriche è basata su magneti permanenti Nd–Fe–B, con consumi di NdPr direttamente proporzionali alla diffusione dei modelli elettrici. In campo eolico, le turbine direct-drive (cioè sistemi privi di moltiplicatore di giri, nei quali il rotore della turbina è accoppiato direttamente al generatore) richiedono generatori molto più grandi e potenti, che impiegano quantità elevate di magneti permanenti Nd–Fe–B per garantire efficienza, affidabilità e minore manutenzione. Questa tecnologia è dominante soprattutto nel segmento offshore, dove ogni turbina può impiegare centinaia di chilogrammi di magneti. Gli scenari al 2030 delineano quindi una domanda di NdPr ancora in crescita, seppur condizionata dall'evoluzione delle politiche industriali e dalle scelte tecnologiche, come l'eventuale adozione di motori privi di magneti permanenti o di soluzioni alternative nelle filiere rinnovabili.

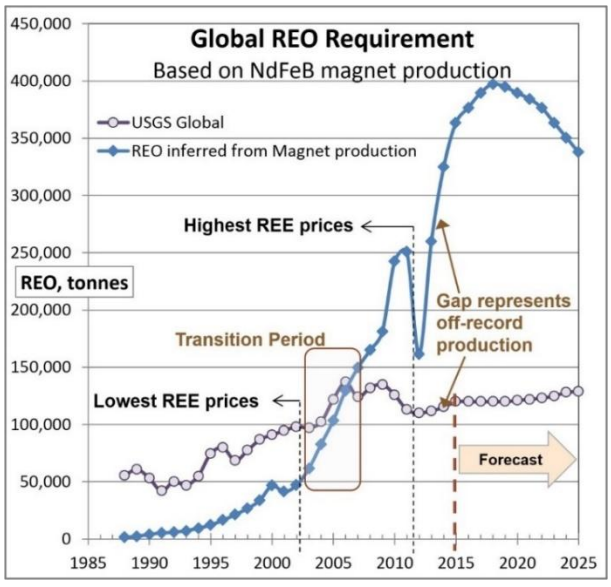


Figura 1.2.6 Richiesta mondiale di REO (1987–2024) basata sulla produzione mondiale di magneti permanenti [16].

Oltre ai magneti permanenti Nd–Fe–B, le applicazioni e le funzioni industriali delle terre rare sono molteplici, come riportato in Tabella 1.2.1.

Tabella 1.2.1 Applicazione delle terre rare ed elementi/composti chiave.

Applicazione	Elementi/composti chiave
Magneti ad alte prestazioni (EV, eolico, attuatori)	Nd, Pr, Dy, Tb; Sm per Sm–Co
Fotonica, laser e ottica	Yb, Er, Tm, Ho; matrice Y (YAG)[a], YVO_4
Fosfori e display/illuminazione (LED, schermi)	Eu, Tb, Y, Ce
Catalisi (auto, petrolchimica)	Ce, La, Pr, Nd
Lucidatura vetro/ottica	Ce
Vetro e ceramici avanzati	La, Ce, Y, Gd
Batterie	La, Ce, Nd, Pr
Elettronica e sensori	Y, Gd, Sm, Dy
Imaging medico e radioprotezione	Gd, Lu, Y
Metallurgia e leghe speciali	Ce, La
Celle a combustibile/elettroliti solidi	Gd, Sm, Y, Ce
Agricoltura (impieghi di nicchia)	Ce, La

[a] YAG: Yttrium Aluminum Garnet (granato di ittrio e alluminio).

Nel campo dei magneti permanenti ad alte prestazioni, essenziali per i motori dei veicoli elettrici (EV, Electric Vehicles), per le turbine dell'energia eolica e per numerosi attuatori industriali, neodimio e praseodimio costituiscono gli elementi chiave dei magneti Nd–Fe–B, mentre disprosio e terbio ne aumentano la coercitività alle alte temperature. Il samario è invece impiegato nei magneti Sm–Co, particolarmente stabili in esercizio termico. Nel settore della fotonica e dei laser, terre rare come Nd, Yb, Er, Tm e Ho fungono da droganti attivi in matrici cristalline quali: YAG ($Y_3Al_5O_{12}$, Yttrium Aluminum Garnet, granato di ittrio e alluminio) e YVO_4 (ortovanadato di ittrio), generando emissioni nel visibile e nel vicino infrarosso. Analogamente, europio, terbio, ittrio e cerio sono alla base dei fosfori utilizzati nei LED (Light Emitting Diodes), nei display e nelle sorgenti luminose ad alta efficienza, dove controllano l'emissione rossa (Eu^{3+}), verde (Tb^{3+}) e blu/UV (Ce^{3+}, UV: ultravioletta). In catalisi, il cerio è impiegato nei catalizzatori automobilistici a tre vie grazie alla sua elevata capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno (oxygen storage capacity), mentre il lantanio stabilizza le zeoliti dei processi FCC (Fluid Catalytic Cracking) in campo petrolchimico. L'ossido di cerio CeO_2 è il materiale di riferimento per la lucidatura del vetro grazie alla sua efficacia abrasiva selettiva. Nel settore dei vetri e dei materiali ceramici avanzati, il lantanio aumenta l'indice di rifrazione dei vetri ottici, il cerio agisce come assorbente UV, mentre l'ittrio stabilizza lo zirconio (YSZ = Yttria-Stabilized Zirconia). Il gadolinio è presente in oggetti ceramici magneto-ottici e materiali avanzati. Le terre rare partecipano anche alla tecnologia delle batterie al nichel-metallo idruro (NiMH, Nickel–

Metal Hydride), basate su leghe $LaNi_5$-xMx capaci di immagazzinare idrogeno, e sono cruciali in numerosi materiali di elettronica e sensori, dove Y, Gd, Sm e Dy contribuiscono ad impartire proprietà magnetiche, dielettriche e magnetoresistive. Nel campo biomedico, il gadolinio è l'elemento attivo nei mezzi di contrasto per risonanza magnetica (MRI, Magnetic Resonance Imaging), mentre ittrio e lutezio sono impiegati nei cristalli scintillatori per applicazioni di imaging e radioprotezione. In metallurgia, cerio e lantanio sono usati come affinatori di grano, agenti desolforanti e componenti del mischmetal, una lega utilizzata in campo siderurgico e nelle pietrine degli accendini. Infine, in ambito elettrochimico ad alta temperatura, Gd, Sm, Y e Ce sono fondamentali negli elettroliti ceramici conduttivi a ioni ossido O^{2-}, come GDC (Gadolinium-Doped Ceria), SDC (Samarium-Doped Ceria) e YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia), impiegati in celle a combustibile a ossido solido. Alcuni usi sperimentali in agricoltura, basati su trattamenti fogliari con Ce e La, rimangono invece limitati e sottoposti a forte regolamentazione [17]. Queste applicazioni, pur richiedendo spesso quantità relativamente ridotte di elemento, esercitano un ruolo determinante sul funzionamento dei dispositivi in cui sono impiegate.

Un altro aspetto rilevante riguarda il costo di mercato di questi elementi. Parlare di prezzo delle terre rare è fuorviante, perché ciascun elemento possiede una propria curva di prezzo e, nell'ambito dello stesso elemento, esistono valori diversi a seconda della forma commerciale (ossido, metallo, lega) e delle prestazioni richieste. In questo contesto si inseriscono i cosiddetti premi, ossia i sovrapprezzi applicati a materiali che presentano livelli di purezza più elevati, impurezze controllate o caratteristiche chimico-fisiche specifiche per determinate applicazioni. È il caso, ad esempio, del NdPr destinato alla produzione di magneti permanenti, che richiede specifiche molto più stringenti rispetto a un Nd_2O_3 con grado di purezza tecnica e per questo viene venduto a un prezzo significativamente superiore. La decisione del prezzo avviene prevalentemente su canali bilaterali/OTC (Over-The-Counter). In altri termini, non ci sono quotazioni in tempo reale, con riferimento a reportistica industriale e valutazioni di operatori; ciò si traduce in elevata volatilità dei prezzi e sensibilità agli shock geopolitici, normativi e di filiera [18]. La crisi del 2010–2011, innescata dalle restrizioni all'export e dall'inasprimento dei requisiti ambientali in Cina, ha mostrato con particolare evidenza quanto il mercato delle terre rare sia vulnerabile: diversi ossidi infatti, tra cui di Nd^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+} ed Eu^{3+} registrarono forti aumenti di prezzo, seguiti da rientri parziali, senza un ritorno ai minimi pre-crisi [19, 20]. Negli ultimi anni, complice il rafforzamento dei controlli ambientali in Cina, le ristrutturazioni interne dell'industria delle terre rare e le aspettative di crescita della domanda legata alla mobilità elettrica e all'eolico, si sono registrati nuovi picchi e successive ricalibrature dei prezzi. In questo quadro, gli elementi Nd, Pr, Dy e Tb mostrano una sensibilità strutturalmente più elevata, perché sono direttamente collegati alla produzione di magneti permanenti

ad alte prestazioni, l'aspetto tecnologico che traina la domanda globale e che risponde in modo immediato alle variazioni dell'offerta. Al contrario, La e Ce presentano dinamiche di mercato più stabili, poiché sono più abbondanti nella crosta terrestre, vengono prodotti in quantità maggiori come sottoprodotti di altri processi e trovano impiego in filiere già consolidate, come la catalisi (La/Ce nei catalizzatori automobilistici e nel cracking petrolchimico), il vetro e la lucidatura (CeO_2). Sul fronte dei costi, l'equilibrio economico di un impianto dipende in larga misura dalla natura del minerale trattato, dal suo tenore in elementi delle terre rare e dall'assetto delle fasi intermedie di processo (concentrazione, separazione e raffinazione). Se si considera l'intera filiera dalla pre-concentrazione al trattamento idrometallurgico, dalla precipitazione alla calcinazione, fino alle operazioni metallurgiche finali, emergono chiaramente le ragioni per cui la produzione di terre rare risulta, al tempo stesso, costosa e difficilmente compatibile con criteri di sostenibilità ambientale. Ogni passaggio richiede infatti ingenti quantità di energia, grandi volumi d'acqua e l'impiego di reagenti chimici aggressivi, con la conseguente generazione di effluenti liquidi, solidi e gassosi che devono essere gestiti e trattati in modo adeguato [21].

1.3 Fonti secondarie di terre rare: rifiuti elettronici e acque acide di miniera (AMD) come risorse alternative

A causa dei motivi precedentemente descritti, ovvero la lunga catena di processo, intensiva in termini di utilizzo di energia e reagenti, impatti ambientali non trascurabili, e considerato l'attuale dominio quasi-monopolistico della Cina nelle fasi di separazione/raffinazione, diventa strategico diversificare le fonti, puntando su feed secondari per la produzione di REO. In questo ambito, tra le fonti è possibile menzionare i rifiuti elettronici (electronic waste, *e-waste*), in particolare magneti a fine vita e scarti di produzione (Nd–Fe–B), le acque acide di miniera (AMD), il fosfogesso, il fango rosso (o red mud) e altre matrici industriali ad alto contenuto di terre rare. Nel quadro di una filiera primaria, costosa e poco "green", in particolare due sorgenti secondarie offrono una via complementare: i magneti Nd–Fe–B contenuti negli e-waste e le REEs disciolte nelle AMD [22, 23]. Le altre fonti, precedentemente elencate, non rientrano tra le sorgenti secondarie di terre rare sfruttabili, per via delle basse concentrazioni, di matrici troppo complesse da trattare, e protocolli industriali non sviluppati. La prima fonte è una miniera urbana ad alta densità di valore come i dispositivi elettromeccanici, mentre i magneti sono componenti ben identificabili, con percentuali di circa il 30% in peso di Nd e Pr (talvolta Dy) nel magnete. In Tabella 1.3.1 sono elencate le principali fonti secondarie di terre rare nei rifiuti elettronici riportate in letteratura. Dall'analisi delle informazioni in tabella, è possibile evidenziare che i pre-trattamenti mirati a smagnetizzazione, de-calcificazione, calcinazione alcalina,

accoppiati all'uso di acidi inorganici o organici, permettono di raggiungere rese elevate e correnti di processo più pulite, facilitando le fasi a valle di separazione/precipitazione.

Tabella 1.3.1 Principali fonti secondarie di terre rare negli e-waste.

Terre rare	Fonte del materiale
Y, Eu, Tb, Ce	Fosfori rossi
Y, Eu, La, Gd, Tb, Ce, Dy, Nd	Lampade fluorescenti a fine vita
Tb, Eu, Y, Ce	Fosfori tricromatici reali (rosso, verde, blu) contenenti vetro
La, Ce, Sc, Y	Residuo di bauxite
Nd	Magneti di hard disk
Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Scarti grossolani associati a carbone bituminoso
Y, La, Ce, Eu, Tb, Gd	Rifiuti di fosfori per lampade
La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Er, Ho, Yb, Lu, Sc, Y	Ceneri pesanti
Y, Eu	Scarti di polveri fosforescenti
Y, Eu, Sm, Ce	Fosfori CRT (tubi a raggi catodici)
Sc, La, Ce	Residuo di bauxite (red mud)
Nd, Dy, Tb, Pr	Magneti Fe-Nd-B a fine vita

Nelle matrici secondarie contenenti terre rare vengono adottate strategie di lisciviazione molto diverse tra loro, poiché ciascun materiale presenta caratteristiche chimiche e strutturali peculiari. I fosfori rossi, ricchi soprattutto in ittrio, europio, terbio e cerio, mostrano un'elevata solubilità quando sottoposti a una procedura di doppia dissoluzione con acido cloridrico (DHA) con concentrazione ~ 3.6 mol dm^{-3}, che permette di raggiungere rese prossime al 95 % delle terre rare presenti [24]. Un approccio simile viene impiegato per le lampade fluorescenti a fine vita: una prima lisciviazione con HCl ~ 1.0 mol dm^{-3} consente la rimozione selettiva e quasi quantitativa del calcio in pochi minuti, mentre una seconda fase, condotta con acido cloridrico o nitrico più concentrati (~ 2.0 mol dm^{-3}), permette di solubilizzare le terre rare rimanenti con efficienze elevate [25]. In matrici più complesse, come i fosfori tricromatici che contengono anche una frazione vetrosa, la dissoluzione è comunque efficace, con recuperi complessivi attorno al 94% e rese molto alte per Y, Eu e Tb [26]. I residui di bauxite, insieme al fango rosso derivato dalla produzione di allumina, richiedono l'impiego di acidi forti. L'acido nitrico ~ 4.0 mol dm^{-3} consente la dissoluzione selettiva dello scandio (fino al 77% come Sc_2O_3) e dell'ittrio (35%), mentre l'acido fosforico alla stessa concentrazione offre rese inferiori ma comparabili (55% per Sc_2O_3 e 27% per Y_2O_3) [27]. Per il fango rosso sono risultate ottimali condizioni basate sull'utilizzo di acido solforico ~ 2.0 mol dm^{-3}, con tempi di contatto di 2 ore e un rapporto solido/liquido 1:10. I magneti Nd–Fe–B recuperati da hard disk o da altre apparecchiature elettroniche richiedono spesso una smagnetizzazione preliminare a t ~ 350 °C per 30 minuti.

Successivamente, una lisciviazione condotta con acido malonico ~ 1.0 mol dm^{-3} a *t* ~ 90 °C, con rapporto solido/liquido 1:20, permette di dissolvere fino al 99% del neodimio presente, senza ricorrere a fasi di arrostimento (roasting) [28]. Materiali più eterogenei, come gli scarti grossolani associati a carbone bituminoso, beneficiano invece di una calcinazione a *t* ~ 600 °C, che facilita il recupero delle fasi contenenti REEs; in seguito, una lisciviazione blanda con solfato di ammonio ~ 0.1 mol dm^{-3} a pH prossimo a 5 consente di recuperare fra il 15 e il 25% delle terre rare attraverso meccanismi di scambio ionico [29]. Anche i fosfori provenienti dalla frantumazione delle lampade mostrano un comportamento favorevole: ittrio, europio e gadolinio si dissolvono bene in acido solforico, mentre cerio, lantanio e terbio risultano solubilizzabili sia con HCl sia con H_2SO_4 [30]. Le ceneri pesanti generate dalla combustione del carbone richiedono invece acido cloridrico concentrato: soluzioni di HCl ~ 4.0 mol dm^{-3} a *t* ~90 °C per 2 ore, permettono una buona dissoluzione delle terre rare presenti [31]. Negli scarti di polveri fosforescenti composti soprattutto da ittrio ed europio, una lisciviazione condotta con HCl 1.0 mol dm^{-3} a *t* ~ 50 °C per 4 ore, seguita dall'aggiunta di H_2O_2, permette di raggiungere rese del 99% per Y e del 61% per Eu [32]. Nei fosfori provenienti dai tubi a raggi catodici (CRT), la presenza di zinco richiede una calcinazione alcalina preliminare con NaOH concentrato a *t* ~ 800 °C, che consente la rimozione del 79% dello Zn; la successiva lisciviazione con soluzioni di pirofosfato permette di recuperare Y (58%), Eu (90%), Sm (90%) e Ce (87%) [33] [34]. Infine, per i magneti Nd–Fe–B contenenti Nd, Dy, Tb e Pr, la lisciviazione può essere condotta in tampone acetato (pH~3) per evitare la precipitazione del ferro e garantire una dissoluzione selettiva delle terre rare [35]. Quando le fonti secondarie vengono raccolte e gestite in maniera selettiva, il loro potenziale di recupero aumenta in modo significativo. Ciò avviene, ad esempio, attraverso flussi omogenei provenienti da filiere di dismissione controllate, cioè da contesti in cui i rifiuti non derivano da raccolte eterogenee ma da sorgenti uniformi e ben definite. È il caso dei data center, strutture dedicate all'ospitalità e alla gestione di grandi quantità di server, la cui sostituzione programmata genera lotti omogenei di apparecchiature elettroniche, oppure di linee produttive industriali in fase di rinnovo, flotte aziendali o impianti elettronici dismessi in modo coordinato. In tutti questi scenari, i dispositivi presentano caratteristiche molto simili per tipologia, funzione e composizione, facilitando l'estrazione delle componenti contenenti terre rare (magneti, fosfori o sensori), riducendo la presenza di contaminanti e limitando la variabilità tipica dei rifiuti elettronici misti. In tali condizioni, un pre-trattamento accuratamente progettato che comprende lo smontaggio dei dispositivi, la separazione delle componenti rilevanti, l'estrazione delle parti ricche in REE e, quando necessario, la demagnetizzazione termica, consente di ottenere correnti di materiale molto più pulite, concentrate e uniformi. Flussi così preparati risultano idonei sia ai processi di recupero diretto, in cui il materiale viene rigenerato o reimpiegato senza passare attraverso la dissoluzione chimica, sia ai percorsi di

riciclo chimico, basati sulla lisciviazione selettiva e sulla successiva produzione di ossidi o metalli di alta purezza. La qualità e la selettività del flusso in ingresso diventano quindi elementi determinanti: quanto più il materiale raccolto è omogeneo e ben pretrattato, tanto più risultano efficienti, sostenibili e competitivi i processi di recupero delle terre rare, indipendentemente dalla fonte secondaria da cui hanno origine (Figura 1.3.1) [36].

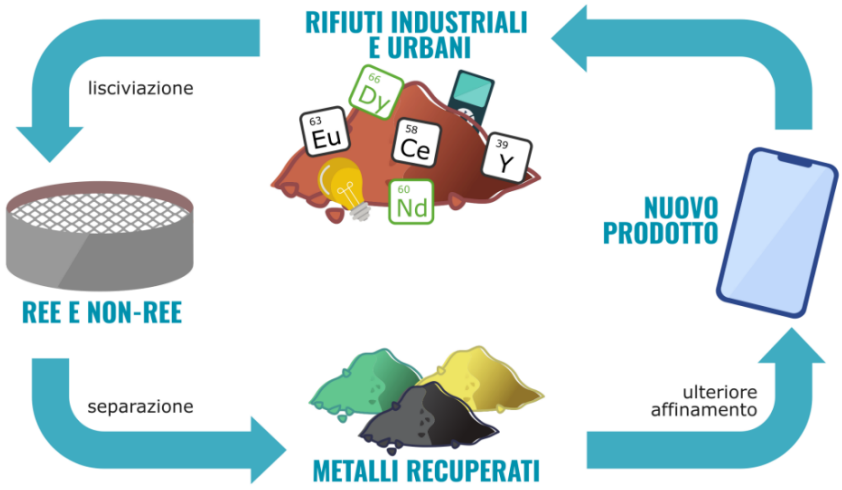


Figura 1.3.1 Schema di riciclo delle terre rare da rifiuti urbani e industriali.

In termini pratici, flussi selezionati e sufficientemente omogenei permettono di ottenere quantità significative di terre rare magnetiche. Anche poche decine di migliaia di dispositivi a fine vita sono infatti sufficienti a generare un flusso concentrato di magneti Nd–Fe–B da cui è possibile recuperare quantità apprezzabili di NdPr, con un'impronta ambientale nettamente inferiore rispetto all'estrazione primaria. Tuttavia, nonostante questo potenziale, la quota di ossidi di terre rare prodotta a partire da rifiuti elettronici rimane oggi estremamente limitata: circa l'1% del totale dei REO immessi sul mercato proviene effettivamente da e-waste.

L'altra grande fonte secondaria di interesse è rappresentata dalle acque acide di miniera (AMD). Queste soluzioni si generano quando i minerali solfurei, esposti all'aria e all'acqua in seguito alle attività di estrazione e trattamento dei minerali (scavi, frantumazione e bacini di deposito dei residui di lavorazione), vanno incontro a processi di ossidazione che producono effluenti a pH ~ 2 e con alte concentrazioni di solfati. In tali condizioni, ferro, alluminio e numerosi metalli in traccia, incluse le terre rare, vengono solubilizzati e raggiungono in alcuni siti concentrazioni sufficientemente elevate da rendere il loro recupero rilevante in un'ottica di valorizzazione delle risorse, nonostante la complessità chimica della matrice. Storicamente considerate un problema ambientale per acidificazione, mobilità dei metalli e impatti ecotossicologici, le AMD stanno diventando una risorsa secondaria valorizzabile se trattate in modo tale da separare bulk interferenti e concentrare i prodotti

di valore [37]. In un confronto diretto con gli e-waste, le acque acide di miniera presentano un quadro radicalmente diverso, difatti, nonostante le concentrazioni di terre rare siano molto più basse, i volumi trattati sono enormi. Inoltre, le REE non si trovano sotto forma di composti solidi facilmente separabili, come avviene nei magneti Nd–Fe–B o nei fosfori, ma sono disciolte nella fase liquida, all'interno di soluzioni acide ad alto contenuto di solfati. Si tratta comunque di effluenti che devono essere trattati per obblighi ambientali e di sicurezza, e questa necessità rende particolarmente interessante l'integrazione di fasi di recupero delle terre rare nei normali schemi di gestione delle AMD. Inoltre, inserire il recupero selettivo delle terre rare nell'ambito della bonifica delle acque acide di miniera permette di distribuire CAPEX/OPEX, dove CAPEX (CAPital EXpenditures) sono gli investimenti per costruire/potenziare l'impianto, mentre OPEX (OPerating EXpenditures) i costi ricorrenti per farlo funzionare ogni giorno in termini di energia, reagenti, manutenzione, personale, e di trasformare un costo in un valore aggiunto. Lo schema operativo mostrato in Figura 1.3.2 segue una sequenza di trattamento consolidata per le acque acide di miniera ricche in terre rare. La prima fase è costituita dai pre-trattamenti, necessari per rimuovere ferro(III) e alluminio, che sono presenti in concentrazioni molto più elevate rispetto alle REE. Questi elementi, se non eliminati, tendono a precipitare sotto forma di idrossidi o ossi-idrossidi già a pH moderatamente acidi, causando occlusioni delle colonne di trattamento, intasamento delle tubazioni e, soprattutto, co-precipitazione delle terre rare, con conseguente perdita di resa. La rimozione di Fe^{3+} avviene tipicamente per neutralizzazione controllata (produzione di schwertmannite $Fe_8O_8(OH)_{6-x}(SO_4)_x \cdot nH_2O$ o jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), mentre Al^{3+} precipita come idrossido in condizioni leggermente meno acide. Segue quindi una fase di concentrazione e frazionamento, effettuata mediante resine a scambio ionico, generalmente di tipo solfonico o amminofosfonico [22, 38]. In questa fase, le terre rare vengono adsorbite selettivamente dalla matrice liquida e successivamente eluite in soluzioni più concentrate. Questo passaggio svolge due funzioni fondamentali:

- concentrare le REE rispetto al volume iniziale dell'acqua acida, rendendo possibile la successiva precipitazione;
- separare parzialmente le terre rare leggere (LREE) da quelle pesanti (HREE), grazie a differenze di affinità delle resine per i diversi ioni trivalenti.

Infine, le soluzioni arricchite vengono sottoposte alla precipitazione selettiva delle terre rare sotto forma di ossalati (impiegando ossalato di sodio) oppure carbonati basici (con carbonato o bicarbonato di sodio). Gli ossalati sono particolarmente utilizzati perché formano precipitati molto poco solubili e ad alta purezza, mentre i carbonati risultano utili quando si desidera evitare l'impiego di acido ossalico o quando si lavora con matrici ricche di calcio. I precipitati ottenuti vengono quindi sottoposti

a calcinazione, trasformandosi in ossidi di terre rare (REO), più stabili, puri e direttamente compatibili con i processi metallurgici o con ulteriori passaggi di separazione.

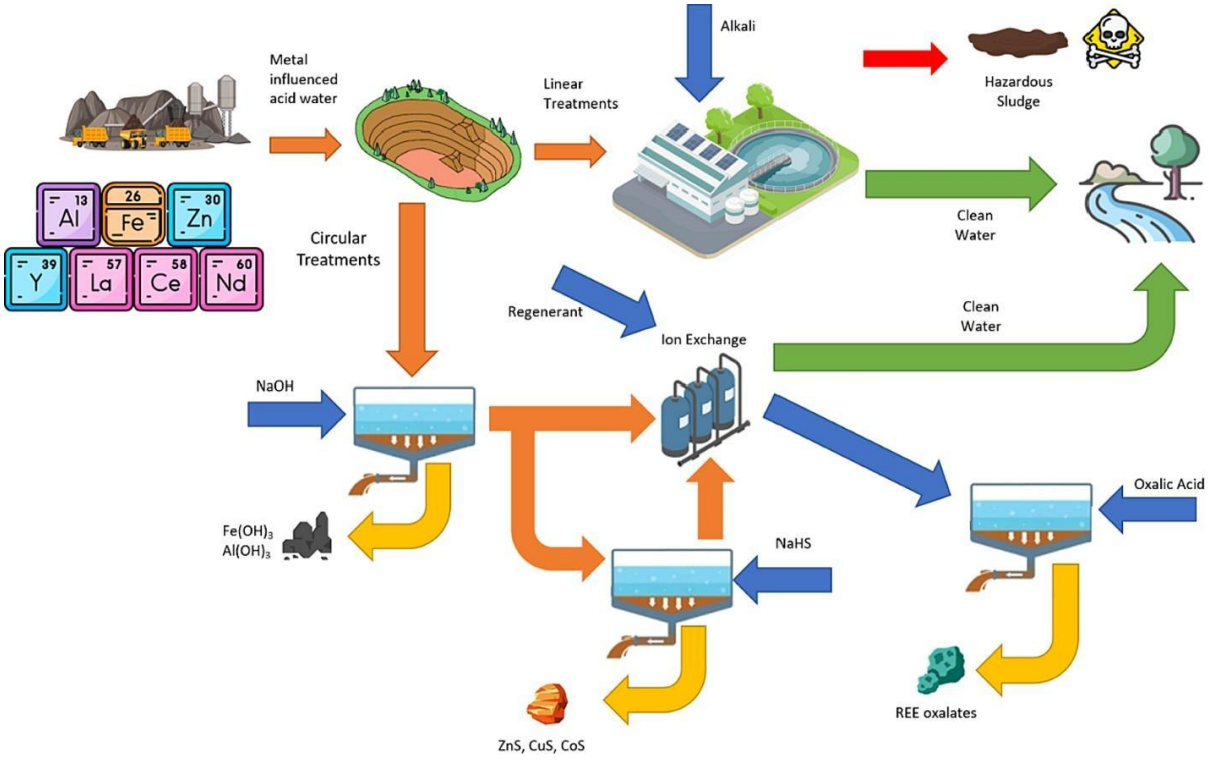


Figura 1.3.2 Schema operativo del trattamento delle acque acide di miniera [38].

Sebbene le concentrazioni di terre rare nelle AMD siano generalmente dell'ordine dei milligrammi per litro (ppm), i volumi trattati sono spesso molto elevati: impianti che gestiscono migliaia di metri cubi di acqua al giorno possono produrre, su base annuale, da centinaia di chilogrammi fino a diverse tonnellate di REE per singolo sito. Il profilo elementare del materiale recuperato riflette la geochimica del giacimento da cui l'AMD origina, risultando nella maggior parte dei casi arricchito in terre rare leggere (LREE). Quindi, considerando insieme le due principali vie di approvvigionamento secondario, rifiuti elettronici e acque acide di miniera, emerge un quadro complementare. Gli e-waste possono fornire materiali ad alto valore specifico, perché contengono componenti concentrati (ad esempio magneti Nd–Fe–B), a condizione che la raccolta e la logistica siano ben organizzate. Le acque acide di miniera, al contrario, offrono volumi molto elevati e la possibilità di integrare il recupero delle terre rare in impianti di trattamento ambientale già esistenti, riducendo i costi marginali. In entrambi i casi, i fattori economici decisivi sono simili: la qualità del materiale di scarto in ingresso, una pre-concentrazione efficiente, l'adozione di sequenze di separazione il più possibile brevi (ad esempio focalizzandosi sulla produzione di NdPr quando il mercato dei magneti lo richiede) e il recupero interno di acqua ed energia per ridurre i costi e gli impatti ambientali. Dal punto di vista strategico, i flussi secondari offrono un vantaggio rilevante. Permettono infatti di ridurre la

dipendenza dai pochi Paesi che oggi concentrano quasi tutta la raffinazione delle terre rare, soprattutto la Cina, dove avvengono le fasi di separazione e purificazione più delicate. Una maggiore disponibilità di materiali recuperati localmente contribuisce anche ad attenuare la volatilità dei prezzi, tipica dei mercati non regolamentati e fortemente sensibili a decisioni politiche e restrizioni commerciali, poiché permette di contare su un approvvigionamento più prevedibile e vicino ai luoghi di utilizzo. Inoltre, se progettati con cura, i processi basati su fonti secondarie possono ridurre in modo significativo l'impronta ambientale rispetto all'avvio di nuovi impianti minerari (greenfield), poiché sfruttano infrastrutture esistenti e matrici che devono comunque essere trattate per ragioni ambientali [39].

1.4. Tecnologie convenzionali per il recupero delle terre rare da rifiuti elettronici

Nel recupero convenzionale di terre rare dai rifiuti elettronici, il percorso tipicamente seguito combina pre-trattamenti mirati e fasi metallurgiche mature e ben consolidate, cioè processi già ampiamente sperimentati, affidabili e capaci di garantire rese elevate in condizioni operative standard. Si parte dalla decontaminazione e dallo smontaggio selettivo dei componenti critici (quali batterie, condensatori, schede elettroniche e magneti) così da rimuovere in anticipo gli elementi potenzialmente pericolosi e al tempo stesso massimizzare la qualità e l'omogeneità del materiale da trattare [40]. Segue poi una fase di concentrazione meccanica con frantumazione e separazioni fisiche (magnetica, correnti parassite, densimetrica, elettrostatica, ottica) per ottenere frazioni più pulite di metalli e ridurre il carico ai reattori [41]. Tra i metodi convenzionali oggi impiegati per il recupero delle terre rare rientrano i processi pirometallurgici, i processi idrometallurgici, le tecniche elettrochimiche, le separazioni basate su cristallizzazione e precipitazione e, infine, i processi diffusivi attraverso membrana come la dialisi a diffusione. Le vie pirometallurgiche comprendono una sequenza di trattamenti termici ad alta temperatura. In una prima fase si eseguono pirolisi o incenerimento, con lo scopo di eliminare la frazione organica presente nei rifiuti elettronici (plastiche, resine, leganti). Successivamente si passa allo smelting, cioè alla fusione del materiale in presenza di un metallo collettore, spesso il rame, che ha la funzione di inglobare e concentrare gli elementi metallici di interesse. A questo punto, la fusione genera due fasi distinte: una metallica ricca del collettore e degli elementi inglobati, e una fase di scoria principalmente composta da ossidi e silicati. Gli elementi utili (tra cui Co, Ni, Cu, metalli preziosi e parte delle terre rare) finiscono quasi interamente nella fase metallica, da cui possono essere successivamente recuperati mediante raffinazione elettrolitica o ulteriori passaggi metallurgici. Questa strategia consente di trattare grandi

volumi di materiale in tempi relativamente brevi e con rese elevate sul piano metallurgico; tuttavia, richiede consumi energetici significativi, impone una gestione attenta dei gas di combustione e genera scorie che devono essere adeguatamente trattate. Inoltre, l'alta temperatura tende a portare le terre rare verso la scoria anziché verso la lega metallica, rendendo spesso necessarie fasi idrometallurgiche complementari per il loro effettivo recupero [42]. L'idrometallurgia rappresenta, ad oggi, la tecnologia più consolidata per il recupero delle terre rare dai rifiuti elettronici, grazie alla possibilità di operare a temperature moderate, con rese elevate e con un controllo sufficientemente accurato della selettività. Il processo inizia con una lisciviazione selettiva, cioè un trasferimento controllato dei metalli dalla fase solida alla fase liquida. Tale passaggio è reso possibile dall'impiego di differenti agenti liscivianti:

- liscivianti acidi, come acido solforico (H_2SO_4), acido cloridrico (HCl) o acido nitrico (HNO_3), che dissolvono la matrice metallica mediante protonazione e complessazione dei cationi delle terre rare (Ln^{3+}). Gli acidi organici (es. acido citrico) rappresentano opzioni a minore impatto ambientale [43];
- sistemi ammoniacali, basati su ammoniaca (NH_3), idrossido di ammonio (NH_4OH) o sali ammoniacali, con cui si formano complessi amminici stabili con alcuni metalli di transizione. Questo consente, in alcuni flussi, di discriminare meglio fra ferro, cobalto o nichel e le terre rare [43];
- liscivianti cloro o iodo-complessanti, impiegati quando la formazione di complessi alogenati, facilitano la dissoluzione selettiva di specifici elementi o la rimozione preventiva di interferenti [43].

La soluzione lisciviata viene poi sottoposta a fasi di purificazione: cementazione, estrazione con solvente e scambio ionico che permettono di rimuovere impurità e separare le terre rare in gruppi o singoli elementi. Infine, i metalli vengono precipitati come ossalati, carbonati o idrossidi e convertiti tramite calcinazione in ossidi di elevata purezza [44]. Nel caso dei magneti permanenti Nd–Fe–B presenti negli e-waste si distinguono due percorsi operativi:

- riciclo diretto "magnet-to-magnet", basato sul recupero del materiale magnetico senza dissoluzione chimica. Le fasi principali includono demagnetizzazione, trattamenti di hydrogen decrepitation (frantumazione indotta dall'idrogeno che porta il magnete a disgregarsi in polveri fini) o di hydrogenation disproportionation desorption recombination (ciclo termico che modifica la microstruttura della lega attraverso reazioni reversibili con l'idrogeno, consentendo di ottenere grani sub-micron e proprietà magnetiche migliorate),

macinazione e risinterizzazione. Questo processo mantiene la struttura magnetica originale e richiede un feed relativamente omogeneo e privo di contaminanti significativi [45];

- riciclo chimico, che comporta la completa dissoluzione delle leghe Nd–Pr–Dy seguita dalla separazione delle terre rare. Nell'estrazione con solvente, gli estraenti più utilizzati sono composti organofosforici e fosfinici, come D2EHPA/P204 (Acido di-(2-etilesil) fosforico), HEHEHP/P507 (Acido 2-etilesil-fosfonico mono-2-etilesil estere) e Cyanex 272 (Acido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinico), dispersi in una fase organica e messi in contatto con la soluzione acquosa in ambiente clorurato o nitrato [46].

Gli impianti industriali modulano questi passaggi in funzione della composizione del rifiuto, del livello di purezza richiesto e del bilancio tra consumo energetico, uso di reagenti e gestione degli effluenti. Tuttavia, nonostante le elevate rese ottenibili, il bilancio complessivo del processo può risultare oneroso, soprattutto a causa della domanda energetica e dell'impiego di quantità significative di chimici, oltre ai costi e agli impatti ambientali legati al trattamento dei reflui e dei residui solidi [47]. Tra le tecnologie per il recupero delle terre rare dagli e-waste, un ruolo crescente è ricoperto dai processi elettrochimici, che sfruttano il passaggio di corrente elettrica per indurre la separazione o il deposito dei metalli in soluzione. In genere, la fase liquida ottenuta dalla lisciviazione viene sottoposta a elettrodeposizione, elettro-ossidazione o elettro-riduzione, consentendo di recuperare selettivamente REE e altri metalli attraverso variazioni controllate del potenziale applicato. Questi processi possono operare a temperatura ambiente, riducono il consumo di reagenti chimici e possono essere alimentati da energia rinnovabile, risultando compatibili con scenari di produzione sostenibile. Inoltre, consentono in alcuni casi il recupero simultaneo di terre rare e metalli di transizione. Nonostante il potenziale elevato, l'applicazione su vasta scala richiede ancora ottimizzazione dei materiali anodici/catodici e dei parametri operativi per limitare fenomeni come la corrosione degli elettrodi e l'evoluzione indesiderata di idrogeno. La formazione di H_2 sulle superfici catodiche sottrae elettroni alla reazione principale, genera bolle che ostacolano il trasferimento di massa e aumenta il consumo energetico complessivo [39, 48]. Un'altra strategia convenzionale, spesso complementare ai processi idrometallurgici, è rappresentata dalla cristallizzazione e dalla precipitazione selettiva. Una volta ottenuta una soluzione contenente terre rare, la variazione controllata di parametri come pH, temperatura, forza ionica o aggiunta di specifici anioni (per esempio ossalato, carbonato o idrossido) consente la formazione selettiva di sali poco solubili delle REE. Questa via permette di isolare rapidamente frazioni ad elevata purezza, in genere come ossalati o carbonati, che possono essere successivamente convertiti negli ossidi mediante calcinazione. La resa del processo è tuttavia limitata dagli equilibri di solubilità e la separazione di elementi chimicamente simili può richiedere

sequenze multiple di precipitazione o l'integrazione con altre tecniche [49]. La dialisi a diffusione rappresenta una metodologia a più basso impatto chimico, basata sull'impiego di membrane selettive che permettono il passaggio differenziale di ioni o molecole attraverso processi diffusivi guidati dai gradienti di concentrazione. Applicata ai flussi acquosi contenenti terre rare, la dialisi consente di separare le specie metalliche da impurità o da matrici ad alto contenuto ionico senza l'aggiunta di ulteriori reagenti, riducendo quindi il carico di trattamento delle acque reflue. L'efficienza del processo dipende dalle proprietà della membrana (materiale, porosità, selettività) e dalla sua capacità di concentrare i cationi target, mentre i limiti principali riguardano la capacità di trattamento, la velocità di diffusione e il costo delle membrane ad alte prestazioni. Sebbene promettente, questa tecnica è attualmente utilizzata soprattutto in ambito di ricerca o per applicazioni mirate su flussi di volume ridotto [50]. In Tabella 1.8.2. sono indicati vantaggi e svantaggi dei metodi di recupero delle REE riportati in letteratura.

Tabella 1.4.1. Vantaggi e svantaggi dei metodi di recupero delle terre rare.

Metodo di Recupero dei REE	**Vantaggi**	**Svantaggi**	**Rif.**
Processi pirometallurgici	Produzione di rifiuti meno pericolosi rispetto ai processi idrometallurgici. Aumento dei tassi di reazione grazie alle alte temperature. Metodi efficienti nel recuperare una quantità rilevante di REE.	Elevato consumo energetico (temperature operative 800–1000 °C). Alto investimento iniziale. Generano materiali tossici e diossine dai ritardanti di fiamma. La separazione dei metalli è solo parziale.	[48]
Processi idrometallurgici	Nessuna emissione atmosferica di SO_2.	Vengono prodotti sottoprodotti tossici e pericolosi. Richiede grandi quantità di acqua. Alto costo operativo. L'uso di bicarbonato di ammonio rende difficile il trattamento delle acque reflue. L'uso della lisciviazione con cianuro presenta alta tossicità.	[44, 51]
Processi elettrochimici	Meno dispendiosi in termini energetici e consumo ridotto di sostanze chimiche rispetto ad altri metodi. Bassi costi e processi veloci. Possono utilizzare energia rinnovabile. È considerato l'approccio più sostenibile per l'estrazione dei REE. Non genera sottoprodotti tossici. Adatto a operazioni su larga scala.	Costoso. L'elettrolita può portare alla corrosione dell'apparato. Grandi aree di produzione necessarie. La reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), compete con la deposizione dei metalli riducendone l'efficienza di corrente.	[39, 48]

	Consente il recupero simultaneo di REE e non-REE in un unico passaggio.		
Separazione tramite cristallizzazione e precipitazione	Si può ottenere un'elevata purificazione rapidamente. Opera a un consumo energetico inferiore rispetto ad altri metodi.	Purifica un solo componente alla volta. La resa è limitata dagli equilibri di fase.	[49]
Dialisi a diffusione	Efficiente dal punto di vista energetico. Processo sostenibile in quanto non comporta l'aggiunta di sostanze chimiche. Requisito di spazio ridotto.	Costo elevato della membrana. Bassa capacità di elaborazione e bassa efficienza di elaborazione.	[50]

1.5 Approcci alternativi al recupero delle terre rare: adsorbimento, estrazione liquido–liquido e scambio ionico

Alla luce dei limiti tecnici ed economici dei percorsi tradizionali, stanno emergendo metodi di recupero delle REE innovativi che provano a ridurre i costi specifici e contenere l'impatto ambientale lungo l'intera filiera. In particolare, si registra una crescente diffusione di approcci che combinano lo sviluppo di materiali adsorbenti, l'estrazione liquido–liquido e resine a scambio ionico, spesso integrati per ridurre l'impiego di reagenti, perdite e impatti ambientali. Nell'ambito della solvometallurgia, i liquidi ionici (Ionic Liquids, IL) e i solventi eutettici (Deep Eutectic Solvents, DES) rappresentano alternative emergenti ai lisci vianti acquosi tradizionali. Si tratta di solventi a bassissima volatilità ed elevata stabilità termica, capaci di solubilizzare efficacemente ioni metallici e di formare complessi selettivi. Grazie a tali proprietà, IL e DES possono funzionare sia come lisci vianti sia come agenti estraenti, offrendo al processo un'elevata versatilità. La loro stabilità e l'assenza di perdite per evaporazione consentono di operare in sistemi a ciclo quasi chiuso, nei quali il solvente può essere recuperato e rigenerato con facilità, riducendo significativamente le perdite e il consumo complessivo di reagenti. Inoltre, la struttura modulabile di liquidi ionici e solventi eutettici permette di ottenere buona selettività anche per coppie di metalli difficili da separare (come Nd/Dy o Co/Ni), mantenendo al contempo operatività e stabilità in matrici concentrate o ad alta forza ionica, incluse le soluzioni reali e complesse derivanti dal trattamento dei rifiuti elettronici [52, 53]. La bioidro-metallurgia sfrutta microrganismi acidofili e funghi produttori di acidi organici per generare, *in situ*, specie ossidanti e agenti lisci vianti capaci di solubilizzare le terre rare da matrici solide a bassa temperatura e pH controllato. Su magneti Nd–Fe–B e su specifici flussi di rifiuti elettronici sono state riportate rese di bioleaching molto elevate, con valori fino a circa 86–91 % per il neodimio (Nd) e vicini al 100 % per il praseodimio (Pr), mantenendo al contempo una impronta energetica

significativamente inferiore rispetto ai processi pirometallurgici e idrometallurgici tradizionali, grazie all'assenza di trattamenti ad alta temperatura e all'uso ridotto di reagenti chimici [54, 55]. Su soluzioni reali (liquor) derivanti dal trattamento di rifiuti elettronici o da matrici ad alta forza ionica, si stanno consolidando schemi operativi "*closed-loop"* basati sull'estrazione con solvente mediante estraenti organofosforici (D2EHPA, Cyanex 272), spesso utilizzando acido fosforico industriale come mezzo di supporto. In tali processi, la fase organica è sottoposta a cicli ripetuti di estrazione, stripping e riutilizzo, con perdite minime grazie alla bassa volatilità e all'elevata stabilità degli estraenti. Prima dell'estrazione, si effettuano pretrattamenti alcalini impiegando soluzioni di NaOH o NH_4OH per favorire il rilascio delle terre rare dalla matrice solida e ridurre la competizione con altri cationi. La purificazione viene poi migliorata mediante neutralizzazioni selettive in due stadi, a pH ~ 3.5 con calcite, per rimuovere Fe^{3+}, e pH ~ 5.0 con calce, per eliminare ulteriori impurità (Th^{4+}, UO_2^{2+}, Al^{3+} residuo) mantenendo elevate le rese delle REE in soluzione. Questa combinazione riduce in maniera significativa la presenza di interferenti senza innescare precipitazioni delle terre rare, limitando al contempo il volume e la pericolosità dei residui solidi generati. Il risultato è una soluzione più sostenibile che migliora l'efficienza dell'estrazione con solvente e consente un processo più sostenibile, con minor consumo di reagenti e possibilità di riutilizzo della fase organica per cicli multipli [53]. Tra le soluzioni innovative per il recupero delle terre rare, un ruolo sempre più rilevante è svolto dai processi di adsorbimento, che permettono di catturare selettivamente le REE da soluzioni complesse operando a basse temperature, con consumi di reagenti limitati e tramite impianti tecnologicamente semplici. L'impiego di materiali a basso costo che vanno dal carbone attivo ai biosorbenti ottenuti da scarti agro-industriali, fino alle resine funzionalizzate, consente di contenere i costi operativi e, in molti casi, di ridurre l'impronta ambientale rispetto ai metodi tradizionali. Il processo può essere reso ciclico grazie a fasi di desorbimento, che utilizzano acidi diluiti o agenti complessanti in grado di rilasciare le terre rare dal materiale senza comprometterne la struttura. In questo modo è possibile recuperare il metallo da soluzioni concentrate e rigenerare l'adsorbente per cicli successivi. Le soluzioni desorbite vengono poi tipicamente inviate a una fase di precipitazione selettiva (ossalati o carbonati), seguita da calcinazione per ottenere gli ossidi di terre rare (REO) con elevati gradi di purezza [56].

1.6 Batterie agli ioni di litio (LIBs): ruolo strategico di nichel, manganese e cobalto nei catodi NMC

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) sono sistemi elettrochimici ricaricabili in cui gli ioni Li^+ migrano tra il catodo costituito da ossidi litiati quali NMC (Nickel Manganese Cobalt Oxide), LFP (Lithium Iron Phosphate) o LCO (Lithium Cobalt Oxide) e l'anodo, di norma in grafite. Il trasporto ionico avviene attraverso un elettrolita liquido, formato da un sale di litio disciolto in solventi organici, mentre un separatore microporoso mantiene fisicamente separati i due elettrodi consentendo al tempo stesso il passaggio degli ioni. (Figura1.6.1) [57].



Figura 1.6.1 Batterie agli ioni di litio (LIBs).

Il catodo NMC è un ossido stratificato di formula generale $LiNi_xMn_yCo_zO_2$, appartenente alla famiglia dei materiali con struttura tipo α-$NaFeO_2$. In questo reticolo, gli ioni litio occupano siti ottaedrici situati in piani ben distinti rispetto ai piani ottaedrici dei metalli di transizione (Ni, Mn, Co), dando luogo a una struttura lamellare che permette la migrazione ionica lungo direzioni bidimensionali. Durante il funzionamento della batteria, gli ioni Li^+ vengono estratti dai piani ottaedrici del materiale catodico durante la carica e re-inseriti negli stessi siti durante la scarica, mentre la compensazione elettronica avviene attraverso la variazione degli stati di ossidazione dei metalli di transizione presenti nello strato attivo. In questo sistema, il nichel costituisce il principale

centro redox e varia il proprio stato di ossidazione tra +2, +3 e +4; il cobalto, presente prevalentemente come Co^{3+}, contribuisce alla stabilità elettronica e all'ordine strutturale del materiale; il manganese, che permane quasi esclusivamente nello stato Mn^{4+}, svolge una funzione essenzialmente stabilizzante, senza partecipare in modo significativo ai processi elettrochimici della pila. La Figura 1.6.2 illustra questi aspetti elettronici e strutturali. Nel pannello (a) è riportata la distribuzione dei livelli energetici per $LiNi_{0.65}Mn_{0.20}Co_{0.15}O_2$: le differenze energetiche tra gli stati redox dei metalli mostrano che la riduzione $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ richiede la minima variazione di energia, spiegando perché il nichel sia il principale responsabile della reversibilità redox associata alla deintercalazione/re-intercalazione del litio. Il Co^{3+}/Co^{2+} contribuisce solo in parte, mentre Mn^{4+} rimane sostanzialmente invariato, mantenendo un ruolo di stabilizzazione strutturale. Il pannello (b) evidenzia la natura stratificata del reticolo NMC e la formazione di una zona superficiale arricchita in litio, che può insorgere durante la deintercalazione del litio o in seguito a trattamenti preliminari. In questa regione si osserva un aumento locale di Ni^{2+}, il quale, avendo raggio ionico compatibile con il sito ottaedrico del litio, può migrare parzialmente nel layer del litio, generando disordine cationico Li^+/Ni^{2+}. Tale fenomeno modifica la struttura nei pressi della superficie, mentre nel volume interno del cristallo si conserva la classica disposizione lamellare, caratterizzata dall'alternanza regolare dei piani Li e dei piani dei metalli di transizione [58]. Questo disordine controllato può contribuire a stabilizzare la superficie durante cicli profondi, pur incidendo in parte sulla diffusività del litio nel reticolo. Nel complesso, la figura mette in relazione due elementi centrali per il comportamento elettrochimico dei catodi NMC:

- l'accessibilità dei livelli elettronici dei metalli di transizione, che determina la capacità redox del materiale;
- la struttura a strati del reticolo, che governa la migrazione degli ioni Li^+ e la stabilità meccanica e chimica durante cicli prolungati.

Questa tecnologia è oggi tra le più diffuse in ambito automobilistico, elettronico e nei sistemi di accumulo stazionario, perché combina elevata densità di energia, buona efficienza anche a temperatura moderata o relativamente bassa e tempi di ricarica contenuti. Per il ruolo centrale che svolgono nell'accumulo elettrochimico, le batterie agli ioni di litio contribuiscono in modo diretto alla riduzione delle emissioni di CO_2 sia nei sistemi elettrici (integrazione delle fonti rinnovabili, gestione dei picchi di carico) sia nel settore dei trasporti (elettrificazione dei veicoli leggeri e pesanti). Tuttavia, la loro produzione si basa sull'impiego di materie prime critiche, non solo il litio, ma anche i metalli presenti nei materiali catodici, in particolare cobalto, nichel e manganese. Nei catodi stratificati di tipo NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$), l'aumento del contenuto di nichel per incrementare la capacità specifica e l'energia immagazzinata comporta un ricorso ancora più marcato a metalli ad

elevata criticità. Questi elementi sono associati a rischi di approvvigionamento, forte volatilità dei prezzi e, in molti casi, a una marcata concentrazione geografica delle attività di estrazione, raffinazione e trasformazione, che rende le filiere vulnerabili a tensioni geopolitiche, restrizioni commerciali e instabilità normativa.

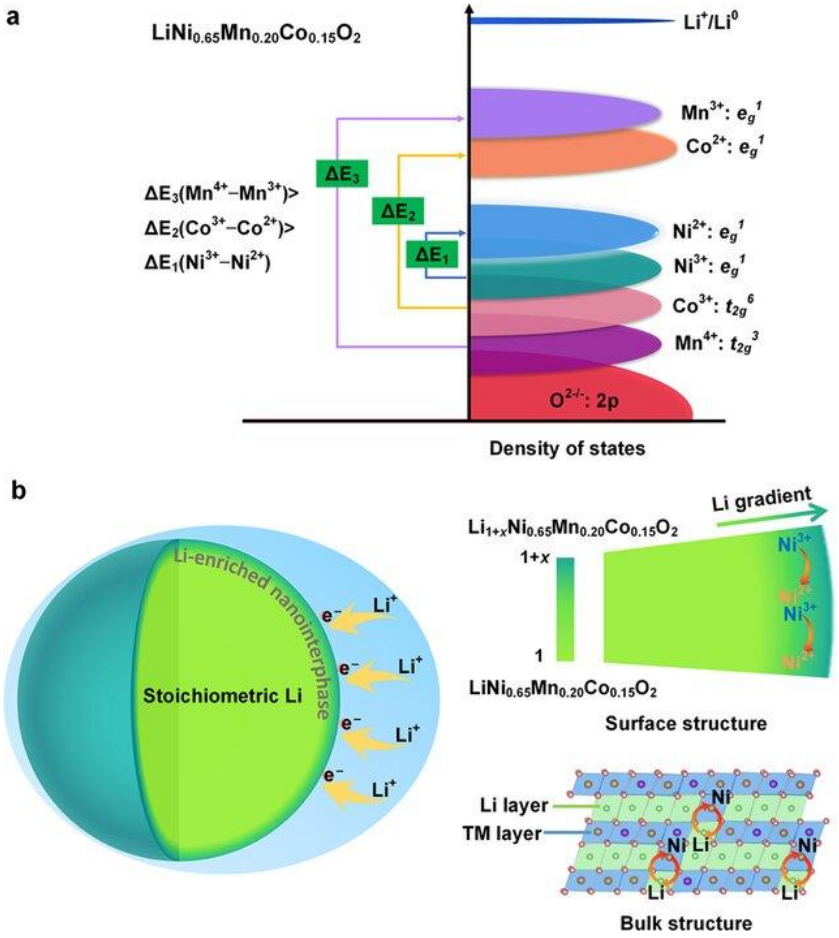


Figura 1.6.2 Materiali catodici NMC con gradiente di litio. (a) Comportamenti redox dei cationi Ni, Mn e Co e degli anioni ossigeno nel materiale stratificato $LiNi_{0.65}Mn_{0.20}Co_{0.15}O_2$, con prevalenza della coppia Ni^{3+}/Ni^{2+} durante l'estrazione e la re-inserzione di Li^+. (b) Schema della reazione chimica che genera un'interfase superficiale arricchita in litio [58].

Le materie prime per la produzione di batterie agli ioni di litio provengono da contesti geologici e filiere molto diverse [8]. Il litio proviene principalmente da due tipologie di risorse geologiche. La prima comprende le salamoie evaporitiche presenti in bacini iperaridi ("salari"), dove lo ione Li^+ viene concentrato per evaporazione naturale; la soluzione concentrata è poi trattata per ottenere carbonato di litio o idrossido di litio. La seconda riguarda le pegmatiti ricche di spodumene ($LiAlSi_2O_6$). In questo caso, il minerale deve essere trasformato dalla forma α stabile alla forma β mediante calcinazione ad alta temperatura, che ne aumenta la reattività. Segue quindi un passaggio di lisciviazione (acida o solfato-calcica) per solubilizzare il litio, che viene infine convertito nei sali

di purezza idonea all'impiego nei materiali catodici. Il nichel deriva da due principali categorie di giacimenti: i solfuri magmatici e le lateriti tropicali. Nei solfuri (ad esempio pentlandite), il minerale è concentrato tramite flottazione e poi trattato mediante sequenze pirometallurgiche e successiva elettro-raffinazione. Le lateriti limonitiche sono comunemente trattate per lisciviazione acida ad alta pressione (High-Pressure Acid Leaching, HPAL), che consente di ottenere soluzioni contenenti Ni^{2+} e Co^{2+} come solfati. Le lateriti saprolitiche non sono adatte ai processi HPAL a causa dell'elevato contenuto di silice e magnesio. Questi componenti determinano un forte consumo di acido e possibili problemi operativi legati alla formazione di gel silicei. Di conseguenza, il processo risulta tecnicamente complesso ed economicamente sfavorevole; vengono tipicamente processate tramite pirometallurgia per ottenere leghe ferro–nichel o nichel grezzo industriale (il cosiddetto Nickel Pig Iron, NPI), che possono essere successivamente raffinati per produrre sali di qualità adeguata alla produzione di batterie "battery-grade". Il cobalto è per lo più un coprodotto dell'estrazione di rame e nichel. Nei solfuri Cu–Co, come quelli ampiamente sfruttati nella Repubblica Democratica del Congo, il minerale è sottoposto a lisciviazione e a successivi stadi di purificazione mediante estrazione con solvente e scambio ionico, fino all'ottenimento di solfato di cobalto. Anche le lateriti Ni–Co trattate con HPAL generano soluzioni da cui è possibile ricavare $CoSO_4$, impiegato nella sintesi dei precursori catodici. Il manganese, più abbondante e meno critico rispetto a Ni e Co, proviene principalmente da giacimenti di ossidi quali la pirolusite. Oltre ai tradizionali impieghi metallurgici (leghe ferro–manganese e silico–manganese), costituisce la fonte del solfato di manganese ($MnSO_4$) utilizzato, insieme ai solfati di nichel e cobalto, nella preparazione dei precursori dei catodi stratificati NMC [59]. Per tutte queste filiere, la combinazione di elevato fabbisogno energetico, impiego di reagenti chimici, consumo idrico significativo e forte concentrazione geografica dell'offerta rende necessario promuovere strategie basate su riciclo ad alta efficienza, diversificazione delle fonti e sistemi di tracciabilità e controllo della provenienza, al fine di ridurre rischi, costi e impatti ambientali lungo l'intero ciclo di vita dei materiali.

1.7 Esigenze di recupero dei metalli critici e panoramica delle tecniche attualmente impiegate

Alla luce delle criticità descritte nel paragrafo precedente, il recupero dei materiali catodici diventa centrale, poiché rappresenta uno strumento imprescindibile per aumentare la sicurezza di approvvigionamento, ridurre costi e impatti ambientali e rispondere ai vincoli normativi emergenti. Per questo motivo, il recupero dei materiali catodici si sviluppa oggi attraverso filiere tecnologiche ormai consolidate. Il processo di recupero dei materiali critici inizia con la messa in sicurezza del pacco batteria e il disassemblaggio dei moduli e delle celle. I catodi, depositati su fogli di alluminio mediante un film contenente ossidi litiati e legante fluorurato, vengono separati dagli altri

componenti. Le celle, successivamente, sono triturate in atmosfera controllata (in assenza di ossigeno, con umidità quasi nulla e in condizioni termicamente stabilizzate, in camere chiuse o glove box, oppure in mulini/trituratori sigillati sotto flusso di gas inerte) per prevenire inneschi termici dovuti alla presenza di elettrolita organico e residui di litio reattivo. Seguono, le operazioni di selezione meccanica, che comprendono setacciatura, separazione magnetica o elettrostatica e processi densimetrici. Queste fasi consentono di rimuovere plastiche, rame, alluminio e metalli liberi, concentrando la frazione fine che contiene gli ossidi litiati (NMC, LCO o LFP), la grafite e gli additivi conduttivi. Tale miscela eterogenea costituisce la cosiddetta "black mass", ossia il prodotto intermedio su cui si basano tutte le tecnologie idrometallurgiche e pirometallurgiche. A partire da questa frazione, si applicano in genere protocolli di lisciviazione e recupero in soluzione. Per i catodi stratificati come NMC e LCO, si utilizza una lisciviazione acida (acido solforico o cloridrico) in presenza di un agente riducente, tipicamente perossido di idrogeno, oppure miscele organiche riducenti a temperature moderate. Questo trattamento solubilizza nichel, cobalto, manganese e litio, rendendoli disponibili per fasi successive di purificazione e separazione selettiva. Per i materiali di tipo LFP, che presentano un comportamento chimico completamente diverso rispetto agli ossidi stratificati, si adottano condizioni più blande: acidi più diluiti, lisciviazioni selettive oppure reagenti organici che permettono una rimozione controllata del ferro nelle prime fasi del processo. Questa gestione separata del ferro consente di ottenere una solubilizzazione selettiva del litio, facilitandone il recupero senza degradare eccessivamente la matrice fosfatica [60]. La soluzione ottenuta dalla lisciviazione, che oltre ai metalli di interesse contiene impurità quali ferro, alluminio, rame e specie alogenate, viene sottoposta a una serie di fasi di purificazione selettiva. In primo luogo, si procede con un innalzamento controllato del pH, che consente la precipitazione mirata di alcune impurezze sotto forma di idrossidi, evitando la contemporanea rimozione dei metalli strategici. Successivamente, la soluzione può essere ulteriormente purificata mediante precipitazioni selettive come carbonati, idrossidi o solfuri dei metalli di transizione, oppure attraverso tecniche di estrazione con solvente o scambio ionico, che permettono di separare in modo differenziato nichel, cobalto e manganese. Al termine di queste operazioni si ottengono soluzioni o sali ad elevata purezza, idonei alla sintesi dei precursori catodici e conformi agli standard richiesti per la qualità "battery-grade" [61]. A valle delle operazioni di purificazione, le soluzioni contenenti nichel, manganese e cobalto vengono sottoposte a co-precipitazione controllata, durante la quale si ricostruisce il precursore catodico con formula generale $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$, impostando la stechiometria desiderata (ad esempio 1:1:1, 6:2:2, 8:1:1). Il processo avviene regolando con precisione pH, concentrazione dei reagenti e portata dell'agente precipitante, così da ottenere particelle omogenee, con morfologia e composizione idonee alla successiva sintesi dell'ossido stratificato NMC. Parallelamente, il litio residuo nella

soluzione di lisciviazione viene recuperato sotto fora di carbonato di litio o idrossido di litio, tramite precipitazione selettiva e successive fasi di affinamento che permettono di rientrare nelle specifiche di purezza richieste per l'impiego nei materiali catodici. L'ultimo passaggio è la rigenerazione del materiale catodico attivo. Il precursore $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$ viene miscelato con la sorgente di litio (di norma carbonato o idrossido di litio) e sottoposto a calcinazione controllata ad alta temperatura, in atmosfera ossidante. In queste condizioni si forma nuovamente l'ossido litiato $LiNi_xMn_yCo_zO_2$, cioè il materiale attivo di catodo (Cathode Active Material, CAM), con struttura stratificata. In questa fase possono essere introdotti leggeri drogaggi (ad esempio con altri cationi) o rivestimenti superficiali sottili (coating ossidici o fosfatici) allo scopo di migliorarne la stabilità strutturale, la resistenza al degrado superficiale e la durata in ciclo. Quando il flusso di materiale in ingresso è sufficientemente omogeneo per chimica e stato di degrado, è possibile adottare un approccio ancora più efficiente, il cosiddetto riciclo diretto del catodo. In questo caso l'ossido stratificato non viene riportato fino ai singoli metalli in soluzione, ma è sottoposto a trattamenti di separazione, purificazione e "ricristallizzazione" o ricondizionamento strutturale (ad esempio mediante ri-litiazione e trattamenti termici mirati). Preservando in larga misura il reticolo cristallino, il processo riduce il consumo di reagenti e la produzione di effluenti liquidi rispetto ai percorsi completamente idrometallurgici e consente la reimmissione dei flussi in uscita (alluminio, grafite rigenerabile, sali di litio e precursori o materiali attivi NMC) nella filiera produttiva, contribuendo alla chiusura del ciclo dei materiali con costi energetici e impatti ambientali significativamente inferiori rispetto all'estrazione primaria [62, 63]. Nonostante l'elevato grado di maturità industriale raggiunto dai processi pirometallurgici e idrometallurgici, il recupero dei metalli non è mai totale. Anche dopo le fasi di lisciviazione, purificazione selettiva e co-precipitazione dei precursori, residui significativi di nichel, cobalto, manganese e litio possono permanere nelle soluzioni di processo, nei lavaggi, nei filtrati o nelle correnti secondarie generate durante le operazioni di raffinazione. Queste frazioni residuali, spesso caratterizzate da basse concentrazioni, elevata competizione ionica e presenza di impurezze inorganiche e organiche, non rientrano facilmente nei flussi principali di recupero e richiedono tecniche di trattamento dedicate. Inoltre, l'aumento previsto della capacità di riciclo comporterà volumi crescenti di tali correnti, accentuando l'esigenza di soluzioni selettive, sostenibili e a basso impatto per intercettare ciò che i processi metallurgici convenzionali non riescono a valorizzare [64]. In questo contesto diventa fondamentale individuare strategie capaci di incrementare l'efficienza complessiva del recupero, soprattutto nelle fasi in cui i processi metallurgici convenzionali non riescono a intercettare integralmente i metalli disciolti. Le soluzioni generate durante la lisciviazione, la purificazione e i lavaggi possono infatti contenere quantità non trascurabili di litio, nichel, manganese e cobalto, spesso a concentrazioni basse e in matrici chimicamente complesse. Sviluppare

approcci complementari in grado di gestire queste frazioni residue permette di migliorare il bilancio complessivo di recupero, ridurre il carico di metalli nelle acque di processo e aumentare la sostenibilità dell'intera filiera, estendendo l'efficacia dei percorsi metallurgici tradizionali oltre i loro limiti operativi. Tra gli approcci innovativi che si stanno affermando in questo ambito come già discusso nella sezione 1.5 ci sono l'adsorbimento, l'estrazione liquido–liquido e lo scambio ionico. In particolare, l'adsorbimento risulta particolarmente efficace quando i metalli si trovano a basse concentrazioni o in matrici ad elevata complessità chimica, condizioni in cui i metodi convenzionali mostrano efficienza limitata.

1.8 Sottoprodotti agro-industriali: produzione, composizione e potenziale di valorizzazione

L'industria agro-alimentare mediterranea, accanto a prodotti di elevato valore commerciale quali oli essenziali, succhi agrumari, vino e olio d'oliva, genera volumi consistenti di sottoprodotti lungo l'intera filiera di trasformazione. Una ricognizione nazionale condotta dall'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) basata sull'anno 2020 individua, tra le biomasse maggiormente disponibili sul territorio italiano, proprio quelle oggetto del presente studio: vinaccia (~ 824 kt/anno), sansa di olive (~ 424 kt/anno) e pastazzo di agrumi (~ 302 kt/anno). Tali stime, rese accessibili attraverso l'Atlante delle Biomasse dell'Agenzia, sono ripartite su base provinciale e delineano una disponibilità non omogenea sul territorio nazionale. La produzione di vinaccia risulta concentrata principalmente in Emilia-Romagna (~ 23 %) e Puglia (~ 18 %), mentre la sansa di olive è prodotta soprattutto in Puglia (~ 27 %) e Calabria (~ 17 %). Il pastazzo di agrumi mostra una marcata distribuzione meridionale, con la Sicilia che da sola rappresenta circa il 50% del potenziale nazionale. Queste geografie riflettono sia la vocazione agricola delle singole regioni sia la distribuzione degli impianti di trasformazione, e assumono un ruolo determinante nella definizione della logistica, dei costi di approvvigionamento e, più in generale, della bancabilità di piattaforme di valorizzazione fondate su tali biomasse.

1.8.1 Bergamotto (*Citrus bergamia*): filiera produttiva e caratteristiche del pastazzo

Il bergamotto è un agrume prodotto quasi esclusivamente nel distretto della Costa dei Gelsomini, in provincia di Reggio Calabria, un'area caratterizzata da condizioni pedoclimatiche uniche che ne determinano l'aroma e la composizione chimica peculiari. La trasformazione industriale del frutto si articola lungo due filiere distinte, ma complementari. Da un lato, il frutto viene spremuto per la produzione del succo, destinato sia al consumo diretto sia come ingrediente base nell'industria

alimentare. Dall'altro, la scorza è sottoposta a sfumatura e pelatura, processi meccanici tradizionali che permettono l'estrazione dell'olio essenziale di bergamotto, prodotto di elevato valore commerciale impiegato nelle industrie cosmetica, aromatica e farmaceutica [65, 66]. Da queste operazioni si produce come sottoprodotto il cosiddetto pastazzo (Figura 1.8.1.1) con una media di ~ 12 kt/anno. Questa frazione solida, costituita da una percentuale di umidità media di circa 80–82 %, è costituita in prevalenza da bucce deoleate, a cui si aggiungono polpa e una frazione minore di semi. In termini medi, le bucce rappresentano circa il 60–75 %, la polpa il 30–35 % e i semi fino al 9 % [67].



Figura 1.8.1.1 Pastazzo di bergamotto [68].

Dal punto di vista chimico, il pastazzo è costituito da pectina, cellulosa, zuccheri, acidi organici con netta predominanza del citrico, una frazione lipidica dominata dagli acidi oleico, linoleico e palmitico, sali minerali, principalmente di calcio e potassio, e composti bioattivi tipici degli agrumi, in particolare flavonoidi, che conferiscono al materiale una marcata reattività chimica e un potenziale interesse per applicazioni estrattive. [69]. L'elevata umidità presentata dal pastazzo di bergamotto, insieme alla marcata stagionalità della produzione, rende particolarmente onerosi il trasporto e lo stoccaggio, oltre ad aumentare il rischio di formazione di percolati, sviluppo di odori e insorgenza di fenomeni degradativi qualora la gestione fosse ritardata. Ne deriva la necessità di adottare una strategia di valorizzazione tempestiva e localizzata, attuata cioè in prossimità del luogo di generazione, così da ridurre sia i costi logistici sia le potenziali criticità ambientali. In questo quadro, diventa quindi prioritario valorizzare il sottoprodotto, indirizzandolo verso usi che ne permettano un impiego immediato ed efficace. Il primo di questi è rappresentato dalla filiera degli ingredienti, in cui

il pastazzo diventa materia prima per l'estrazione della pectina, un idrocolloide largamente utilizzato come gelificante e stabilizzante nell'industria alimentare. Le bucce degli agrumi costituiscono infatti una delle principali fonti industriali di pectina a livello globale, rendendo questa via di valorizzazione una delle più consolidate e rilevanti dal punto di vista economico. A seguito di questo recupero o in alternativa, il pastazzo viene reimpiegato in ambito zootecnico, per il quale viene opportunamente pressato poi essiccato, diventando mangime soprattutto per ruminanti (polpa e "pellet" di agrumi sono un sostituto energetico dei cereali, con buona digeribilità), con varianti locali come la somministrazione del pastazzo "fresco" quando le distanze lo consentono. Un altro sbocco diffuso è la fertilizzazione, impiegando la biomassa come ammendante o compost, poiché essa è in grado di fornire sostanza organica e nutrienti ai suoli. Nelle aree in cui esistono impianti dedicati, è possibile sottoporre il pastazzo a digestione anaerobica per la produzione di biogas, tenendo in considerazione il fatto che gli oli essenziali terpenici presenti nelle bucce (in primis il d-limonene) possono inibire il processo e richiedono pre-trattamenti [70]. In ambito fermentativo, infine, il tenore zuccherino del residuo consente la produzione di acido citrico in presenza di microrganismi selezionati, opzione tecnicamente consolidata su matrici agrumarie. Non tutto il pastazzo prodotto, però, viene effettivamente valorizzato, come è possibile osservare in Figura 1.8.1.2, che mostra come una quota significativa di questo sottoprodotto continui a finire in discarica, raggiungendo percentuali anche prossime all'85% quando mancano impianti vicini, o non è possibile condurre pre-trattamenti rapidi o non sussistono condizioni economiche sostenibili.

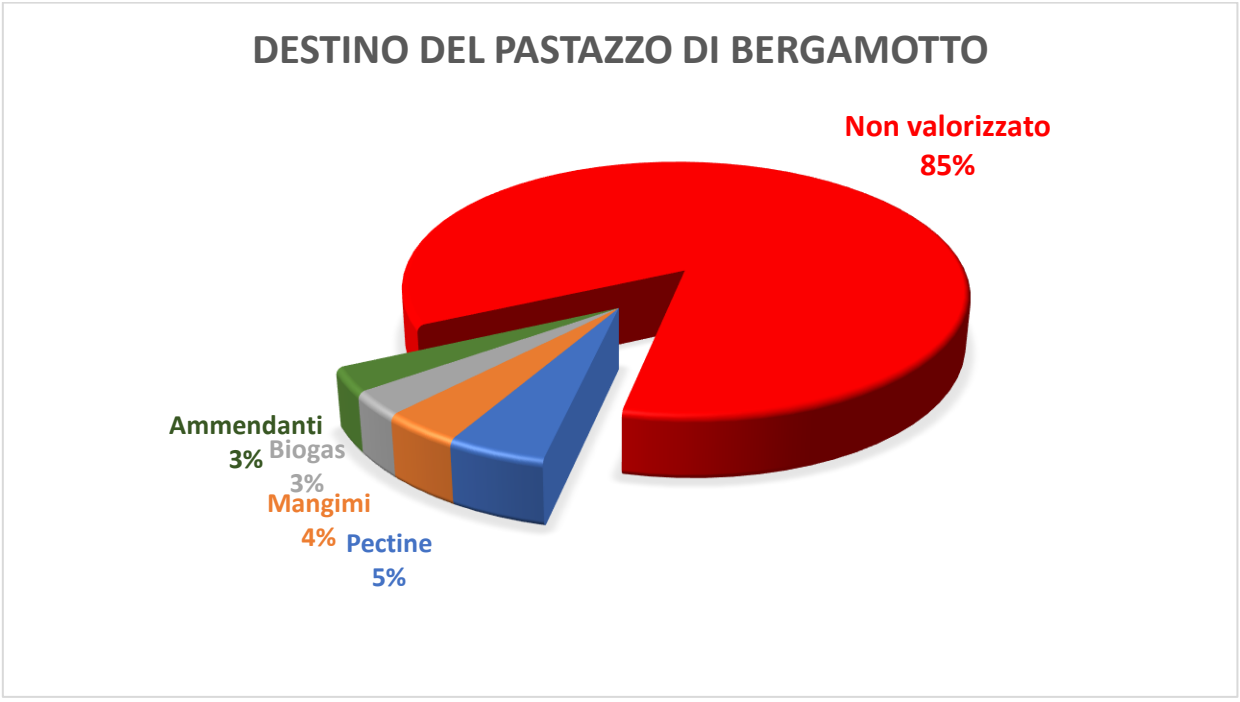


Figura 1.8.1.2 Percentuali di valorizzazione del pastazzo di bergamotto [66].

Questi dati indicano la necessità di diversificare e potenziare le opzioni di recupero, promuovendo nuove catene del valore per il pastazzo di bergamotto che ne massimizzino l'impiego e minimizzino gli oneri ambientali.

1.8.2 Uva da vino (*Vitis vinifera*): vinacce e sottoprodotti della filiera vitivinicola

L'uva (*Vitis vinifera*) è una bacca composta da buccia, polpa e vinaccioli; il profilo zuccherino-acidico e il corredo di composti fenolici ne fanno la base delle caratteristiche del vino. Dopo la vendemmia, i grappoli vengono pigiati e rimossi i raspi. Nel caso delle uve bianche, il mosto si ottiene con pressatura precoce ed esso fermenta separato dalle bucce, mentre nelle rosse il pigiato macera e fermenta a contatto con le bucce per estrarre colore, aromi e tannini. Successivamente si esegue la svinatura e si procede alla pressatura delle parti solide [67]. In entrambi i casi, una volta separato il vino (o il mosto), resta la vinaccia, rappresentata in Figura 1.8.2.1, cioè la frazione solida costituita principalmente da bucce e vinaccioli, con eventuali raspi se non totalmente eliminati. In termini medi, la vinaccia risulta composta da bucce (~ 50 %), semi (~ 25 %) e raspi (~ 25 %), con leggere oscillazioni legate alla tipologia di vitigno, al tempo di macerazione e al punto di prelievo [66].



Figura 1.8.2.1 Vinaccia di *Carricante*.

La vinaccia è una matrice tipicamente lignocellulosica, caratterizzata da un contenuto significativo di composti fenolici. Le bucce contengono polifenoli, antociani e tannini, mentre i semi sono particolarmente ricchi di flavan-3-oli e procianidine, oltre a una frazione lipidica da cui si estrae l'olio di vinacciolo [71]. Sono inoltre presenti zuccheri residui, acidi organici e una percentuale rilevante di polisaccaridi strutturali (cellulosa, emicellulose e lignina), che completano il profilo compositivo della matrice [72]. Per ragioni igieniche e logistiche, per l'elevata umidità che presenta e la

stagionalità della vendemmia, la vinaccia richiede una stabilizzazione rapida per evitare fermentazioni indesiderate e contenere i costi di trasporto. Il primo metodo di valorizzazione di questo scarto è l'invio ad aziende che si occupano di distillazione per la produzione di alcoli e grappe e per il recupero di acido tartarico, ma da cui si otterrà un nuovo residuo secco da smaltire. Un altro utilizzo è l'estrazione dell'olio di vinacciolo e di frazioni coloranti (enocianina), oltre che impieghi zootecnici dopo essiccazione o insilamento. È inoltre possibile usare la vinaccia in campo agronomico come ammendante o mediante una digestione anaerobica per la produzione di biogas, per il quale sono disponibili linee dedicate [72, 73]. Nonostante questo ventaglio di opzioni, non tutta la vinaccia viene effettivamente valorizzata come mostrato in Figura 1.8.2.2. In assenza di impianti di valorizzazione prossimi ai siti produttivi, di accordi di conferimento strutturati o di condizioni economiche adeguate, una quota significativa della vinaccia viene destinata a modalità di gestione a basso valore aggiunto, come il compostaggio non strutturato, l'utilizzo occasionale come ammendante agricolo senza un reale recupero di valore oppure, nei casi più critici, il conferimento in discarica. In tali circostanze, un sottoprodotto dotato di elevato potenziale chimico e industriale si traduce in un costo ambientale ed economico, anziché essere integrato in percorsi di valorizzazione più efficaci [74].

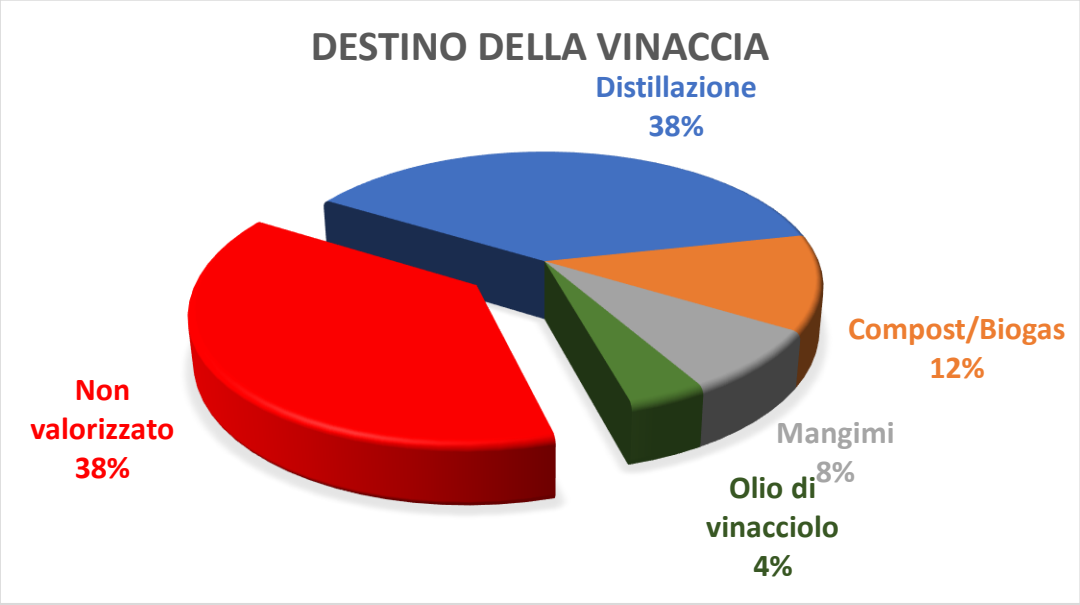


Figura 1.8.2.2 Percentuali di valorizzazione della vinaccia [66].

1.8.3 Oliva (*Olea europaea*): sansa e residui della filiera olearia

Quello delle olive rappresenta uno dei settori cardine dell'agroalimentare italiano e colloca il Paese tra i principali produttori di olio a livello mondiale. Nell'annata 2024/25 la produzione si è attestata intorno a ~ 248–250 mila tonnellate di olio d'oliva, in diminuzione rispetto al 2023/24, ma con filiera ed export in tenuta [67, 75]. Dalla lavorazione delle drupe dell'olivo si eseguono le fasi di frangitura,

gramolatura e decanter, si separa poi l'olio. La sansa di olive (Figura 1.8.3.1) è un sottoprodotto ad elevata umidità costituito da frazioni fibrose di polpa/buccia e da granella del nocciolo. In termini medi, la sansa è così composta: ~ 40 % polpa, 20 % buccia e 40 % granella.



Figura 1.8.3.1 Sansa di olive esausta [76].

Considerando un rendimento medio in olio di circa 20 % (ovvero ~ 5 kg di olive per ottenere 1 kg di olio), la produzione olearia dell'annata 2024/25 implica la lavorazione di 1.2–1.3 milioni di tonnellate di olive. La maggior parte dei frantoi italiani opera oggi con impianti a due fasi, sistemi nei quali la gramola e il decanter separano l'olio dalla pasta senza aggiunta di acqua. In questa configurazione, l'estrazione genera come sottoprodotto una sansa umida (polpa, bucce, noccioli e residui acquosi) in quantità di circa 0.8 t per ogni tonnellata di olive lavorate. Ciò si distingue dagli impianti tradizionali a tre fasi, nei quali l'aggiunta di acqua consente la separazione anche delle acque di vegetazione, producendo tipicamente ~ 0.3 t di sansa più ~ 0.5 t di reflui liquidi per tonnellata di olive. Sulla base dell'attuale prevalenza degli impianti a due fasi, la produzione annua italiana di sansa può essere stimata nell'ordine di 0.8–1.0 milioni di tonnellate. Dal punto di vista chimico, la sansa è una biomassa lignocellulosica complessa, costituita principalmente dai polisaccaridi strutturali della parete vegetale e da una significativa frazione aromatica. La cellulosa, polimero lineare di β-D-glucosio organizzato in microfibrille a elevato grado di cristallinità, fornisce l'impalcatura meccanica di base. Le emicellulose, eteropolisaccaridi ramificati (xilani, mannani, arabinogalattani), formano una matrice amorfa che interagisce con la cellulosa mediante una fitta rete di legami idrogeno. Questi componenti polisaccaridici sono dispersi in una matrice ligninica che è responsabile della rigidità, dell'idrofobicità e della resistenza alla degradazione chimica e biologica della biomassa. Su questa matrice sono presenti composti fenolici ad elevata attività antiossidante e potenziale bioattivo, mentre una frazione lipidica residua è dominata dagli acidi oleico, linoleico e palmitico. Sono presenti anche proteine e zuccheri solubili in tracce, insieme a tocoferoli (vitamina E), terpeni e altre sostanze volatili

responsabili del profilo aromatico [77]. Questa massa, stagionale e deperibile, ha la necessità di essere valorizzata in prossimità del frantoio così da ridurre logistica e impatti e trasformare il sottoprodotto in risorsa. In Italia, la sansa d'olive trova oggi il suo principale impiego nei sansifici, dove viene sottoposta a estrazione per il recupero dell'olio di sansa, destinato sia alla raffinazione sia ad altri usi industriali. Una volta disoleata, la biomassa residua può essere valorizzata in diversi modi: combustione in forma secca come fonte energetica, compostaggio o impiego come ammendante, digestione anaerobica per la produzione di biogas, utilizzo in mangimistica, ed estrazione di frazioni fenoliche ad alto potere antiossidante, come illustrato in Figura 1.8.3.2. Nonostante questo ventaglio di applicazioni, una quota significativa della sansa non viene ancora valorizzata pienamente, a causa di limiti tecnologici, costi di trasporto e stoccaggio, stagionalità della produzione e variabilità compositiva. Ciò determina la presenza di flussi residuali che non trovano un impiego economicamente sostenibile, ma che, per caratteristiche chimiche e disponibilità, potrebbero essere recuperati attraverso nuove forme di valorizzazione, contribuendo a migliorare l'efficienza complessiva della filiera olivicola e a ridurre l'impatto ambientale associato alla gestione di questo sottoprodotto [78].

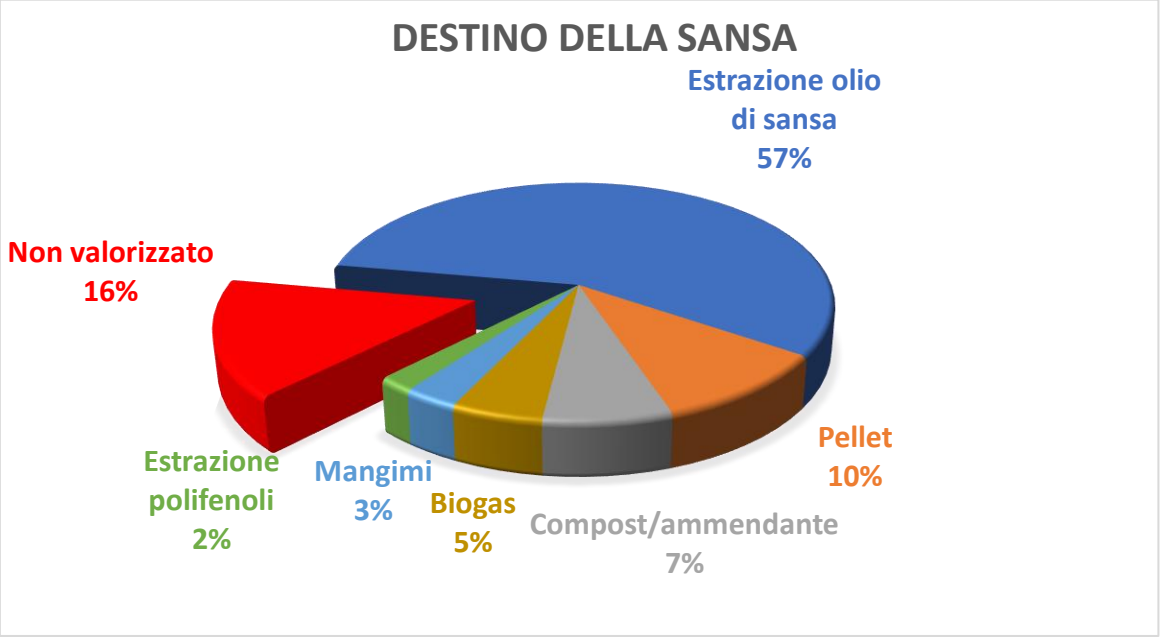


Figura 1.8.3.2 Percentuali di valorizzazione della sansa di olive [66].

1.9 Life Cycle Assessment come strumento chiave per la valutazione ambientale dei processi

La Life Cycle Assessment (LCA) è una metodologia normata dalle ISO 14040/14043 [79, 80] che permette di quantificare gli impatti ambientali associati a un prodotto, processo o servizio lungo

l'intero ciclo di vita. L'analisi considera tutte le fasi: estrazione delle risorse, produzione, trasporto, uso e fine vita (riuso, riciclo o smaltimento), secondo l'approccio "dalla culla alla tomba" ("cradle-to-grave"). L'obiettivo è valutare in modo oggettivo quanto e in che modo una soluzione risulti più sostenibile di un'altra, identificando gli stadi che contribuiscono maggiormente agli impatti e fornendo un supporto scientifico alle decisioni progettuali e ambientali. Questo approccio sistemico permette di cogliere l'insieme degli impatti, evitando analisi limitate a una singola fase o a un solo indicatore. Se ci si limitasse a considerare un solo indicatore, come le emissioni di CO_2 durante la produzione, si potrebbe ritenere migliorativa una soluzione che in realtà presenta impatti più elevati in altre fasi o categorie: ad esempio un maggiore consumo d'acqua, un incremento della tossicità o una gestione più onerosa dei rifiuti nel fine vita. La LCA permette di mettere in evidenza questi spostamenti di impatto, mostrando in modo quantitativo se un miglioramento in un punto della filiera comporta un peggioramento in un altro. In questo modo, le impressioni qualitative vengono sostituite da dati oggettivi e comparabili, fornendo una base solida per valutare se, e in quale misura, una soluzione sia realmente più sostenibile rispetto a un'alternativa [81]. La conduzione di una LCA richiede innanzitutto la definizione dell'unità funzionale, ovvero il riferimento quantitativo che consente di confrontare in modo coerente prodotti o processi. Può trattarsi, ad esempio, di 1 kg di materiale ottenuto, 1 m^3 di soluzione trattata o una funzione specifica erogata dal sistema. Stabilita l'unità funzionale, si procede alla definizione dei confini del sistema, che determinano quali fasi del ciclo di vita devono essere incluse nell'analisi. A seconda dell'obiettivo dello studio, i confini possono comprendere la sola produzione del materiale (approccio "cradle-to-gate"), la produzione e la fase d'uso ("cradle-to-use") oppure l'intero ciclo di vita fino a fine vita ("cradle-to-grave"), includendo processi di rigenerazione, riuso o riciclo, se pertinenti. La fase successiva consiste nella costruzione dell'inventario dei flussi (Life Cycle Inventory, LCI). In questa fase vengono quantificati tutti gli input, tra cui energia elettrica e termica, reagenti, acqua e trasporti, e tutti gli output, comprendenti emissioni in aria, acqua e suolo, rifiuti solidi ed effluenti liquidi. Il risultato è un bilancio completo delle risorse consumate e delle emissioni generate per l'unità funzionale scelta. I flussi dell'inventario vengono poi convertiti in indicatori d'impatto ambientale attraverso modelli riconosciuti (Life Cycle Impact Assessment, LCIA). Tra le categorie più utilizzate vi sono:

- il Global Warming Potential (GWP) espresso in CO_2 equivalente, che valuta il potenziale di riscaldamento globale;
- l'energia cumulata (Cumulative Energy Demand, CED);
- l'uso d'acqua (Assessment on WAste and REsources, AWARE o Water Scarcity);
- gli indicatori di acidificazione ed eutrofizzazione;

- le categorie di tossicità umana ed ecotossicità.

Nel contesto europeo, uno dei sistemi più diffusi è Environmental Footprint 3.0 (EF 3.0), che armonizza i metodi LCIA per garantire confrontabilità tra studi diversi. Infine, nella fase di interpretazione, i risultati vengono analizzati al fine di individuare gli hotspot del sistema, intesi come processi o materiali che contribuiscono in modo dominante agli impatti ambientali, nonché eventuali trade-off, ossia relazioni di compensazione tra diverse categorie di impatto, e le principali leve di miglioramento del sistema. Questa fase include anche analisi di sensibilità e di incertezza, utili per valutare la robustezza delle ipotesi adottate e l'influenza delle variabili più critiche. La Figura 1.9.1 sintetizza visivamente questa sequenza metodologica, mostrando l'articolazione delle quattro fasi principali della LCA (definizione di obiettivi e campo di applicazione, inventario, valutazione degli impatti e interpretazione) e il flusso circolare di iterazioni che caratterizza l'approccio, in cui ciascuna fase può essere rivista e raffinata alla luce delle informazioni emergenti dalle fasi successive [82, 83].

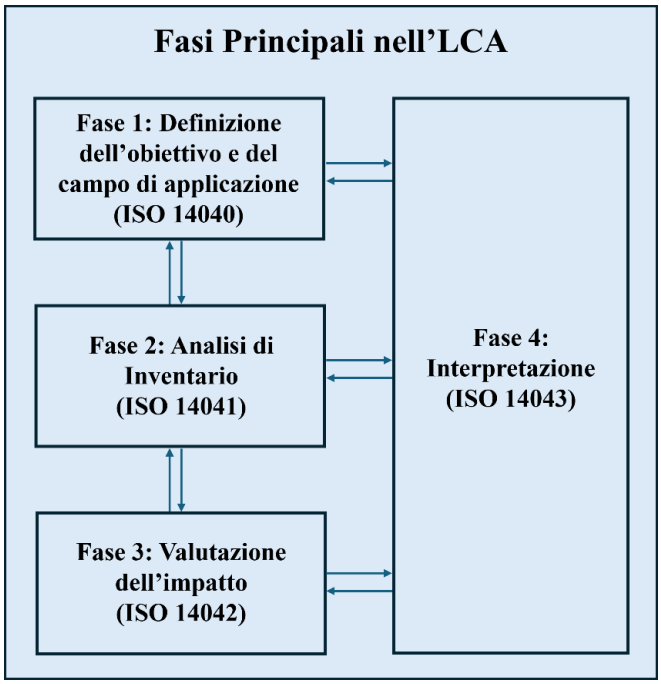


Figura 1.9.1 Fasi principali nella Life Cycle Assessment (LCA).

Una volta definite le fasi e gli obiettivi della LCA, diventa evidente come questa metodologia si presti ad analizzare in modo rigoroso sistemi complessi come, ad esempio, la valorizzazione di biomasse e i processi di recupero di materiali critici. Proprio in questi contesti, trasformare uno scarto in una risorsa non implica automaticamente un beneficio ambientale: l'essiccazione di una biomassa molto umida può richiedere quantità significative di energia; alcune modalità di rigenerazione del letto adsorbente prevedono reagenti a elevato impatto; la logistica necessaria per approvvigionarsi del sottoprodotto può annullare i vantaggi derivanti dalla sua origine locale. La LCA consente di

quantificare in modo oggettivo questi aspetti, identificando con precisione i contributi più rilevanti agli impatti lungo l'intero ciclo di vita. In questo contesto, si definiscono hotspot quelle fasi, operazioni o materiali che concentrano la quota principale degli impatti ambientali complessivi e che, di conseguenza, rappresentano i punti in cui interventi di miglioramento risultano più efficaci. Grazie a questa analisi, la LCA permette di individuare con chiarezza dove intervenire per ridurre gli impatti e quali condizioni operative rendono realmente sostenibile la valorizzazione di una biomassa [84]. Allo stesso tempo, la LCA consente di valorizzare correttamente i benefici sistemici che possono emergere lungo il ciclo di vita. L'impiego di uno scarto agro-industriale, ad esempio, può evitare gli oneri associati alla gestione dei rifiuti; analogamente, la rigenerazione dei reagenti o il ricircolo delle acque di processo possono ridurre impatti ricorrenti e aumentare l'efficienza complessiva del sistema. Anche l'eventuale presenza di co-prodotti deve essere contabilizzata in modo rigoroso, così da evitare sovrastime o sottostime dei benefici ambientali. Gli impatti di un processo dipendono inoltre dal contesto tecnologico e territoriale in cui esso opera: intensità emissiva dell'energia elettrica, disponibilità idrica, sensibilità degli ecosistemi locali e caratteristiche infrastrutturali possono modificare in modo significativo i risultati dell'analisi. Ciò è particolarmente rilevante quando si confrontano protocolli alternativi per il recupero di elementi delle terre rare e dei metalli critici:

- biosorbimento rispetto a materiali convenzionali;
- confronto tra agenti desorbenti;
- sistemi in colonna rispetto a processi in batch;
- schemi open-loop (circuito aperto, senza ricircolo di reagenti) rispetto a schemi closed-loop (circuito chiuso, con recupero e riutilizzo di reagenti e acque).

In questo senso, la LCA rappresenta il linguaggio comune che collega le attività di laboratorio alla possibile realizzazione di un impianto pilota o industriale. La metodologia consente di mettere in evidenza quali scelte di processo influenzano realmente gli impatti ambientali, come ad esempio sostituire l'essiccazione elettrica con un'essiccazione termica alimentata dal recupero di calore, aumentare il numero di cicli utili del materiale adsorbente, adottare un diverso eluente o introdurre il riciclo dei reagenti, ottimizzare la logistica del sottoprodotto o i pretrattamenti in funzione della concentrazione del flusso alimentato (*feed*). Per ottenere una valutazione completa è necessario affiancare alla LCA anche una Techno-Economic Assessment (TEA), ovvero una valutazione tecnico-economica. La TEA quantifica i costi di investimento (CAPEX) e i costi operativi (OPEX) lungo l'intero sistema (approvvigionamento, produzione, uso/erogazione del servizio, fine vita) per ricavare un costo livellato dell'output (LCOX, Levelized Cost of Output, con "X" riferito all'unità funzionale) o un costo specifico del trattamento. La TEA permette di identificare gli hotspot

economici (energia, materiali, reagenti, manodopera, manutenzione, trasporti, smaltimenti) e di metterli in relazione con gli hotspot ambientali individuati dalla LCA, costruendo analisi di sensibilità e scenari di scala dal laboratorio all'impianto industriale [85]. Infine, in un quadro regolatorio che richiede dati tracciabili, verificabili e confrontabili, come previsto dalle norme anti-greenwashing [86], dai criteri ESG (Environmental, Social & Governance) [87] e dal Critical Raw Materials Act (CRMA, Regolamento UE 2024/1252) [7], la LCA non va interpretata come un semplice adempimento richiesto dalla normativa, ma come la metodologia di riferimento per valutare in modo oggettivo l'efficacia ambientale delle innovazioni. Al contrario, costituisce la base metodologica indispensabile per dimostrare, con rigore quantitativo, se, quanto e in quali fasi un'innovazione riduce gli impatti lungo l'intero ciclo di vita del prodotto. In questo modo, la LCA trasforma la dichiarazione di una soluzione "bio-circolare" in un insieme di evidenze misurabili, comparabili e difendibili, secondo standard tecnici riconosciuti a livello internazionale. L'integrazione con la TEA permette inoltre di ottenere un set coerente di indicatori ambientali ed economici, utile per valutare non solo la prestazione dal punto di vista dell'impatto, ma anche la scalabilità tecnico-economica della tecnologia, condizione essenziale per il passaggio dal laboratorio all'impianto pilota o industriale.

1.10 Sintesi critica dello stato dell'arte e posizionamento del lavoro di tesi

Secondo la IUPAC, nel Compendium of Chemical Terminology [88], l'adsorbimento è un fenomeno d'interfaccia, che descrive l'arricchimento o impoverimento di una specie sullo strato superficiale di un solido adsorbente rispetto al bulk della soluzione. Questo fenomeno può essere di due tipi: fisisorbimento, che coinvolge interazioni deboli spesso reversibili e multistrato, e chemisorbimento, basato su legami più forti e monostrato. L'equilibrio che si stabilisce tra fase solida e fase liquida viene generalmente descritto mediante modelli matematici di adsorbimento, che correlano la concentrazione della specie in soluzione con la quantità trattenuta dal materiale. Questi modelli permettono di quantificare la capacità del sorbente e l'affinità tra superficie e ione metallico, offrendo una rappresentazione formale del comportamento all'equilibrio. Una trattazione dettagliata dei modelli impiegati e dei loro presupposti teorici è riportata nella Sezione 2.10.5. La Figura 1.10.1 illustra schematicamente il fenomeno dell'adsorbimento, mostrando come gli ioni o le molecole presenti in soluzione possano legarsi ai siti attivi presenti sulla superficie dell'adsorbente. La figura evidenzia inoltre la reversibilità del processo, mostrando come, una volta raggiunto l'equilibrio, le specie adsorbite possano essere rilasciate nuovamente in soluzione tramite desorbimento quando le condizioni chimiche del sistema vengono modificate, ad esempio variando il pH, la forza ionica o la natura del desorbente. Questo duplice passaggio, ossia l'adsorbimento sulla superficie seguito dal

rilascio controllato delle specie legate, costituisce la base operativa dei cicli adsorbimento/desorbimento impiegati nei processi di recupero dei metalli.

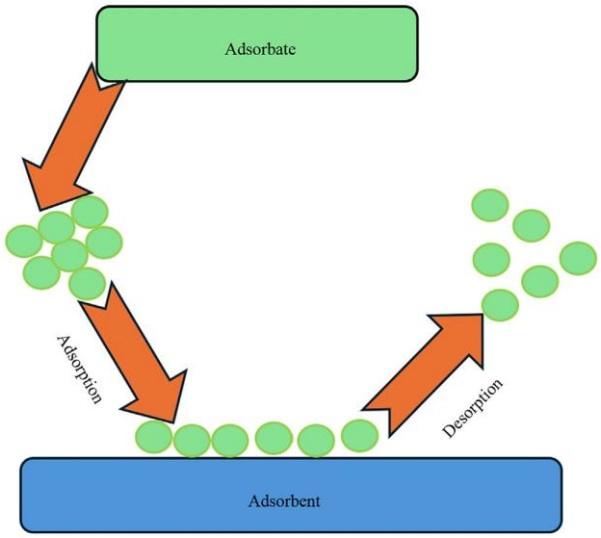


Figura 1.10.1 Schematizzazione del fenomeno di adsorbimento/desorbimento.

Vista la semplicità del processo, l'adsorbimento si è affermato come una via estremamente efficace per l'estrazione e il recupero dei metalli dalle soluzioni acquose perché combina costi contenuti, impatti ambientali inferiori e grande semplicità operativa rispetto alle rotte idrometallurgiche convenzionali. La logica è quella di concentrare i cationi su una superficie solida ricca di siti attivi, evitando molti passaggi energivori e riducendo la produzione di reflui difficili da gestire.

Negli ultimi venticinque anni l'adsorbimento e, in particolare, il bioadsorbimento, hanno registrato una crescita continua e documentata nell'ambito del recupero di terre rare che parte dalle prime evidenze sperimentali dei primi anni 2000, per passare a studi su superfici ingegnerizzate a metà anni 2010, fino ai lavori comparativi del periodo 2020–2025. La letteratura ha ampliato i casi d'uso e consolidato l'impostazione metodologica basata su isoterme, cinetiche e meccanismi di adsorbimento. Coerentemente, l'analisi bibliometrica eseguita su articoli pubblicati nel periodo 2000–2025 che includono nel titolo o nelle keywords i termini *"rare earth"* e *"biosorption"* evidenzia un aumento marcato del numero di pubblicazioni per anno (Figura 1.10.2).

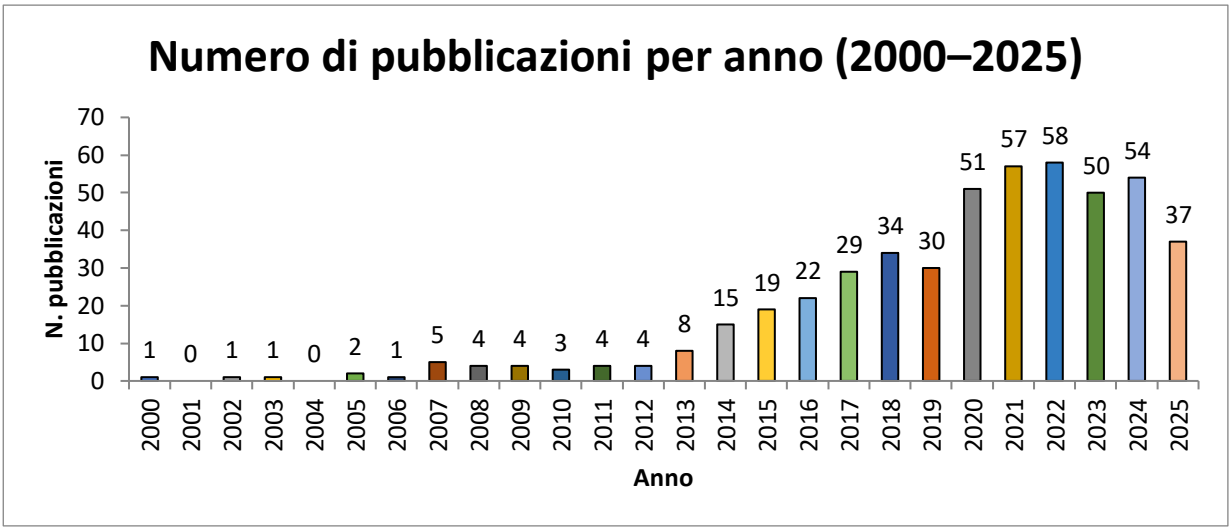


Figura 1.10.2 Numero di articoli per anno (2000–2025) su *"rare earth*" and "*biosorption*" nel database *Web of Science*, aggiornato al 21/10/2025.

Tuttavia, per valutare in modo accurato la crescita effettiva dell'interesse verso il tema "biosorbimento di terre rare", il solo conteggio annuale non è sufficiente, poiché nello stesso arco temporale è aumentata l'intera produzione scientifica. Per evitare tale effetto, il conteggio del tema è stato normalizzato rispetto alla macro-area "chimica", definita tramite le stesse keywords e con lo stesso perimetro costituito da database, anni e tipi di documento. Per ciascun anno è stato determinato un indice di crescita relativo che confronta la dinamica del tema con quella complessiva di "chimica" a partire dal 2000: valori superiori alla base indicano un aumento dell'attenzione relativa al tema, ossia un interesse che cresce oltre la semplice espansione generale del numero di pubblicazioni. Dalla Figura 1.10.3 emergono tre fasi. Nel periodo 2000–2012 si osservano valori bassi e discontinui, indicativi di una fase ancora marginale con attenzione intermittente. Tra il 2013 e il 2022 il trend cambia in modo deciso, con una crescita sostenuta fino ai massimi attorno al 2020–2022, a testimonianza dell'ingresso del tema nella comunità scientifica, della sua diffusione tra gruppi diversi e dell'ampliamento delle applicazioni. Nel triennio 2023–2025 si rileva una normalizzazione, infatti, il segnale flette leggermente rispetto ai picchi, ma si mantiene su livelli stabilmente elevati. Nel complesso, il quadro descrive il passaggio da tematica di interesse di "nicchia" a filone consolidato, con un incremento della quota occupata dal tema all'interno della macro-area "chimica".

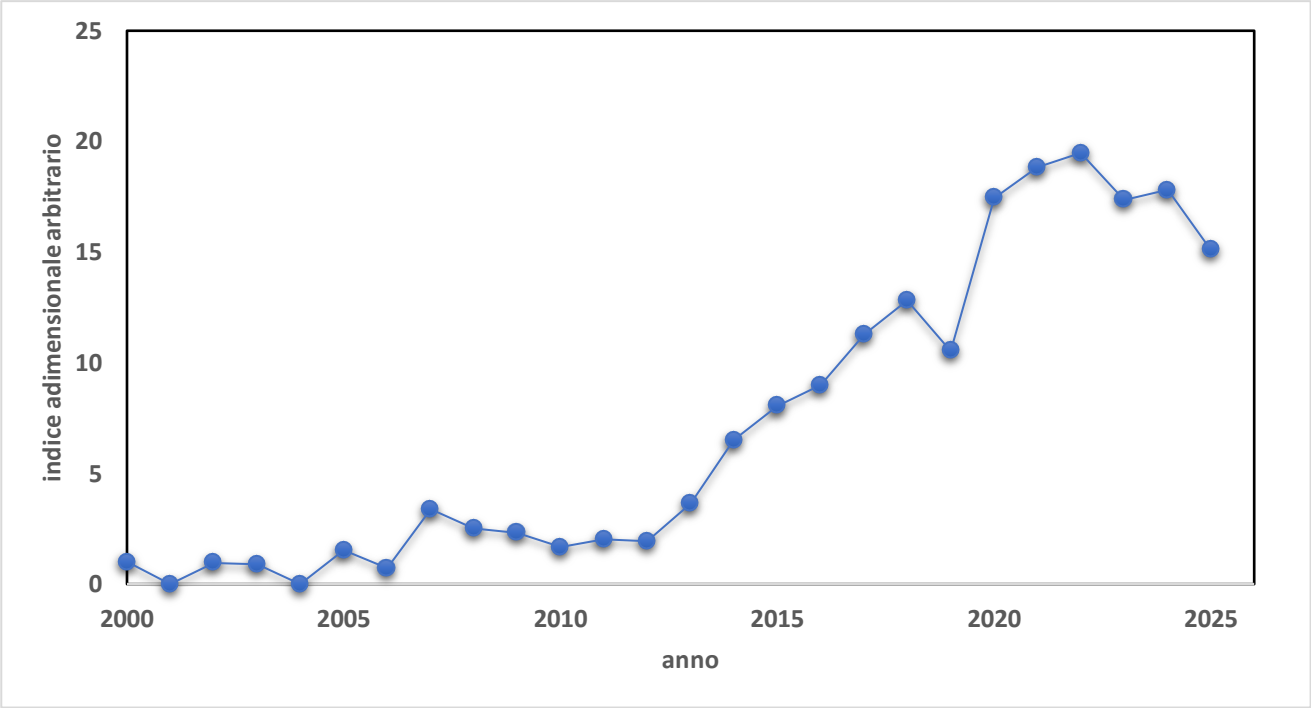
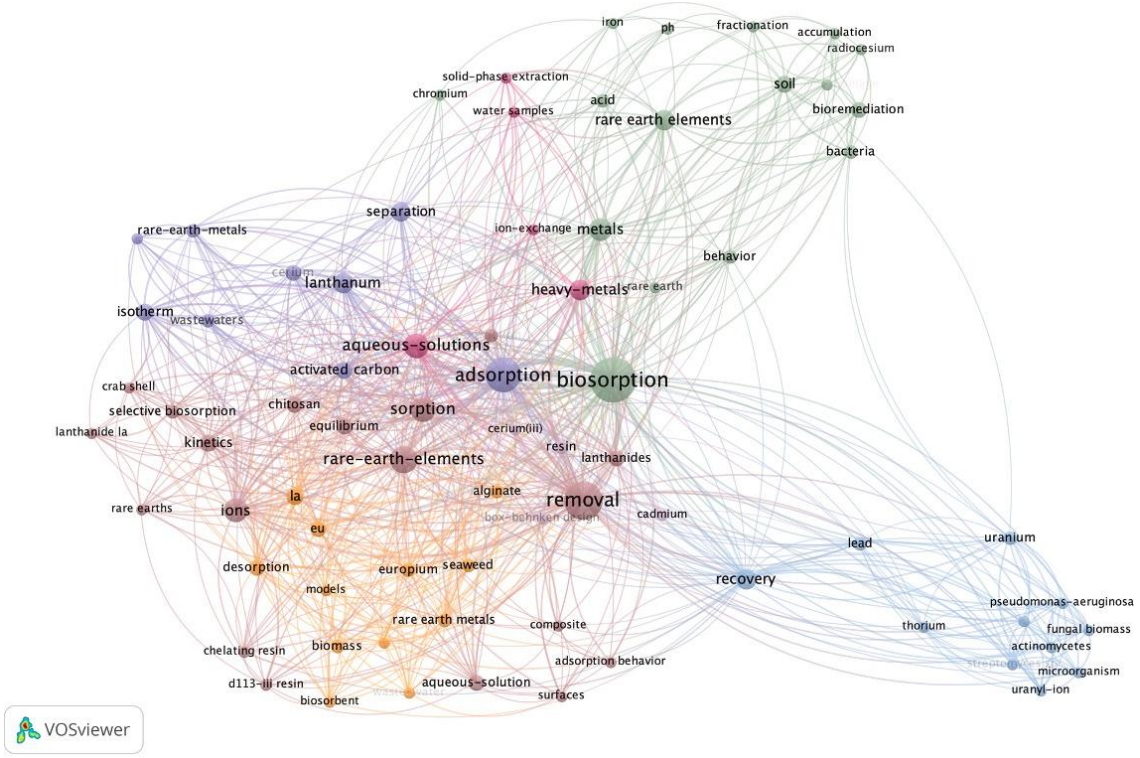


Figura 1.10.3 Indice di crescita dei temi "biosorbimento" e "terre rare" rispetto a "chimica" nel periodo 2000–2025.

A partire dal trend quantitativo della crescita della produzione scientifica in questo ambito, in parallelo è possibile capire come il campo si sia evoluto anche sul piano tematico attraverso l'analisi delle mappe di co-occorrenza delle parole chiave riportate su *Web of Science Core Collection* [71]. Infatti, è possibile osservare in Figura 1.10.4 un ampliamento del lessico scientifico attraverso le mappe di co-occorrenza delle parole chiave che documentano il passaggio da reti tematiche compatte a reti estese e multidisciplinari, con la comparsa di cluster su biochar, chitosano/alginato, microorganismi, matrici reali (ad es. AMD ed e-waste) e recupero selettivo. In Figura 1.10.4 a) nel range temporale 2000–2014 sono presenti 76 parole in co-occorrenza, la rete appare ancora compatta; pochi nuclei centrali raccolgono i termini ricorrenti di base "*biosorption*" e "*rare earths*", isoterme e cinetiche, con legami relativamente corti e cluster poco comunicanti tra loro. Come può essere osservato in Figura 1.10.4 b), nel range temporale più ampio 2000–2024 sono presenti 472 parole in co-occorrenza, la rete si espande e si fa più intrecciata, emergono cluster distinti e maturi su biochar e carboni porosi, polimeri funzionali e resine, biosorbenti e biofilm, nonché su matrici reali come acque acide di miniera (AMD) ed e-waste, insieme ai temi del recupero selettivo e della separazione LREE/HREE. Le connessioni inter-cluster diventano più fitte, segno di un'integrazione metodologica crescente, dalla caratterizzazione dei materiali ai test in colonna, fino al pre-trattamento/precipitazione e alla rigenerazione, mentre nuovi "ponti" tra cluster indicano il trasferimento verso casi d'uso realistici e una maggiore scalabilità delle

soluzioni. In sintesi, dalla costellazione iniziale di temi vicini ma separati si passa a un ecosistema tematico ampio, interconnesso e orientato all'applicazione.



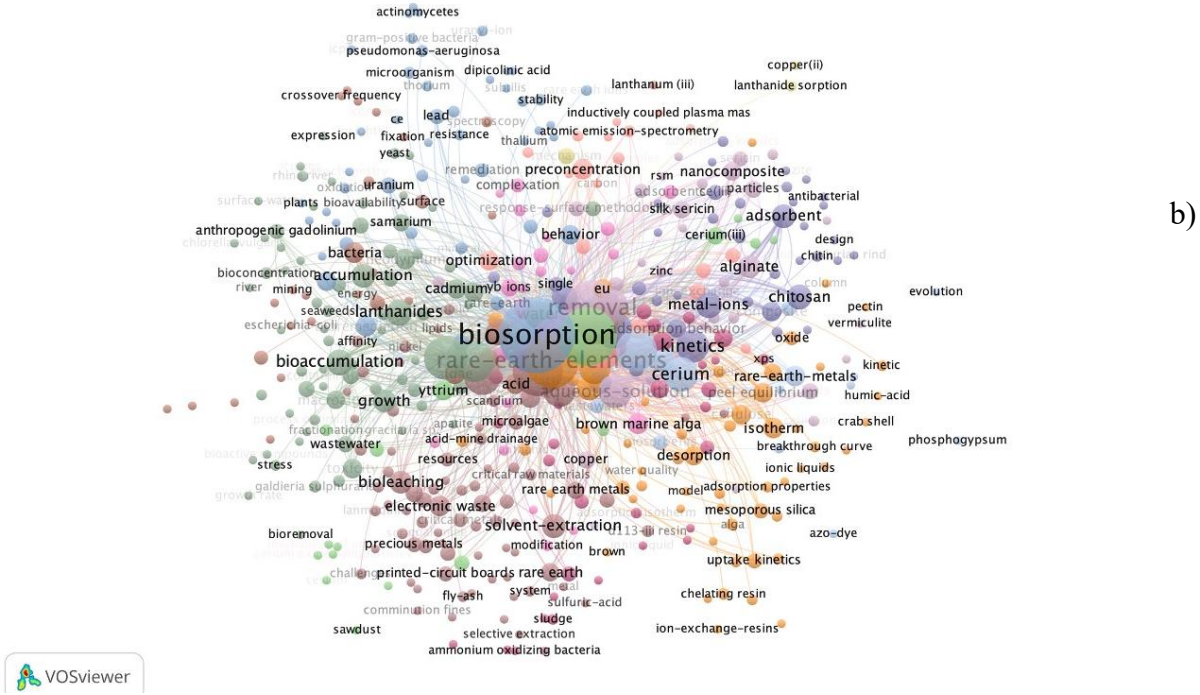


Figura 1.10.4 Relazione di co-occorrenza delle parole chiave degli articoli sui temi "*rare earth*" e "*biosorption*" nella *Web of Science Core Collection*: a) dal 2000 al 2014; b) dal 2000 al 2024.

L’insieme di queste informazioni indica un’adozione accelerata dell’adsorbimento come tecnologia-emergente per il trattamento e il recupero selettivo dei metalli, incluse le REE, confermandone rilevanza, maturità e scalabilità. In particolare, hanno assunto un ruolo crescente gli adsorbenti bio-derivati (bio-based), come il chitosano, derivati dei carapaci, biochar da scarti lignocellulosici e quelli chimicamente attivati, fino a biomasse di scarto o i gusci di granchi perché uniscono disponibilità, funzionalità superficiale ossigeno-donatrice e coerenza con i principi di circolarità. I meccanismi con cui i metalli, e in particolare le terre rare trivalenti (REE^{3+}), vengono catturati da questi materiali operano spesso in sinergia. L’adsorbimento fisico rappresenta lo stadio iniziale in cui gli ioni si ancorano debolmente tramite forze di van der Waals su superfici porose. Giocano poi un ruolo centrale lo scambio ionico quando i Ln^{3+} sostituiscono cationi come Na^{+}, Ca^{2+} o Mg^{2+} sulla superficie e l’attrazione elettrostatica, che diventa favorita quando il pH supera il punto di carica zero (PZC) e i siti superficiali sono deprotonati. La complessazione superficiale consolida queste interazioni attraverso legami di coordinazione tra i cationi e i gruppi funzionali presenti nel sorbente, come per esempio gruppi carbossilici, fenolici, idrossilici, amminici, avvicinando la situazione al chemi-adsorbimento su siti specifici. Il biochar, ad esempio, è un caso emblematico perché la sua efficacia nasce dalla combinazione di area superficiale, microporosità e dotazione di gruppi funzionali che, opportunamente modulati, abilitano tutti i meccanismi citati, dall’attrazione elettrostatica allo scambio ionico, fino alla complessazione e alla precipitazione superficiale. Questo spiega perché strategie di pre- e post-trattamento siano così impattanti sulle prestazioni: essiccazione e macinazione aumentano l’accessibilità dei pori, le modifiche chimiche con acidi o basi (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, NaOH, ecc.) arricchiscono la superficie di gruppi ossigeno-donatori (–COOH, –OH, $–PO_x$), abbassano il PZC e aumentano la densità di siti attivi; la magnetizzazione o altre funzionalizzazioni facilitano il recupero del solido e aggiungono selettività. In sintesi, più la superficie del biochar è ricca e accessibile e correttamente deprotonata alle condizioni operative, maggiore sarà l’affinità verso i cationi trivalenti delle terre rare. La letteratura riporta numerosi esempi di biomasse di scarto dotate di buone capacità di adsorbimento verso le terre rare, delineando un quadro chiaro dei materiali più promettenti e dei meccanismi che ne determinano il comportamento. A seguire vengono presentati alcuni dei casi più significativi, utili per comprendere come composizione, gruppi funzionali e pretrattamenti influenzino l’affinità verso i cationi trivalenti e le prestazioni complessive del biosorbente. Tra le matrici vegetali “classiche”, le bucce agrumarie si confermano particolarmente adatte alle LREE, come mostrato nei lavori su buccia di mandarino, arancia e pompelmo [89-91], a dimostrazione del ruolo dei di pectine e gruppi carbossilici. Restando nell’ambito vegetale, l’impiego dello stelo di mais e, ancor più, i gel bi-carbossilici derivati [92] evidenzia come l’aumento della densità di gruppi $–COO^{–}$ incrementa il numero di siti di coordinazione disponibili, favorendo una

saturazione di tipo monostrato e determinando il passaggio da interazioni prevalentemente elettrostatiche a legami di coordinazione più specifici tra metallo e superficie. Nel dominio delle biomasse animali, i lavori su carapaci e squame [93, 94] mostrano che la combinazione di chitina/chitosano, fosfati e ammidi può aumentare le prestazioni ben oltre quelle menzionate per le matrici vegetali, pur mantenendo una marcata dipendenza dalle condizioni di pH e da quelle operative. Tra gli altri scarti studiati (guscio d'uovo, corona d'ananas, gusci di granchio) [93, 95], ne deriva un comportamento complessivamente coerente, riconducibile sia all'elevata disponibilità di gruppi funzionali ossigeno-donatori sia a una struttura porosa che risulta effettivamente permeabile alla soluzione e in grado di rendere accessibili i siti attivi distribuiti nella matrice. Gli scarti di banana [56, 96] offrono risultati riproducibili su più ioni delle terre rare, suggerendo un meccanismo misto (elettrostatico/scambio ionico con possibile nucleazione superficiale). Nelle matrici "non lignocellulosiche" di origine biotica (come polveri ossee, biomassa di *Spirulina* e residui germinativi del malto) si osservano profili di adsorbimento pienamente coerenti con la chimica delle loro superfici [97-99], mentre studi condotti su sistemi binari, come quelli basati sulla buccia di durian (*durian rind*) [100], mostrano in modo evidente come la presenza simultanea di due specie ioniche porti a fenomeni di competizione per i medesimi siti attivi, modificando capacità, affinità e selettività del biosorbente rispetto ai sistemi a singolo ione. Nel complesso, i biochar rappresentano la prova più netta dell'impatto di attivazione/funzionalizzazione sulla transizione verso chemisorbimento a sfera interna, in cui modifiche con citrato d'ammonio, ossidazioni o attivazioni mirate [92-94, 101], amplificano la densità di gruppi ossigenati e consolidano modelli Langmuir con cinetiche di Pseudo Secondo Ordine (PSO, maggiori dettagli nella Sezione 2.10.3), indicativi della presenza di siti specifici adatti allo scambio ionico/complessazione.

La letteratura riporta inoltre numerosi studi di rigenerazione delle biomasse ottenuti impiegando acidi diluiti, come soluzioni a bassa concentrazione (0.01–0.10 mol dm^{-3}) di acido cloridrico, acido nitrico o acido solforico, oppure utilizzando agenti chelanti in grado di complessare efficacemente i cationi metallici. Tra questi figurano l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), l'acido nitrilotriacetico (NTA), l'acido dietilentriaminopentaacetico (DTPA) e chelanti biodegradabili come l'acido glutammico N,N-diacetico (GLDA) e l'acido metilglicinodiacetico (MGDA). L'impiego di tali soluzioni eluenti rappresenta un requisito fondamentale per integrare il biosorbimento in schemi di processo a ridotta impronta ambientale, poiché consente non solo di rigenerare e riutilizzare il materiale, ma soprattutto di concentrare le terre rare nella fase liquida, condizione che facilita in modo sostanziale le successive operazioni di recupero [102-104].

Oltre alle prestazioni in termini di capacità di adsorbimento, i lavori citati considerano sistematicamente anche i parametri termodinamici dell'adsorbimento ($\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$) per

individuare la natura del legame e studiare l'effetto della temperatura. Negli articoli di letteratura esaminati, tali parametri vengono stimati sempre in modo indiretto a partire da dati di equilibrio a diverse temperature, ricavando una costante di equilibrio adimensionale e applicando la relazione di Van't Hoff (che verrà definita in maniera approfondita nella Sezione 2.1.7) [56], che consente di descrivere la fattibilità del processo, distinguere tra contributi entalpici ed entropici e inquadrare il passaggio da interazioni elettrostatiche più deboli a legami più forti sulla superficie. Poiché l'approccio di Van't Hoff è indiretto [100], l'incertezza sui parametri può essere significativa in quanto essa dipende dalla costante di Langmuir che deve diventare adimensionale [105], dalla propagazione degli errori su q_e, cioè la quantità di soluto adsorbita all'equilibrio per unità di massa di materiale, e su C_e, la concentrazione residua della specie in soluzione all'equilibrio, nonché dalla linearizzazione nel range di temperatura considerato e dalla qualità del fit. Maggiori dettagli sui concetti appena menzionati sono riportati nella sezione 2.10.5. Per questi motivi diventa importante trovare nuovi metodi più robusti per la determinazione dei parametri termodinamici. In questo contesto, mentre il recupero delle terre rare ha visto negli anni un marcato sviluppo delle tecniche di biosorbimento basate su biomasse lignocellulosiche e biochar, il quadro relativo ai metalli dei catodi NMC si presenta profondamente diverso. Nonostante la vicinanza concettuale tra i due ambiti, il ruolo delle biomasse nei processi di recupero di Ni, Co, Mn e Li non si è consolidato sul biosorbimento, ma ha seguito un percorso distinto, centrato soprattutto sul loro impiego come reagenti *green* in approcci idrometallurgici. Questo orientamento deriva dalla capacità di molte biomasse lignocellulosiche di rilasciare, in ambiente acido, specie riducenti e chelanti (polifenoli, acidi organici, carboidrati) in grado di sostituire reagenti sintetici e ridurre l'impatto ambientale complessivo del processo. Un esempio emblematico è rappresentato dai residui di tè, il cui contenuto in lignocellulosa e polifenoli consente una completa dissoluzione di Ni^{2+} e Mn^{2+} e il recupero di ~ 90 % di Co^{2+} da catodi misti in H_2SO_4 ottimizzato [106]. Risultati analoghi sono stati ottenuti con la melassa di canna da zucchero, efficace riducente in sistemi a base di acido metansolfonico e capace di garantire rese di dissoluzione > 88 % per Ni^{2+} e Co^{2+} e > 85 % per Mn^{2+} in 60 minuti [107]. Anche i residui di agrumi, in particolare la polvere di buccia d'arancia, hanno dimostrato di attivare lisciviazioni riduttive in acido citrico con recuperi dell'ordine dell'80–99 % per Mn^{2+}, Ni^{2+} e Co^{2+} [108]. In tutti questi casi, la biomassa opera come reagente funzionale all'interno del processo di lisciviazione, riducendo l'uso di agenti chimici e migliorando la sostenibilità complessiva del ciclo idrometallurgico. Tuttavia, in questi protocolli la biomassa è impiegata esclusivamente nella fase di lisciviazione, mentre non viene estesa alle successive operazioni di separazione metallica, poiché le sue caratteristiche chimico-strutturali non sono sfruttate per una ritenzione selettiva dei singoli metalli, che viene invece demandata a tecnologie dedicate. Parallelamente, alcuni scarti agro-

industriali sono stati considerati per le loro potenzialità adsorbenti o come precursori di materiali carboniosi e silicei avanzati. La lolla di riso, ad esempio, grazie all'elevato contenuto di silice, è stata impiegata sia come adsorbente a basso costo per metalli di transizione, sia come precursore per materiali nano-Si/C destinati ad anodi ad alte prestazioni [109]. D'altra parte, studi dedicati all'adsorbimento di Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} e Li^{+} in matrici realmente rappresentative della filiera del recupero dei metalli da catodi NMC (soluzioni reali di lisciviazione, soluzioni dopo pre-purificazione, effluenti diluiti) sono ancora limitati. La maggior parte dei lavori utilizza soluzioni modello semplificate o condizioni non trasferibili su scala industriale. Questo quadro trova conferma quantitativa anche nell'analisi bibliometrica riportata nelle Figure 1.10.6 a–d, che è presente nella review di R. Rautela et al. [110]. La mappa complessiva (Figura 1.10.6.a) mostra una rete dominata dai concetti di *recycling*, *hydrometallurgy*, *leaching* e *solvent extraction*, evidenziando che la maggior parte della produzione scientifica si concentra sulla dissoluzione e separazione dei metalli. I termini correlati a processi biologici compaiono in posizione marginale, mentre la *biosorption* non appare come nodo rilevante. La mappa filtrata sui termini "*hydrometallurgy*" e "*metals recovery*" (Figura 1.10.6 b) conferma l'assenza di cluster dedicati ai materiali biosorbenti: i principali nodi rimangono associati a solventi, precipitazione, purificazione chimica e recupero di Co e Ni. Le mappe più ristrette (Figure 1.10.6 c–d) mostrano che "*pyrometallurgy"* costituisce un cluster autonomo, mentre "*bioleaching"* occupa un ruolo minoritario e circoscritto a microrganismi ossidanti dello zolfo e del ferro, acidi organici biogenici e meccanismi di solubilizzazione. In nessuna delle quattro analisi emerge un cluster correlato ad "*adsorbimento*" o "*biomasses-based sorbents*".

Nel loro insieme, i due filoni mostrano uno sviluppo molto diverso: il biosorbimento delle terre rare dispone ormai di un quadro solido di dati, modelli e meccanismi, mentre l'adsorbimento dei metalli NMC da soluzioni reali di lisciviazione resta limitato a pochi studi e presenta risultati non sempre confrontabili. Questo raffronto mette in evidenza un'area ancora poco esplorata, in cui l'applicazione di criteri sperimentali rigorosi e l'analisi sistematica delle matrici di processo possono contribuire a definire meglio le potenzialità e i limiti dell'adsorbimento come via di recupero per entrambe le classi di metalli critici.

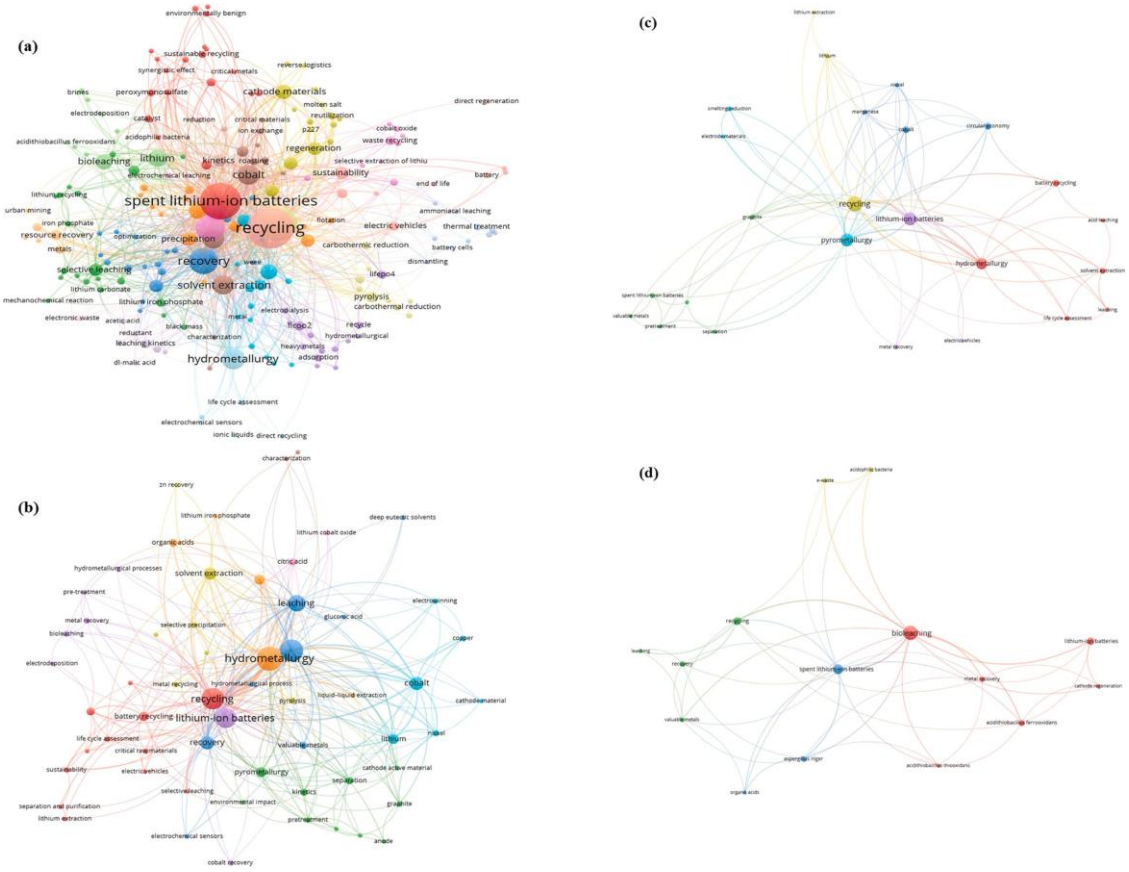


Figure 1.10.6 Mappe di co-occorrenza bibliometrica dei termini: (a) "*lithium-ion batteries*" + "metal recovery"; (b) "*lithium-ion batteries*" + "*hydrometallurgy*" + "*metals recovery*"; (c) "*lithium-ion batteries*" + "*pyrometallurgy*" + "*metals recovery*"; (d) "*lithium-ion batteries*" + "*bioleaching*" + "*metals recovery*" [110].

Capitolo 2

2.1 Materiali e metodi

Tutte le soluzioni sono state preparate con acqua deionizzata (resistività 18 MΩ cm^{-1}) impiegando vetreria di classe A. Le soluzioni di idrossido di sodio (NaOH) e di acido nitrico (HNO_3) sono state ottenute per diluizione da reagenti commerciali concentrati (Titolchimica, Rovigo, Italia) e standardizzate per via volumetrica rispettivamente con ftalato acido di potassio (KHP) con carbonato di sodio anidro (Na_2CO_3), entrambi essiccati a t = 110 °C per 2 h. Le soluzioni di NaOH sono state conservate in bottiglie ambrate e protette dalla CO_2 mediante trappole a calce sodata. Il nitrato di sodio ($NaNO_3$, Merck, purezza ≥ 99%) è stato essiccato a t = 110 °C per 2 h e impiegato per preparare le soluzioni usate per il controllo della forza ionica nelle titolazioni potenziometriche. Le soluzioni di terre rare per le prove di cinetica e adsorbimento in batch sono state ottenute per pesata dei solidi $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka®/Aldrich®, purezza ≥ 99%). Le concentrazioni sono state verificate per via complessometrica mediante titolazione con EDTA, precedentemente standardizzato, impiegando arancio xilenolo come indicatore. Le soluzioni simulanti le acque acide di miniera sono state preparate per pesata dei prodotti in forma idrata o anidra dai seguenti prodotti solidi (in parentesi è riportata la percentuale di purezza e l'azienda produttrice) o per diluizione delle soluzioni standard per gli esperimenti condotti mediante spettrometria ad emissione ottica con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES): $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (≥ 99.9%, Chem-Lab), As (ICP pattern 1 g dm^{-3}, Panreac), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (99-101%, Fluka), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (100%, Thermo Scientific), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (99.9%, Labkem), $MnSO_4 \cdot H_2O$ (99.9%,VWR Chemicals), Na_2SO_4 (99.9%, AppliChem), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%, Panreac), $Sr(NO_3)_2$ (99%, Acros Organics), Y_2O_3 (≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (≥ 99.9%, Fluka). $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (99.9%, Alfa-Aesar), $CeCl_3$ (≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), Pr_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), Nd_2O_3 (99.9%, Acros Organics), Sm_2O_3(99.9%, Sigma-Aldrich), Eu_2O_3 (≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), Gd_2O_3 (≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), Dy_2O_3 (99.9%, Alfa-Aesar), Ho_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), Er_2O_3 (≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), Tm_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), Yb_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), Lu_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), Y_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich). La soluzione sintetica multicomponente di Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} e Li^+ è stata preparata per pesata dei rispettivi prodotti $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e LiCl Sigma-Aldrich® e Fluka® di purezza ≥ 99%. Soluzioni di HNO_3 Sigma-Aldrich® al 65% e H_2O_2 Merck al 30% sono state impiegate per la lisciviazione dei catodi NMC nuovi e usati. Per gli studi di desorbimento sono state preparate soluzioni di acido nitrico e acido solforico partendo dai reattivi HNO_3 Sigma-Aldrich® con

concentrazione al 65% e H_2SO_4 96% in peso, AppliChem. Per la correzione del pH fino ~ 5 è stata usata NH_3 al 30% in peso, AppliChem, diluita 1:10. Per i test di precipitazione sono state preparate soluzioni di NaOH a partire dalle pastiglie Thermo Scientific Acros al 98% e di Na_2CO_3 a partire dal solido anidro Sigma-Aldrich® con purezza ≥ 99.5%. Il pastazzo di bergamotto è stato ottenuto dall'unione di due specifiche cultivar, *Femminello* e *Fantastico*. Un primo campione di 5 kg è stato fornito dalla ditta Capua 1880, con sede a Reggio Calabria, Italia, ed è stato raccolto nel periodo tra Novembre 2021 e Gennaio 2022. Una seconda frazione fornita di 15 kg è stata raccolta tra Novembre 2024 e Gennaio 2025. La sansa di oliva è stata campionata dalla cultivar *Nocellara dell'Etna* e un campione di 10 kg, fornito dal Frantoio Russo di Randazzo, Catania, Italia, è stato raccolto a Novembre 2022. La vinaccia impiegata proviene dalla cultivar bianca *Carricante*. Il campione di 6 kg è stato fornito dall'Azienda Agricola "Giuseppe Russo" di Passopisciaro, Catania, Italia, rappresentativo della vendemmia del 2023.

2.2. Pretrattamenti delle biomasse e preparazione dei biosorbenti

Come precedentemente descritto, le biomasse agro-industriali di scarto utilizzate per portare avanti questo studio sono state: il pastazzo di bergamotto (Bergamot Pomace, BP), la vinaccia d'uva (Grape Pomace, GP) e la sansa di olive (Olive Pomace, OP). Tali matrici oltre ad avere una composizione eterogenea simile (bucce, polpa e semi) presentano un elevato contenuto d'acqua, per questo motivo necessitano di una disidratazione preliminare, seguita dall'applicazione di due pretrattamenti distinti e complementari, concepiti con scopi specifici. Nel primo caso un lavaggio in ambiente acquoso, finalizzato alla rimozione delle specie idrosolubili a basso peso molecolare, nel secondo caso il materiale è stato pretrattato con acido nitrico, mirato a promuovere la rimozione di cationi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi presenti sulle biomasse (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) mediante scambio con H^+ e per ripristinare la forma protonata dei gruppi acidi superficiali. Questo approccio sperimentale permette di distinguere in modo chiaro gli effetti associati alla sola rimozione delle specie idrosolubili da quelli legati alla protonazione dei siti superficiali. I due pretrattamenti generano infatti materiali con caratteristiche chimiche differenti, che possono essere confrontati sia tra loro sia con le biomasse tal quali. Il pastazzo e la vinaccia tal quali sono stati inizialmente triturati mediante macinacaffè (mod. YM-1107 Nirva, Yiwu Youma Technology, Yiwu, China) ed essiccati in stufa (mod. 2001244, J.P. Selecta, Barcelona, Spain) a t = 60 °C per 48 h (Figura 2.2.1 a) al fine di ridurre l'umidità senza alterare eccessivamente la struttura della matrice, fino a peso costante. Il solido essiccato è stato quindi nuovamente macinato fino a ottenere una polvere fine, di seguito indicata come BP Raw e GP Raw (Figura 2.2.1 b). Per la sansa, al fine di ridurre l'umidità la prima disidratazione è stata condotta al sole in ambiente aerato; successivamente il materiale è stato triturato, ottenendo il campione indicato come OP Raw.



a)



b)

Figura 2.2.1 Immagini raffiguranti la disidratazione delle biomasse in stufa (a) e un esempio di campione polverizzato (b).

Tutti i campioni "Raw" sono stati conservati in essiccatore per prevenire la re-idratazione. Una volta ottenuto il materiale secco è stato eseguito il pretrattamento con H_2O. in particolare, 4.0 g di ciascuna biomassa essiccata sono stati posti in Falcon® da 50 cm^3 e aggiunti 40 cm^3 di acqua deionizzata (rapporto solido/liquido S/L = 1:10), così da garantire un contatto omogeneo tra solido e liquido e limitare l'agglomerazione delle particelle. Le sospensioni sono state mantenute a t = 25 ± 1 °C in camera termostatica e agitate su piattaforma orbitale (PTR-35, Grant Instruments, Cambridge, UK, Figura 2.2.2); al termine del contatto, sono state centrifugate a 5000 rpm per 10 min (centrifuga NEYA 16R).



Figura 2.2.2 Piattaforma orbitale PTR-35, Grant Instruments, Cambridge, UK.

I surnatanti sono stati raccolti, quindi è stato misurato il pH con pH-metro 713 con elettrodo combinato in vetro 6.0233.100 (Metrohm, Herisau, Svizzera). I cicli sono stati ripetuti mantenendo

S/L = 1:10 fino al raggiungimento della stabilità del pH, assunta quando la differenza tra due misure successive risultava ≤ 0.05 unità di pH (pari all'errore strumentale). I solidi sono stati infine essiccati a t = 60 °C per 24 h, rimacinati e indicati come BP H_2O, GP H_2O e OP H_2O.

Parallelamente, è stato eseguito un pre-trattamento acido impiegando HNO_3 0.10 mol dm^{-3}, mantenendo lo stesso rapporto S/L = 1:10 e le medesime condizioni operative adottate per il pre-trattamento con acqua deionizzata (temperatura, tempi di contatto e modalità di agitazione). Dopo ogni ciclo, le sospensioni sono state centrifugate a 5000 rpm per 10 min e il solido è stato sottoposto a lavaggi con acqua deionizzata (sempre S/L = 1:10) fino a stabilità del pH ($\Delta pH \leq 0.05$ tra due misure consecutive). I materiali così ottenuti sono stati essiccati a t = 60 °C per 24 h, rimacinati e denominati BP HNO_3, GP HNO_3 e OP HNO_3. Sono state scelte condizioni blande (HNO_3 0.10 mol dm^{-3}, t = 25 °C) per massimizzare lo scambio cationico senza indurre una marcata degradazione della struttura polisaccaridica, in accordo con quanto riportato in letteratura per biosorbenti a base di scarti agrumari [111].

2.3 Tecniche di caratterizzazione chimica, superficiale e strutturale dei biosorbenti

2.3.1 Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR)

La caratterizzazione spettroscopica della superfice è stata eseguita attraverso Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy. Le misure sono state eseguite con uno spettrometro FT-IR Nicolet iS50 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) equipaggiato con modulo ATR monoriflettente a finestra di diamante (Figura 2.3.1.1).

La scelta del diamante è motivata da inerzia chimica, durezza e robustezza meccanica, che assicurano un contatto ripetibile anche con campioni particolati e igroscopici come le biomasse, senza rischio di graffi o contaminazioni del cristallo. L'acquisizione è stata impostata nell'intervallo 4000–400 cm^{-1}, con risoluzione 4 cm^{-1} e 32 scansioni per spettro; tali condizioni rappresentano un compromesso controllato tra rapporto segnale/rumore e tempo di misura, garantendo la separazione delle principali bande funzionali senza sovracampionare il rumore. Il modulo, utilizzato per le misure, è dotato di pressore a contatto controllato: l'impostazione della pressione è stata mantenuta costante per assicurare un accoppiamento ottico riproducibile fra campione e cristallo, condizione essenziale per stabilizzare la profondità di penetrazione dell'onda evanescente e quindi l'intensità relativa delle bande.



Figura 2.3.1.1. Spettrometro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS50 e accessorio ATR Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR con accessorio ATR Smart iTR monoriflettente con cristallo di diamante.

In questo studio, per ciascuna biomassa sono stati analizzati i campioni tal quali (Raw) e quelli pretrattati in H_2O o HNO_3, valutati prima e dopo l'adsorbimento, al fine di evidenziare eventuali variazioni negli spettri dovute all'interazione con i metalli.

Prima dell'acquisizione degli spettri, i campioni sono stati finemente polverizzati in mortaio d'agata. La riduzione granulometrica ha lo scopo di aumentare l'area di contatto effettiva con il cristallo e di attenuare gli effetti di spargimento/anisotropia che potrebbero alterare la linea di base o distorcere l'intensità delle bande. Immediatamente prima di ogni misura, il cristallo di diamante è stato deterso con etanolo a elevata purezza e panno privo di lanugine; successivamente è stato acquisito un background alle stesse condizioni strumentali previste per il campione (stesso range, risoluzione e numero di scansioni). Una aliquota di pochi milligrammi di polvere è stata quindi depositata sul cristallo e compressa con il pressore fino a ottenere un contatto uniforme e ripetibile, verificando visivamente l'assenza di granuli grossolani o zone non aderenti. Per ogni campione sono stati acquisiti almeno tre spettri indipendenti e tra una replica e la successiva il cristallo è stato nuovamente pulito per escludere il carry-over, ossia il trascinamento di residui del campione precedente che potevano alterare lo spettro. Tutte le condizioni di acquisizione ovvero intervallo spettrale, risoluzione, numero di scansioni e pressione del pressore, sono state mantenute identiche tra campioni e repliche, così da rendere confrontabili i profili spettrali in termini sia qualitativi (presenza/assenza di bande diagnostiche) sia semi-quantitativi (variazioni relative di intensità). Per ogni spettro campione è stata eseguita la sottrazione del background acquisito immediatamente prima, in modo da compensare fluttuazioni a breve termine del cammino ottico.

2.3.2 Microscopia elettronica a scansione con microanalisi a dispersione di energia (SEM–EDS)

La morfologia delle biomasse è stata esaminata mediante microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM, *Field-Emission Scanning Electron Microscopy*) utilizzando un JEOL JSM-7610F Plus in alto vuoto rappresentata in Figura 2.3.2.1.



Figura 2.3.2.1 FE-SEM, *Field-Emission Scanning Electron Microscopy* JEOL JSM-7610F Plus.

I campioni, analizzati sia tal quali sia dopo i pre-trattamenti in acqua o acido nitrico e, per ciascuna condizione, prima e dopo l'adsorbimento, sono stati preliminarmente disidratati in stufa a t = 60 °C. Successivamente sono stati fissati su supporti in alluminio mediante nastro conduttivo al carbonio e rivestiti con un sottilissimo strato d'oro (~ 5 nm) applicato mediante deposizione fisica sotto vuoto, necessario per garantire una buona conducibilità elettrica ed evitare fenomeni di accumulo di carica durante l'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM).

L'osservazione morfologica è stata condotta in rivelazione di elettroni secondari (SE, *Secondary Electrons*), così da mettere in risalto la topografia superficiale (rugosità, porosità, cavità), mentre le immagini acquisite in modalità BSE, *Backscattered Electrons* a 15 kV hanno permesso di evidenziare differenze composizionali sensibili al numero atomico. La distanza di lavoro è stata mantenuta intorno a 15 mm per garantire una messa a fuoco stabile e una geometria ottimale per la microanalisi.

La composizione elementare è stata determinata tramite spettroscopia a dispersione di raggi X (EDS), utilizzando un rivelatore a deriva di silicio con finestra sottile. La quantificazione, condotta in

modalità semi-quantitativa, è stata corretta secondo il modello ZAF, che considera tre contributi fondamentali: il numero atomico (Z), che influenza l'efficienza di generazione dei raggi X; l'assorbimento (A), responsabile della perdita di fotoni all'interno del campione; e la fluorescenza indotta (F), che può produrre segnali secondari non proporzionali alla concentrazione reale. L'applicazione di queste correzioni consente di ottenere stime composizionali più affidabili e direttamente confrontabili tra campioni. Quando necessario è stato inoltre utilizzato il modello $\Phi(\rho z)$ per descrivere la distribuzione della generazione dei raggi X in profondità.

La procedura analitica ha previsto una ricognizione iniziale a vari ingrandimenti per descrivere la morfologia, seguita dall'identificazione in modalità retrodiffusa di eventuali regioni a contrasto composizionale, e infine da microanalisi puntuali o mappature elementari. Gli spettri EDS sono stati acquisiti con tempi di conteggio di 60–120 s, mentre le mappe sono state ottenute tramite acquisizioni multi-frame (5–10 min complessivi), mantenendo un tempo morto del rivelatore attorno al 20–30% per ottimizzare il rapporto segnale/rumore senza saturazione. I parametri strumentali principali (tensione, distanza di lavoro, corrente del fascio) sono stati mantenuti costanti tra campioni e repliche, così da assicurare risultati direttamente confrontabili.

2.3.3 Determinazione dell'area superficiale specifica (BET)

La determinazione dell'area superficiale specifica è stata eseguita mediante adsorbimento fisico di azoto e trattamento dei dati secondo il modello di Brunauer–Emmett–Teller (BET). La tecnica permette di stimare l'area superficiale effettivamente accessibile al gas adsorbito. Per materiali organici a bassa porosità come le biomasse considerate, questa misura risulta particolarmente utile perché consente di confrontare in modo coerente la superficie disponibile tra i diversi campioni, anche in assenza di strutture porose sviluppate. Operativamente, si acquisisce l'isoterma di adsorbimento di N_2 a $T = 77$ K ($t = -196$ °C) e si individua il tratto lineare nella regione BET per calcolare l'area specifica a partire dall'adsorbimento monostrato; l'accuratezza del risultato dipende in modo critico dalla preparazione del campione (degassamento) e dalla scelta della finestra di linearità dell'isoterma. Le misure sono state effettuate con un analizzatore di adsorbimento gas Tristar 3000 (Micromeritics, Norcross, GA, USA, Figura 2.2.3.1), acquisendo isoterme di N_2 e applicando il modello BET per la valutazione dell'area superficiale.

I campioni sono stati degassati a $t = 80$ °C per 6 h prima dell'analisi, in modo da rimuovere l'umidità residua e le specie volatili debolmente trattenute senza alterare la microstruttura organica del solido. Tale procedura è stata ripetuta per tutte le matrici al fine di assicurare la confrontabilità dei risultati.



Figura 2.2.3.1. Analizzatore di adsorbimento gas Tristar 3000 (Micromeritics, Norcross, GA, USA).

Le condizioni strumentali e la procedura di pretrattamento sono riportate nel protocollo sperimentale di riferimento [112].

2.3.4 Titolazioni potenziometriche acido–base

La potenziometria è una tecnica elettroanalitica in cui si misura la differenza di potenziale (d.d.p.) tra due elettrodi immersi in una soluzione, in assenza di passaggio di corrente. Un sistema potenziometrico (Figura 2.3.4.1) comprende una cella termostatata a doppia parete, un elettrodo di riferimento e un elettrodo indicatore (oppure un elettrodo combinato), un agitatore per garantire l'omogeneità del mezzo, un termo-criostato per il controllo della temperatura, sistema di deaerazione con N_2 e un misuratore di potenziale ad alta impedenza.

L'elettrodo di riferimento mantiene un potenziale noto e stabile, indipendente dalla composizione della soluzione; l'elettrodo indicatore (o di lavoro) risponde in modo rapido e riproducibile alle variazioni dell'attività dell'analita. In questo caso è stato impiegato un elettrodo a vetro combinato iono-selettivo per H^+, costituito da una membrana vetrosa che separa una soluzione interna, ad attività di H^+ costante, dalla soluzione di misura.



Figura 2.3.4.1 Setup sperimentale per le titolazioni potenziometriche. (immagine generata con A.I.)

A t = 25.0 °C, la relazione è descritta dall'equazione 2.1:

$$E = E^{0'} - (0.05916) \log \frac{a_{H^+}(\text{interno})}{a_{H^+}(esterno)} \qquad \text{Eq.(2.1)}$$

dove $E^{0'}$ include, oltre al potenziale standard E^0, il potenziale di asimmetria della membrana e quello di giunzione. Il potenziale di asimmetria, dovuto alla irregolarità delle superfici del vetro, si minimizza calibrando l'elettrodo in soluzioni tampone a pH noto (normalmente pH = 4.0, 7.0 e 10.0); quello di giunzione, generato all'interfaccia ponte salino/soluzione per le differenze di mobilità ionica, è ridotto mediante un'adeguata progettazione della giunzione e l'impiego di elettroliti idonei. Dalle titolazioni potenziometriche acido–base si ottiene una curva sigmoide Evs V(o pH vs V), da cui si individua il punto di equivalenza. La stima è effettuata con metodi differenziali: il massimo della derivata prima dE/dV coincide con la transizione, mentre il passaggio per lo zero della derivata seconda d^2E/dV^2 risulta più selettivo rispetto a semplici estrapolazioni grafiche. Operativamente le misure sono state eseguite con un titolatore Metrohm 809 Titrando accoppiato a buretta automatica 809 Dosino (accuratezza ± 0.003 cm³). L'elettrodo combinato *Orion* ROSS™ "Sure-Flow" 8172BNWP (Figura 2.3.4.2), dotato di giunzione a flusso libero che facilita la pulizia e riduce i rischi di intasamento, è adatto a sospensioni torbide e matrici complesse.



Figura 2.3.4.2 L'elettrodo combinato Orion ROSS™ "Sure-Flow" 8172BNWP.

Le celle a doppia parete sono state mantenute a $t = 25.0 \pm 0.1$ °C mediante termo-criostato per tutta la durata delle analisi. L'intero sistema è stato interfacciato ad un computer mediante il software Metrohm "Tiamo 2.5", che ha permesso di controllare l'erogazione del titolante, i criteri di stabilità/drift e l'acquisizione automatica delle coppie volume-millivolt. Le titolazioni potenziometriche sono state eseguite per caratterizzare il comportamento acido-base delle biomasse in studio: sansa di oliva (Olive Pomace, OP), vinaccia (Grape Pomace, GP) e pastazzo di bergamotto (Bergamot Pomace, BP), analizzate sia tal quali (Raw) sia dopo pretrattamento in H_2O o in HNO_3. La tecnica ha consentito di determinare i valori delle costanti acide relative ai gruppi funzionali coinvolti nei processi di protonazione e deprotonazione al variare del pH e di quantificarne la concentrazione in mmol g^{-1}. La stessa procedura è stata estesa anche ai cladodi di fico d'India (Opuntia Ficus Indica, OFI) e al mallo di mandorle (Prunus Dulcis Husk, PDH), campioni studiati nell'ambito del progetto PRIN *WasteZilla* in collaborazione con l'Università di Palermo, sotto la supervisione del Prof. A. Pettignano. Questa estensione ha permesso di integrare nel confronto materiali di natura polisaccaridica e lignocellulosica differente, ottenendo un quadro più ampio e coerente della densità e reattività dei siti tra le diverse biomasse investigate. Il set di curve pH–V ha consentito confronti intra-matrice (Raw *vs* pretrattato) e inter-matrice (OP *vs* GP *vs* BP), isolando l'effetto dei pretrattamenti sulla popolazione di siti attivi all'interfaccia solido-liquido. Le misure sono state condotte nell'intervallo $2.0 \leq pH \leq 11.0$ a forza ionica costante $I = 0.10$ mol dm^{-3} utilizzando $NaNO_3$ come mezzo ionico. Per limitare interferenze indesiderate, in cella è stato insufflato N_2 purificato e pre-saturato, allo scopo di allontanare O_2 e CO_2 disciolti.

Prima di ogni serie è stata eseguita la calibrazione dell'elettrodo nelle stesse condizioni della misura in assenza di biomassa. Per la determinazione delle costanti di protonazione delle biomasse, per ciascun campione è stata preparata una sospensione di ~ 50 o 250 mg di biomassa in 25 cm^3 di

soluzione a forza ionica costante (0.1 mol dm^{-3}) per $NaNO_3$ con pH iniziale ~ 2.0 fissato aggiungendo HNO_3 (c_{HNO_3} = 10 mmol dm^{-3}).

2.3.5 Determinazione del punto di carica zero (PZC)

Il punto di carica zero (PZC) è stato determinato con il metodo della variazione di pH (ΔpH method), che prevede il contatto tra il solido e soluzioni a pH iniziale (pH_i) prefissato e forza ionica controllata, seguito dalla misura del pH finale (pH_f) all'equilibrio; il PZC si identifica come il valore di pH_i per cui $\Delta pH = pH_f - pH_i = 0$.

Operativamente, circa 300 mg di biomassa sono stati posti a contatto con 25 cm^3 di soluzioni acquose a pH_i compreso tra 2.0 e 11.0, regolato usando soluzioni acquose di $HNO_{3(aq)}$ (c_{HNO_3} = 0.0997 mol dm^{-3}) o di $NaOH_{(aq)}$ (c_{NaOH} = 0.1002 mol dm^{-3}), e forza ionica I = 0.10 mol dm^{-3}, in mezzo ionico $NaNO_3$. Il rapporto solido/liquido è stato mantenuto costante per tutte le prove; le sospensioni sono state poste in contenitori chiusi, agitati uniformemente e termostatati a t = 25.0 ± 0.1 °C per un tempo di contatto di 6 h, così da favorire il raggiungimento dell'equilibrio di scambio protonico. Per limitare l'assorbimento di CO_2 dall'atmosfera, che avrebbe potuto portare a variazioni indesiderate del pH, le sospensioni sono state preparate in provette Falcon® da 50 cm^3 dotate di chiusura ermetica, così da ridurre al minimo gli scambi gassosi durante l'esperimento. Al termine del tempo di contatto, i campioni sono stati separati per centrifugazione e il pH_f del surnatante è stato immediatamente misurato. La misura di pH è stata eseguita con un pH-metro Metrohm 713 con elettrodo a vetro combinato (mod. 6.0233.100). Prima di ogni serie sperimentale è stata effettuata la calibrazione a tre punti dell'elettrodo utilizzando soluzioni tampone Certipur® (Sigma-Aldrich) a pH ~ 4.00 (cod. 1.99054), pH ~ 7.00 (cod. 1.09072) e pH ~ 10.00 (cod. 1.09533) tutti con un'incertezza dichiarata di ± 0.02 pH a t = 25 °C. Per ogni valore di pH_i sono state eseguite repliche indipendenti; in parallelo, è stata preparata una soluzione di bianco (in assenza di solido) alle medesime condizioni sperimentali, al fine di verificare l'assenza di derive di pH non imputabili all'interfaccia solido–liquido.

I dati sperimentali sono stati elaborati costruendo la curva $\Delta pH = pH_f - pH_i$ in funzione di pH_i. Il punto di carica zero (PZC) è stato determinato come il valore di pH_i per cui ΔpH = 0, corrispondente all'intercetta della curva con l'asse delle ascisse. Tale intercetta è stata stimata applicando una regressione lineare ai punti immediatamente adiacenti al cambio di segno di ΔpH, ossia nella regione in cui il sistema si avvicina alla neutralità di carica superficiale e la relazione ΔpH *vs* pH_i può essere considerata approssimativamente lineare. La stima del PZC è stata infine validata verificando la ripetibilità tra le repliche.

2.3.6 Spettrometria ad emissione ottica con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES)

La spettrometria ad emissione ottica accoppiata al plasma induttivamente accoppiato (ICP-OES) è una tecnica analitica multielementare ad elevata sensibilità, ampiamente utilizzata per la determinazione di metalli in soluzione acquosa, in particolare quando è richiesta un'elevata selettività, robustezza strumentale e linearità su ampi intervalli di concentrazione. Il principio della tecnica si basa sulla generazione di un plasma ad argon (temperatura tipica 6000–8000 K) mediante accoppiamento induttivo a radiofrequenza (RF). L'alta temperatura del plasma provoca la nebulizzazione, desolvatazione, atomizzazione ed eccitazione degli atomi e ioni metallici introdotti nel sistema. Durante il ritorno allo stato fondamentale, ciascuna specie emette radiazione elettromagnetica a lunghezze d'onda caratteristiche del suo spettro atomico; l'intensità delle righe di emissione è proporzionale alla concentrazione dell'elemento in soluzione. La presenza di un sistema ottico a dispersione (generalmente un monocromatore e un detector Charge-Coupled Device CCD) consente la misura simultanea di decine di elementi con elevata precisione e riproducibilità, rendendo l'ICP-OES particolarmente adatto alla caratterizzazione di sistemi contenenti molteplici specie metalliche. Il campione liquido viene introdotto nel plasma sotto forma di aerosol mediante un nebulizzatore pneumatico, seguito da una camera di nebulizzazione che rimuove le gocce di dimensioni non adatte all'ingresso nel plasma. La stabilità del processo di nebulizzazione costituisce un aspetto fondamentale per la riproducibilità della misura e richiede che i campioni siano adeguatamente filtrati e acidificati. Per questo motivo, nel presente lavoro ogni campione è stato filtrato e diluito in rapporti noti in HNO_3 al 2% in volume, così da garantire condizioni ottimali di introduzione e minimizzare gli effetti di matrice. Dal punto di vista prestazionale, l'ICP-OES offre limiti di rilevabilità nell'ordine dei $\mu g\ dm^{-3}$, tempi di analisi ridotti e una notevole robustezza anche in presenza di matrici complesse. Nello specifico le misure sono state condotte utilizzando uno spettrometro PerkinElmer Optima 2100 DV (Figura 2.3.6.1), equipaggiato con autocampionatore AS-90, monocromatore ad alta risoluzione e rivelatore a stato solido. Le lunghezze d'onda selezionate per la quantificazione degli ioni lantanidici sono state scelte in base al miglior compromesso tra sensibilità, assenza di interferenze spettrali e linearità del segnale. L'elevata stabilità del plasma consente una risposta analitica lineare su più ordini di grandezza, rendendo la tecnica idonea alla determinazione precisa delle concentrazioni dei cationi metallici in soluzione acquosa.



Figura 2.3.6.1 PerkinElmer Optima 2100 DV, equipaggiato con autocampionatore AS-90.

2.3.7 Microcalorimetria isotermica

Le misure calorimetriche sono state condotte presso il Laboratorio di Tecnologie Chimiche dell'Università di Udine, nell'ambito del progetto PRIN *WasteZilla* con la supervisione del Prof. A. Melchior, utilizzando un microcalorimetro TAM III (Thermal Activity Monitor III, TA Instruments, New Castle, DE, USA) riportato in Figura 2.3.7.1, progettato per la rilevazione di flussi termici estremamente bassi ed equipaggiato con moduli specifici per esperimenti di titolazione isotermica (ITC).



Figura 2.3.7.1 Microcalorimetro TAM III (Thermal Activity Monitor III, TA Instruments, New Castle, DE, USA).

Lo strumento è costituito da due celle calorimetriche gemelle, una cella campione e una cella di riferimento, entrambe inserite all'interno dello stesso blocco termostatato. Questa architettura differenziale permette la compensazione del segnale di fondo e la riduzione del rumore termico, migliorando la capacità del sistema di discriminare variazioni entalpiche dell'ordine dei microjoule. La cella campione è una nanocella da 1 cm^3 in acciaio inossidabile, caratterizzata da elevata stabilità termica, bassa inerzia calorimetrica e compatibilità chimica con soluzioni acquose. In essa viene introdotto il materiale in sospensione oggetto di studio. La cella di riferimento, strutturalmente identica, contiene lo stesso mezzo acquoso della cella campione ma privo del materiale oggetto di studio, ed è utilizzata dal sistema per la compensazione differenziale del flusso termico.

Il blocco termostatato del TAM III è controllato da un modulo a elevata precisione che mantiene la temperatura a $t = 25.0000 \pm 0.0001$ °C condizione necessaria per garantire la corretta rilevazione dei piccoli scambi di calore associati ai processi chimici.

Il sistema è equipaggiato con una siringa automatica Hamilton da 0.25 cm^3, che permette l'introduzione accurata e riproducibile della soluzione titolante nella cella campione. L'agitazione interna della sospensione è assicurata da un'elica in oro, garantendo l'omogeneità del mezzo durante ogni iniezione. Prima delle misure, il microcalorimetro è stato calibrato secondo il protocollo strumentale. La calibrazione elettrica consiste nell'applicare alla cella campione una quantità di energia termica nota mediante un resistore elettrico integrato. L'energia immessa è definita dai parametri elettrici impostati e rappresenta un riferimento quantitativo controllato.

Il segnale registrato dallo strumento deve essere proporzionale all'energia fornita. Questo passaggio consente di verificare che il sistema converta correttamente l'energia termica applicata nel segnale calorimetrico misurato, di controllare la stabilità della linea di base e di escludere la presenza di derive tra la cella campione e la cella di riferimento. Solo quando il segnale misurato risulta coerente con l'energia applicata il microcalorimetro può essere considerato correttamente calibrato e idoneo alle successive misure calorimetriche. A questa fase segue la calibrazione chimica, eseguita utilizzando un sistema di riferimento ampiamente consolidato nella titolazione isotermica [113], basato sulla protonazione del TRIS (tris(idrossimetil)aminometano) da parte dell'acido cloridrico. Nella cella campione è stata introdotta una soluzione di c_{TRIS} =11.99 mmol dm^{-3}, mentre la siringa di titolazione era riempita con c_{HCl} = 48.89 mmol dm^{-3}; la cella di riferimento conteneva la stessa matrice acquosa priva del reagente. La reazione tra TRIS e HCl è rapida, quantitativa e dotata di un'entalpia ben definita, caratteristica che consente di confrontare il calore teoricamente atteso con quello effettivamente registrato dal calorimetro. Il buon accordo tra i due valori, insieme alla linearità della risposta alle successive iniezioni, ha confermato la corretta sensibilità dello strumento e la piena funzionalità del sistema di titolazione.

2.4 Recupero delle terre rare: studi di adsorbimento in batch

2.4.1 Test preliminari di adsorbimento

La fase preliminare dello studio è stata dedicata al confronto tra pastazzo di bergamotto, sansa di olive e vinaccia, ciascuna valutata in diverse condizioni di pretrattamento. L'obiettivo era valutare quale materiale presentasse le migliori prestazioni di adsorbimento nei confronti di neodimio(III) e disprosio(III) in soluzione acquosa, e identificare le combinazioni biomassa pre-trattamento più promettenti da approfondire nelle fasi successive. Le soluzioni impiegate per la valutazione della capacità adsorbente dei materiali sono state preparate con concentrazioni $c_{Nd^{3+}} \sim 0.208$ mmol dm^{-3} e $c_{Dy^{3+}} \sim 0.185$ mmol dm^{-3}, corrispondenti a circa 30 mg dm^{-3} di catione metallico. La preparazione è stata eseguita per pesata, come descritto nella sezione 2.1, mentre le concentrazioni effettive sono state successivamente determinate mediante spettrometria ad emissione ottica accoppiata al plasma induttivamente accoppiato (ICP-OES, PerkinElmer Optima 2100 DV, autosampler AS-90). Prima dell'aggiunta della biomassa, il pH delle soluzioni è stato regolato a un valore di ~ 5 mediante aggiunte controllate di acido nitrico (c_{HNO_3}=10 mmol dm^{-3}), e verificato con un pH-metro Metrohm 713 con elettrodo a vetro combinato (mod. 6.0233.100) opportunamente calibrato. Per ogni prova sono stati pesati circa 10 mg di biomassa disidratata, e addizionati in beute contenenti 20 cm^3 di soluzione di Nd^{3+} o Dy^{3+}. Le sospensioni così ottenute sono state mantenute sotto agitazione continua per 24 h mediante basculante MPM instruments, a $t = 25 \pm 0.1$ °C (Figura 2.4.1.1).



Figura 2.4.1.1 Basculante MPM instruments usato per i test preliminari di adsorbimento.

Per ciascun esperimento sono stati misurati il pH iniziale e il pH finale, in modo da monitorare le eventuali variazioni indotte dal contatto con il materiale. Le biomasse esaminate e i relativi pretrattamenti, insieme ai parametri sperimentali impiegati nei test preliminari, sono riportati in Tabella 2.4.1.1.

Tabella 2.4.1.1 Elenco delle biomasse impiegate nei test preliminari di adsorbimento, trattamento di disidratazione, pre-trattamento applicato, della massa introdotta in soluzione e dello ione delle terre rare utilizzato.

Campione	Biomassa	Pre-trattamento	mg biomassa	Terre rare	pH
1	Pastazzo (BP)	HNO_3 30 °C	10.4	Dy^{3+}	5.17
2	Pastazzo (BP)	H_2O 30 °C	10.1	Dy^{3+}	5.17
3	Sansa (OP)	-	10.6	Dy^{3+}	5.17
4	Sansa (OP)	H_2O 30 °C	10.3	Dy^{3+}	5.17
5	Sansa (OP)	HNO_3 30 °C	10.5	Dy^{3+}	5.17
6	Vinaccia (GP)	-	10.0	Dy^{3+}	5.17
7	Vinaccia (GP)	H_2O 30 °C	10.3	Dy^{3+}	5.17
8	Vinaccia (GP)	HNO_3 30 °C	10.8	Dy^{3+}	5.17
9	Pastazzo (BP)	-	11.3	Dy^{3+}	5.17
10	Pastazzo (BP)	H_2O 30 °C	10.1	Nd^{3+}	5.18
11	Pastazzo (BP)	HNO_3 30 °C	10.5	Nd^{3+}	5.18
12	Sansa (OP)	-	10.4	Nd^{3+}	5.18
13	Sansa (OP)	H_2O 30 °C	10.9	Nd^{3+}	5.18
14	Sansa (OP)	HNO_3 30 °C	10.3	Nd^{3+}	5.18
15	Vinaccia (GP)	-	10.5	Nd^{3+}	5.18
16	Vinaccia (GP)	H_2O 30 °C	10.4	Nd^{3+}	5.18
17	Vinaccia (GP)	HNO_3 30 °C	10.9	Nd^{3+}	5.18
18	Pastazzo (BP)	-	10.1	Nd^{3+}	5.18

Al termine del tempo di contatto, le sospensioni sono state sottoposte a separazione solido–liquido mediante filtrazione su membrane con porosità di 0.45 μm. I filtrati sono stati raccolti in provette Falcon® da 15 cm^3. Per ciascun campione è stato prelevato un volume di 1 cm^3, successivamente diluito 1:10 in HNO_3 al 2% e destinato alla determinazione della concentrazione residua di metallo mediante ICP-OES. Le concentrazioni residue dei metalli in soluzione sono state espresse in mmol dm^{-3} e utilizzate per il calcolo delle quantità adsorbite come verrà discusso in maniera più approfondita nella Sezione 2.10.2. La calibrazione dello strumento è stata effettuata preparando una serie di soluzioni standard di Nd^{3+} e Dy^{3+} ottenute per diluizione da uno standard madre a 1000 mg dm^{-3} in ambiente acido (in presenza di HNO_3 al 2% in volume). Le curve di calibrazione sono state ottenute predisponendo cinque standard per ciascun elemento, con concentrazioni selezionate per coprire il range previsto nei campioni in analisi. Per il neodimio l'intervallo di calibrazione era 0.007–0.21 mmol dm^{-3}, mentre per il disprosio era 0.006 – 0.18 mmol dm^{-3}. Entrambi gli intervalli rientrano nel range di linearità sperimentale verificato dal gruppo di ricerca dell'Università di Palermo.

2.4.2 Studi cinetici di adsorbimento

L'analisi preliminare ha consentito di selezionare, per ogni biomassa, il pre-trattamento che garantiva le prestazioni più elevate in termini di capacità di adsorbimento. A partire da queste evidenze, sono state studiate le cinetiche di adsorbimento, con l'obiettivo di monitorare la diminuzione della concentrazione dei cationi metallici nel tempo e individuare il tempo necessario affinché il sistema raggiungesse una condizione di equilibrio, in cui la quantità adsorbita non varia più in modo apprezzabile. Le prove cinetiche sono state svolte su tre materiali selezionati: sansa di olive tal quale (OP Raw), vinaccia pretrattata in acqua a t = 30 °C (GP H_2O 30 °C) e pastazzo di bergamotto pretrattato in acqua a t = 30 °C (BP H_2O 30 °C). Tutti gli esperimenti sono stati condotti in assenza di mezzo ionico, a temperatura controllata (t = 25 ± 0.1 °C) e con pH iniziale ~ 5. Le soluzioni dei metalli sono state preparate per pesata dei sali nitrati idrati, come descritto nella sezione 2.1.

Per ciascun esperimento è stato impiegato un volume di 20 cm^3 di soluzione contenente Nd^{3+} o Dy^{3+} con concentrazione iniziale fissa pari a circa 60 mg dm^{-3}, identica per entrambi gli ioni. In scala molare, essa corrisponde a circa 0.42 mmol dm^{-3} per Nd^{3+} e 0.37 mmol dm^{-3} per Dy^{3+}, in funzione della massa molare corretta del sale idrato. La concentrazione iniziale reale (c_0), utilizzata per l'elaborazione dei dati cinetici, è stata determinata mediante ICP-OES. Per ogni tempo di contatto previsto, una massa nota di biomassa essiccata è stata posta a contatto con la soluzione in beute da 50 cm^3 e mantenuta sotto agitazione continua mediante basculante MPM Instruments. L'intervallo dei tempi di campionamento è stato compreso tra 1 e 2880 minuti per OP e GP, mentre per il pastazzo (BP) è stato limitato a 120 minuti, poiché i test preliminari avevano indicato un'evoluzione cinetica più rapida rispetto agli altri materiali. A ciascun tempo di campionamento, una aliquota è stata prelevata, filtrata mediante membrane con porosità di 0.45 μm e analizzata tramite ICP-OES per determinare la concentrazione residua di ione metallico in soluzione e utilizzate per il calcolo delle quantità adsorbite in funzione del tempo come verrà discusso in maniera più approfondita nella sezione 2.10.3. La procedura analitica, inclusi calibrazione e preparazione degli standard, segue quanto descritto nella sezione 2.3.1.1. Le masse delle biomasse impiegate nei diversi tempi di contatto e le condizioni operative degli esperimenti cinetici sono riportate nella Tabella 2.4.2.1.

Tabella 2.4.2.1 Condizioni sperimentali delle cinetiche di adsorbimento per Nd^{3+} e Dy^{3+}

	Nd^{3+}			Dy^{3+}		
tempo [a)]	**BP H_2O** [b]	**GP H_2O** [b]	**OP Raw** [b]	**BP H_2O** [b]	**GP H_2O** [b]	**OP Raw** [b]
1	29.40	18.40	27.60	29.80	32.07	34.80
3	30.10	19.10	27.20	30.50	32.90	34.50
5	28.90	18.10	28.30	29.20	32.50	34.50
8	–	18.20	28.80	–	32.80	34.90
10	30.30	19.20	27.90	30.70	33.40	32.30
15	29.10	18.90	29.00	28.90	32.70	34.60
20	31.00	18.50	28.90	31.10	33.00	34.80
30	29.70	18.70	27.30	29.60	32.40	36.10
60	30.20	17.70	29.30	30.30	32.50	35.60
90	29.50	18.00	28.60	29.40	32.60	35.20
120	30.00	18.20	27.90	30.10	33.40	35.30
240	–	18.30	27.70	–	33.00	34.90
360	–	19.20	28.30	–	33.00	35.00
480	–	19.10	28.60	–	33.40	35.70
900	–	18.30	28.30	–	33.20	34.70
1440	–	18.70	29.40	–	34.00	34.10
2880	–	18.30	29.50	–	33.50	34.80

[a] in minuti; [b] mg.

2.4.3 Effetto del pH sul processo di adsorbimento

L'influenza del pH iniziale sull'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} è stata valutata mantenendo costanti le condizioni operative utilizzate nelle prove cinetiche, variando esclusivamente il pH della soluzione metallica. Tutti gli esperimenti sono stati condotti sulle tre biomasse selezionate: OP RAW, GP H_2O 30 °C e BP H_2O 30 °C. Per ciascuna prova sono stati preparati 20 cm^3 di soluzione contenente lo ione metallico a una concentrazione ~ 0.4 mmol dm^{-3}, successivamente verificata mediante ICP-OES. La quantità di biomassa aggiunta è stata variata in un intervallo compreso tra 5 e 50 mg, in modo da garantire una copertura completa delle condizioni operative impiegate nelle fasi precedenti dello studio. Il pH iniziale è stato regolato ai valori ~ 3.0, 4.0 e 5.0 utilizzando soluzioni diluite di acido nitrico o idrossido di sodio di concentrazione circa 10 mmol dm^{-3}. L'intervallo sperimentale è stato limitato a questi tre valori poiché a pH superiori a ~ 6.0, i lantanidi tendono a formare specie poco

solubili, condizione incompatibile con una valutazione affidabile del processo di adsorbimento, mentre a pH inferiori a 3 l'ambiente fortemente acido può alterare la struttura della biomassa compromettendone l'integrità e la riproducibilità delle misure [114]. Dopo la regolazione del pH, le biomasse disidratate sono state aggiunte alla soluzione e le sospensioni sono state mantenute in agitazione su basculante MPM Instruments a t = 25 ± 0.1 °C per il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio, determinato nelle prove cinetiche. Al termine del contatto, la separazione solido-liquido e la determinazione della concentrazione residua del metallo sono state eseguite secondo la procedura già descritta nelle sezioni precedenti. È stato inoltre misurato il pH finale di ciascuna sospensione per valutare anche l'effetto dello scambio ionico tra protone e catione metallico.

2.4.4 Isoterme di adsorbimento ed equilibrio

Gli esperimenti sono stati condotti sulle tre biomasse selezionate: pastazzo di bergamotto pretrattato in acqua a 30 °C, sansa di olive allo stato grezzo (Raw) e vinaccia pretrattata in acqua a 30 °C. Tutte le prove sono state eseguite in condizioni identiche per garantire la confrontabilità dei dati: temperatura di 25 ± 0.1 °C, assenza di mezzo ionico e pH iniziale ~ 5, valore scelto perché compatibile con la speciazione dei lantanidi in soluzione acquosa e con la stabilità dei materiali lignocellulosici.

Per ciascuna isoterma di adsorbimento sono stati preparati 20 cm^3 di soluzione acquosa contenente Nd^{3+} oppure Dy^{3+}, operando a volume e concentrazione iniziale costanti. In particolare, sono stati allestiti due set sperimentali distinti, caratterizzati da concentrazioni iniziali pari a ~ 0.20 e 0.50 mmol dm^{-3}, per pesata dei corrispondenti sali nitrati. Le concentrazioni effettive delle soluzioni sono state successivamente verificate mediante analisi ICP-OES. La scelta delle concentrazioni iniziali è stata finalizzata a investigare sia la regione di bassa saturazione della superficie sia la porzione prossima alla saturazione dei siti adsorbenti, consentendo una descrizione completa del comportamento di equilibrio del sistema. All'interno di ciascun set, il parametro variabile è stato esclusivamente la massa di biosorbente, aggiunta in quantità comprese tra 5 e 95 mg, mentre volume e concentrazione iniziale della soluzione sono stati mantenuti invariati. Tale approccio sperimentale ha permesso di modulare il rapporto solido/liquido e di ricostruire in modo affidabile le isoterme di adsorbimento per entrambi gli ioni lantanidi considerati.

Le sospensioni sono state mantenute sotto agitazione continua su basculante MPM Instruments per un tempo pari a quello individuato nelle prove cinetiche come sufficiente al raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento. Al termine del contatto, la separazione solido–liquido è stata effettuata mediante filtrazione su membrane con porosità di 0.45 μm e il filtrato è stato raccolto in provette Falcon®. Da ciascun campione è stato prelevato 1 cm^3, successivamente diluito in acido

nitrico al 2%, e analizzato mediante spettrometria ICP-OES per la determinazione della concentrazione residua del metallo. Per ogni sospensione è stato registrato anche il pH finale.
L'insieme delle concentrazioni iniziali e finali ottenute costituisce la base sperimentale per la costruzione delle isoterme e per la successiva modellazione, trattata nella Sezione 2.10.5.

2.5 Rigenerazione del biosorbente: stripping e cicli di riutilizzo

La riutilizzabilità dei biosorbenti BP H_2O, GP H_2O e OP Raw è stata valutata mediante esperimenti in colonna. Per ciascun materiale, 20 mg di adsorbente sono stati impaccati all'interno di una colonna da 10 cm^3, predisponendo alla base uno strato di lana di vetro al fine di evitare il movimento del solido durante il flusso della soluzione.
Il setup sperimentale impiegato per le prove in colonna è mostrato in Figura 2.5.1.

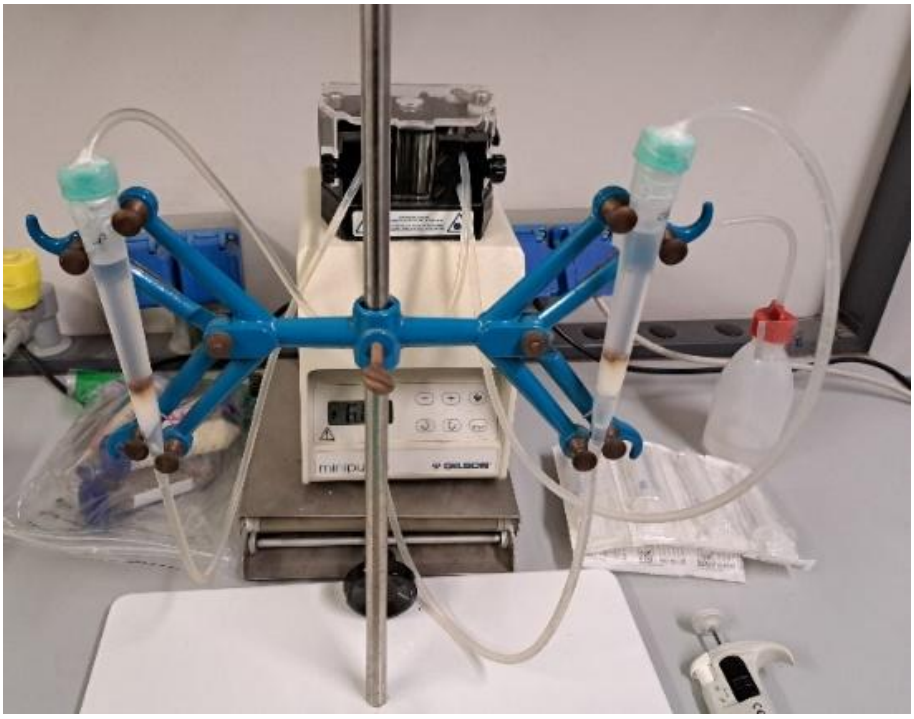


Figura 2.5.1 Setup sperimentale dei test di rilascio e riuso.

Colonne da 10 cm^3 impaccate con 20 mg di biosorbente e mantenute in posizione mediante lana di vetro. Il sistema è collegato alla pompa peristaltica (Dulabo PLP380) che consente il ricircolo della soluzione durante le fasi di adsorbimento e desorbimento, con portata controllata pari a 6 $cm^3\ min^{-1}$.
La fase di adsorbimento è stata condotta utilizzando 15 cm^3 di soluzione contenente Nd^{3+} oppure Dy^{3+}, entrambi a 30 mg dm^{-3} e pH ~ 5. La soluzione è stata fatta ricircolare nella colonna in modalità a riflusso con una portata di 6 $cm^3\ min^{-1}$ per 17 h, mediante pompa peristaltica (Dulabo PLP380).
Il desorbimento è stato effettuato introducendo nella colonna 15 cm^3 di HNO_3 0.10 mol dm^{-3}, mantenendo la stessa portata (6 $cm^3\ min^{-1}$) per 7 h. Al termine del desorbimento, il materiale è stato

risciacquato con 100 cm^3 di acqua distillata per eliminare i residui acidi e ripristinare condizioni compatibili con l'avvio del ciclo successivo.

L'intera sequenza costituita da adsorbimento, desorbimento e lavaggio è stata ripetuta per quattro cicli consecutivi, mantenendo costanti tutte le condizioni operative, allo scopo di valutare la stabilità della capacità di adsorbimento e la rigenerabilità del biosorbente nel tempo. Le soluzioni ottenute nelle fasi di adsorbimento e desorbimento sono state preliminarmente filtrate; da ciascun campione sono stati prelevati 1 cm^3, diluiti 1:10 in HNO_3 al 2% in volume e analizzati mediante ICP-OES (PerkinElmer Optima 2100, autosampler AS-90) per determinare la concentrazione degli ioni metallici e calcolare sia la quantità adsorbita sia l'efficienza di desorbimento nei diversi cicli (Sezione 2.10.7).

2.6 Determinazione dei parametri termodinamici di adsorbimento

Per valutare i parametri termodinamici del processo di adsorbimento sono state eseguite titolazioni calorimetriche isotermiche, finalizzate alla determinazione dell'entalpia di adsorbimento ΔH_{ads} in maniera tale da avere una misura diretta di questa grandezza. I parametri ottenuti dalle isoterme di equilibrio hanno invece permesso di ricavare l'energia libera standard $\Delta G°$ e l'entropia $\Delta S°$, fornendo un quadro completo della natura e dell'intensità delle interazioni metallo–biosorbente.

2.6.1 Titolazioni calorimetriche isotermiche (ITC)

Le titolazioni calorimetriche sono state impiegate per quantificare il calore sviluppato durante l'interazione tra gli ioni metallici e il biosorbente, così da ricavare in modo diretto l'entalpia (ΔH) del processo di adsorbimento. Le misure calorimetriche sono state effettuate utilizzando pastazzo di bergamotto pre-trattato con acqua (BP H_2O), scelto poiché i test preliminari avevano evidenziato le migliori prestazioni verso Nd^{3+} e Dy^{3+}. Circa 10 mg di BP H_2O sono stati introdotti nella cella campione insieme a 0.75 cm^3 di acqua deionizzata. Il sistema è stato lasciato stabilizzare alla temperatura operativa di 25.0000 ± 0.0001 °C, garantita dal blocco termostatico del TAM III. Durante l'intera durata della misura, la sospensione presente nella cella campione è stata mantenuta in agitazione costante mediante l'elica interna in oro regolata a 50 rpm, al fine di assicurare l'omogeneità del mezzo e favorire un rapido raggiungimento dell'equilibrio termico dopo ciascuna iniezione. La cella di riferimento conteneva lo stesso volume di acqua priva del biosorbente, permettendo la corretta compensazione differenziale del segnale. Le soluzioni titolanti sono state preparate secondo quanto riportato nella sezione 2.1, ottenendo concentrazioni di $c_{Nd^{3+}} = 0.0540$ mol dm^{-3} e $c_{Dy^{3+}} = 0.0538$ mol dm^{-3}. Ogni esperimento è stato condotto mediante dieci iniezioni successive di 0.01 cm^3 ciascuna. Dopo ogni iniezione, il sistema veniva lasciato stabilizzare fino al completo ritorno del flusso termico

alla linea base; un tempo di attesa di circa 60 minuti è risultato adeguato a consentire la dissipazione del calore associato all'interazione tra ioni e biomassa. Per ogni iniezione, il TAM III registrava il profilo di flusso termico generato dall'interazione tra gli ioni Ln^{3+} e i siti attivi del BP. Il segnale è stato integrato per ottenere il calore totale associato al processo e successivamente corretto sottraendo il calore di diluizione dei metalli, determinato attraverso prove in bianco condotte nelle stesse condizioni ma senza BP nella cella campione. Le titolazioni così ottenute hanno fornito il calore netto di interazione metallo–biosorbente, permettendo la determinazione dei parametri termodinamici dell'adsorbimento utilizzando le equazioni presenti nella Sezione 2.10.8.

2.7 Recupero di terre rare da soluzioni simulanti le acque acide di miniera (AMD)

Nelle fasi successive dell'attività sperimentale, il lavoro si è spostato dai test condotti in condizioni controllate di laboratorio alla valutazione del materiale in un contesto più vicino a un processo reale. L'intera attività è stata svolta presso il gruppo R2EM (Resource Recovery and Environmental Management della Universitat Politècnica de Catalunya), Barcellona, sotto la supervisione del Prof. José Luis Cortina. In questo ambito, è stato realizzato uno scale-up utilizzando soluzioni sintetiche preparate per riprodurre la composizione delle acque acide di miniera dopo il pre-trattamento convenzionale di rimozione di ferro(III) e alluminio(III) e dopo una prima fase di concentrazione eseguita con resine a scambio ionico (XI) [38]. L'introduzione di una fase di scale-up, basata su soluzioni sintetiche rappresentative di acque acide di miniera pre-trattate, ha permesso di valutare il comportamento del materiale in condizioni dinamiche e in una matrice complessa, più vicina a un processo reale. In questo contesto sono state sviluppate prove dinamiche di adsorbimento in colonna, sequenze di desorbimento selettivo e test di precipitazione, con l'obiettivo di definire in modo completo il potenziale del materiale nel recupero delle terre rare da acque acide di miniera simulate. Le due soluzioni preparate a partire dai sali descritti nella Sezione 2.1, una contenente soltanto terre rare e una seconda in cui le terre rare erano presenti insieme agli ioni interferenti tipici delle acque acide di miniera, sono state impiegate sia nelle prove in colonna sia negli studi cinetici in batch. Il confronto tra queste due condizioni sperimentali ha permesso di valutare in modo diretto l'influenza della competizione ionica sia sulla velocità di adsorbimento sia sul raggiungimento dell'equilibrio. A completamento delle prove dinamiche sono state eseguite diverse attività sperimentali mirate a caratterizzare più approfonditamente il comportamento del materiale in condizioni rappresentative di un processo reale. Inoltre, è stata valutata la stabilità fisica del materiale determinando l'eventuale incremento delle dimensioni delle particelle in sospensione acquosa prima dell'adsorbimento, così da

verificare la presenza di fenomeni di rigonfiamento o disgregazione in condizioni operative. A supporto di tali osservazioni sono state eseguite misure di spettroscopia infrarossa su BP post-adsorbimento per individuare eventuali modificazioni nei gruppi funzionali coinvolti nel legame con gli ioni lantanidi.

2.7.1 Adsorbimento in batch: cinetica ed equilibrio

Gli esperimenti di adsorbimento in batch sono stati condotti utilizzando soluzioni sintetiche multicomponente di terre rare preparate in modo da simulare le condizioni della matrice acquosa ottenuta dopo la rimozione selettiva di ferro(III) e alluminio(III) mediante precipitazione controllata e la successiva concentrazione delle terre rare attraverso processi di scambio ionico in colonna [38]. Per i test sono state impiegate due soluzioni distinte, una contenente esclusivamente i cationi delle terre rare (Feed 1), e una seconda in cui le terre rare erano presenti in concomitanza con cationi interferenti (Feed 2), al fine di confrontare le prestazioni adsorbenti del materiale in condizioni ideali e in una matrice multicomponente e valutare in modo diretto l'effetto degli interferenti sul processo di adsorbimento. Le concentrazioni iniziali sono riportate in Tabella 2.7.1.1.

Tabella 2.7.1.1. Concentrazioni iniziali dei singoli elementi nelle soluzioni Feed 1 e Feed 2, determinate sperimentalmente mediante ICP-OES ed espresse in mg dm^{-3}.

FEED 1		**FEED 2**			
REE	C_i	**REE**	C_i	**Interferenti**	C_i
La	41.0	La	37.9	Al	-
Ce	44.3	Ce	39.5	Ca	91.0
Pr	6.83	Pr	6.14	Mg	225
Nd	39.9	Nd	35.6	Mn	46.3
Sm	20.8	Sm	17.9	Na	301.0
Eu	3.59	Eu	3.16	Zn	60.6
Gd	19.7	Gd	16.0	Co	5.7
Tb	2.83	Tb	2.49	Ni	16.9
Dy	13.9	Dy	11.1	Sr	0.71
Ho	2.0	Ho	1.76	Ge	2.68
Er	4.80	Er	3.51	As	0.81
Tm	0.770	Tm	0.520	Se	11.8
Yb	2.42	Yb	1.30		
Lu	0.085	Lu	0.059		
Y	60.3	Y	49.9		

Le prove cinetiche in batch sulle due differenti soluzioni sono state eseguite ponendo in contatto 5.0 g di BP H_2O con 250 cm^3 queste a pH ~ 5.0 e t = 25 °C. Le sospensioni sono state sottoposte ad agitazione magnetica continua per un tempo complessivo di 24 h, così da seguire l'evoluzione temporale del processo di adsorbimento fino al raggiungimento di condizioni prossime all'equilibrio operativo come riportato in Figura 2.7.1.1.

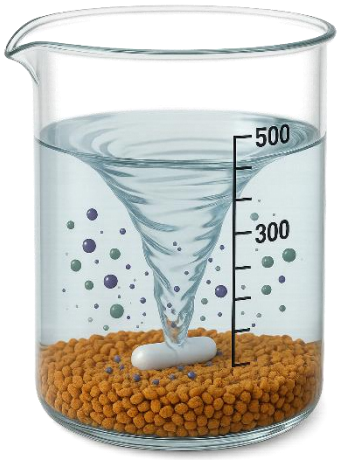


Figura 2.7.1.1 Setup sperimentale degli esperimenti di cinetica di adsorbimento (immagine generata con AI).

Durante ciascun esperimento sono state prelevate aliquote di 5 cm^3 a tempi progressivi compresi tra 10 min e 1440 min; dopo ogni prelievo il volume residuo della sospensione è stato aggiornato per consentire un corretto bilancio di massa. I campioni sono stati immediatamente filtrati su membrana con porosità pari a 0.45 μm e quindi analizzati mediante ICP-OES. Le concentrazioni residue dei metalli in soluzione sono state espresse in mg dm^{-3} e utilizzate per il calcolo delle quantità adsorbite in funzione del tempo come verrà discusso in maniera più approfondita nella Sezione 2.10.3. Le isoterme di adsorbimento sono state determinate mediante una serie di esperimenti in batch condotti a rapporto solido liquido variabile, mantenendo costanti il volume di soluzione, il pH, la temperatura e il tempo di contatto. In ciascuna prova una massa nota di biosorbente, compresa tra circa 0.10 g e 3.0 g, è stata posta in contatto con 40 cm^3 di soluzione contenente le terre rare, sia in assenza sia in presenza di cationi interferenti. Le sospensioni sono state mantenute a t = 25 °C e agitate con agitatore rotante (Agitador rotatorio, Onilab MX-RL-Pro) a 180 rpm per 24 h, tempo selezionato sulla base delle evidenze fornite dagli studi cinetici preliminari (Figura 2.7.1.2).



Figura 2.7.1.2 Setup sperimentale degli esperimenti di isoterma in batch.

Al termine del contatto la fase liquida è stata separata mediante filtrazione su membrana da 0.45 µm e le concentrazioni residue dei metalli sono state determinate mediante ICP-OES. I valori ottenuti, espressi in mmol dm^{-3}, sono stati utilizzati per il calcolo delle capacità di adsorbimento all'equilibrio per unità di massa di biosorbente. Le quantità adsorbite sono state determinate per differenza tra la concentrazione iniziale e quella finale in soluzione rispetto alla massa di biosorbente impiegata come verrà discusso in maniera più approfondita nella Sezione 2.10.2.

2.7.2 Setup della colonna e ottimizzazione dell'impaccamento

Gli esperimenti di adsorbimento in colonna sono stati preceduti da una fase di progettazione e ottimizzazione del sistema sperimentale, finalizzata a garantire stabilità meccanica del letto, adeguata permeabilità idraulica e riproducibilità delle condizioni operative. Tale fase è risultata particolarmente critica a causa della natura fibrosa e deformabile del biosorbente che in acqua tende a idratarsi e rigonfiarsi, determinando una variazione del volume apparente e della porosità del letto sotto flusso. Questo comportamento rende complicato utilizzare le procedure di impaccamento comunemente adottate per materiali granulari rigidi o resine sintetiche. Le colonne utilizzate in policloruro di vinile trasparente, con diametro interno pari a 13 mm e lunghezza totale di 100 mm. La geometria selezionata consente il monitoraggio diretto del letto adsorbente in fase operativa e contribuisce a contenere le perdite di carico rispetto a configurazioni caratterizzate da rapporti lunghezza/diametro più elevati. La lunghezza effettiva del letto risultava variabile in funzione della massa di biosorbente impiegata e della configurazione di impaccamento adottata. I primi tentativi di impaccamento sono stati effettuati utilizzando il biosorbente tal quale, confinato tra strati di materiale inerte con funzione

di supporto, costituiti da sabbia e lana di vetro, impiegando una massa di biosorbente pari a circa 1.75 g (Figura 2.7.2.1a). In queste condizioni, dopo l'avvio del flusso di acqua, il materiale ha mostrato un marcato rigonfiamento dovuto all'idratazione, con conseguente riduzione progressiva della porosità del letto e aumento della resistenza idraulica. Il progressivo incremento della perdita di carico ha determinato l'instaurarsi di una sovrapressione che, dopo circa un'ora di funzionamento, ha provocato l'espulsione del tappo inferiore della colonna e la conseguente disgregazione del letto adsorbente. Al fine di mitigare gli effetti del rigonfiamento e migliorare la stabilità meccanica del sistema, sono stati successivamente testati diversi approcci basati sulla miscelazione del biosorbente con sabbia inerte precedentemente setacciata. Sono stati valutati differenti rapporti in massa biosorbente/sabbia, inizialmente pari a 1:1 e successivamente incrementati fino a 1:2 e 1:2.5, mantenendo la massa complessiva di biosorbente compresa tra circa 1.2 g e 1.75 g. L'impaccamento è stato eseguito sia in ambiente umido sia a secco, al fine di valutare l'effetto della modalità di preparazione sulla permeabilità del letto (Figura 2.7.2.1b). Sulla base delle evidenze sperimentali ottenute, la procedura di impaccamento è stata ulteriormente ottimizzata riducendo la massa di biosorbente impiegata e adottando una configurazione stratificata alternata, in cui sottili strati di biosorbente venivano separati da strati di sabbia inerte a granulometria controllata pari a 0.5 mm (Figura 2.7.2.1 c).

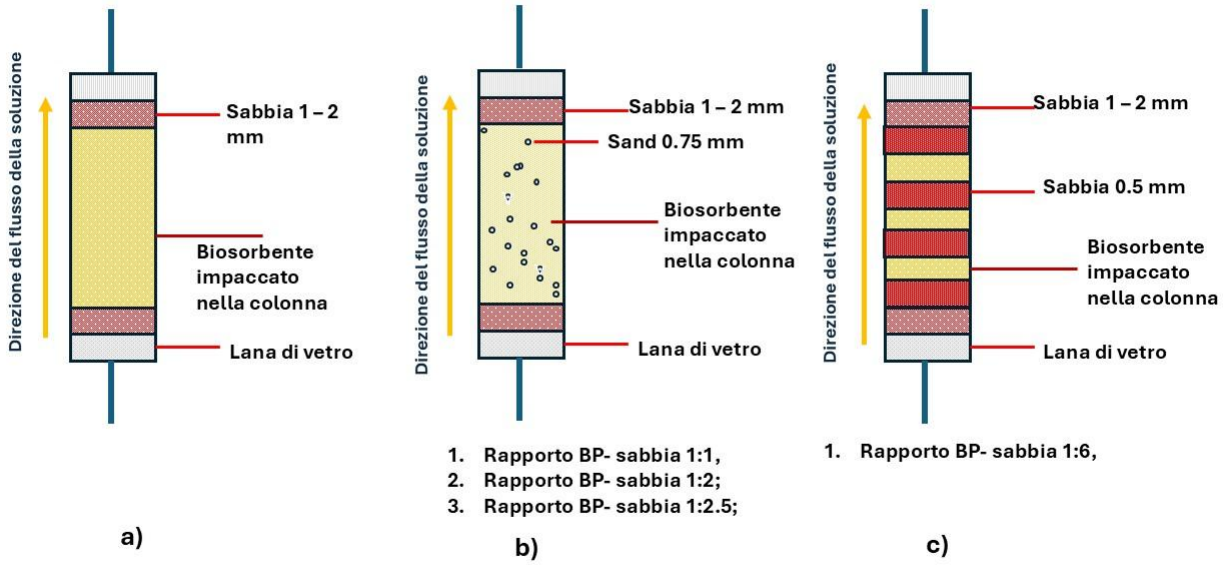


Figura 2.7.2.1 Rappresentazione dei diversi setup testati per l'impaccamento delle colonne.

Nonostante tali accorgimenti, anche queste configurazioni non hanno garantito una stabilità sufficiente del sistema, evidenziando ancora fenomeni di espansione localizzata del biosorbente, apertura del letto e trascinamento di particelle fini all'uscita della colonna. Sulla base di queste evidenze, la procedura di impaccamento è stata ulteriormente ottimizzata riducendo la massa di biosorbente impiegata e adottando una configurazione finale in cui il biosorbente (BP) è stato miscelato con sabbia inerte a granulometria pari a 0.5 mm, con un rapporto in massa BP/sabbia pari a 1:7. Il letto attivo così ottenuto è stato confinato tra strati di sabbia a granulometria crescente (0.75 mm e 1–2 mm), con funzione di supporto meccanico e di redistribuzione del flusso, e ulteriormente stabilizzato mediante l'impiego di lana di vetro alle estremità della colonna, come schematizzato in Figura 2.7.2.2. Questa configurazione ha consentito di limitare l'espansione del materiale in ambiente acquoso, migliorare la distribuzione del flusso lungo l'asse della colonna e ridurre in modo significativo le perdite di carico. Sulla base di tale assetto, sono state preparate quattro colonne operative indicate con i colori in lingua inglese red, yellow, blue e green, che differivano esclusivamente per la massa di biosorbente impiegata (Tabella 2.7.2.1), compresa tra circa 0.33 g e 0.52 g, mantenendo invariati la quantità e la granulometria del materiale inerte di supporto.

Tabella 2.7.2.1 Quantità di biosorbente (BP) e sabbia inerte (0.5 mm) utilizzate per l'impaccamento delle quattro colonne (nomi indicati con colori in lingua inglese) nella configurazione finale.

	Red (g)	Yellow (g)	Blue (g)	Green (g)
BP	0.3281	0.3324	0.5261	0.5216
Sabbia 0.5 mm	3.108	3.0284	3.4952	3.5063

Tutte le colonne così realizzate hanno mostrato un comportamento idraulico stabile per l'intera durata delle prove dinamiche, senza evidenza di collassi strutturali del letto, variazioni significative della portata o trascinamento di materiale solido. Alla luce di tali risultati, questa configurazione è stata pertanto selezionata come setup definitivo per gli esperimenti di adsorbimento in colonna descritti nelle sezioni successive.

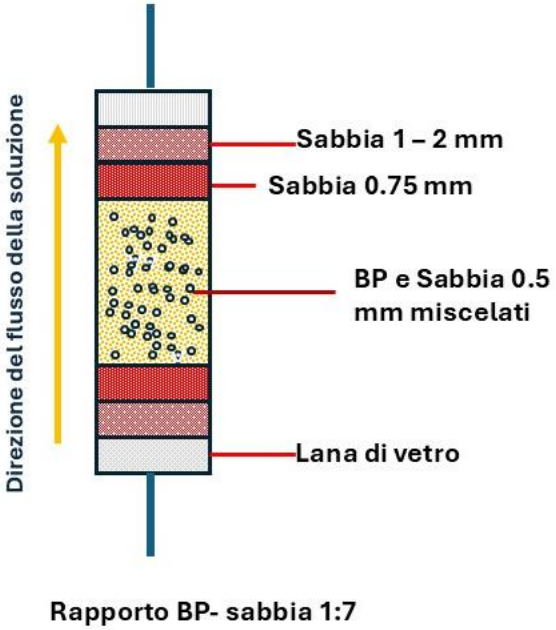


Figura 2.7.2.2 Schema della configurazione finale della colonna di adsorbimento adottata per le prove dinamiche.

2.7.3 Determinazione del pore volume

Una volta individuata la configurazione più stabile della colonna, si è proceduto alla determinazione del pore volume (PV) del sistema, che rappresenta il volume di fluido effettivamente contenuto nel letto adsorbente e idraulicamente accessibile durante il funzionamento, costituendo una misura diretta della porosità operativa del letto in condizioni dinamiche. Questo parametro fornisce un'informazione chiave per l'interpretazione delle prove in colonna, in quanto consente di correlare il tempo di esercizio al volume di soluzione trattata. A differenza del volume geometrico della colonna, il pore volume tiene conto di fenomeni quali compattazione del letto, distribuzione granulometrica e deformabilità del materiale. La determinazione del volume idraulicamente accessibile è stata effettuata mediante un test basato sulla misura della conducibilità dell'eluato, secondo una procedura comunemente adottata per la caratterizzazione di sistemi a letto fisso operanti in flusso continuo [115]. Tale approccio consente di definire il pore volume in modo operativo e indipendente da stime puramente geometriche, risultando particolarmente indicato per materiali soggetti a rigonfiamento in ambiente acquoso.

La determinazione del pore volume è stata effettuata mediante una prova basata sulla misura della conducibilità elettrica dell'eluato utilizzando una soluzione acquosa di NaCl ~ 10 mmol dm^{-3} a portata costante. Prima di ciascuna prova la colonna, impaccata nella configurazione definitiva descritta nella sezione precedente, è stata completamente saturata con acqua deionizzata fino alla stabilizzazione del valore di conducibilità all'uscita. Successivamente, mantenendo costante la portata pari a 0.5 cm^3

min^{-1}, la soluzione di NaCl è stata fatta fluire attraverso la colonna e l'eluato è stato raccolto in campioni successivi da 3 cm^3, contenuti in provette da 10 cm^3, fino al raggiungimento di un valore costante di conducibilità misurata attraverso un conduttimetro Hanna Instruments HI5521 (Figura 2.7.3.1).



Figura 2.7.3.1 Conduttimetro Hanna Instruments HI5521.

Per ciascuna colonna la procedura è stata ripetuta in tre esperimenti consecutivi, ognuno preceduto da un lavaggio con acqua deionizzata volto a ripristinare le condizioni iniziali di conducibilità. A parità di condizioni operative, i tre esperimenti differivano esclusivamente per il momento di avvio del campionamento dell'eluato rispetto all'introduzione della soluzione di NaCl. Nel primo caso la raccolta è stata avviata immediatamente, mentre nel secondo e nel terzo esperimento l'inizio del campionamento è stato posticipato mediante lo scarto preliminare di 1.5 cm^3 e 3 cm^3 di eluato, rispettivamente. Poiché ciascun campione raccolto aveva un volume pari a 3 cm^3, la conducibilità misurata non corrispondeva a un valore istantaneo, ma a una media del segnale sull'intervallo di tempo necessario al riempimento della provetta. Se il campionamento viene avviato dal volume nullo, il primo campione è caratterizzato da conducibilità molto diverse, influenzato dalla transizione iniziale tra acqua deionizzata e soluzione di NaCl che subisce un effetto di diluizione.
L'avvio del campionamento dopo lo scarto preliminare di un volume definito di eluato consente di evitare questa fase di diluizione iniziale. Una volta completata la fase sperimentale, per ciascuna

colonna sono stati considerati i tre set di misure della conducibilità elettrica dell'eluato ottenuti nei diversi esperimenti. I valori di conducibilità misurati sono stati riportati in funzione del tempo e utilizzati per ricostruire l'andamento continuo della conducibilità all'uscita della colonna mediante interpolazione grafica.

A partire da tale andamento, è stato individuato il valore massimo di conducibilità raggiunto in condizioni stazionarie, assunto come riferimento rappresentativo della soluzione di NaCl in ingresso. Successivamente, è stato definito il valore pari al 50% di tale conducibilità a regime e tracciata una retta orizzontale corrispondente a questo livello. L'intersezione tra la retta e la curva conducibilità–tempo è stata utilizzata per identificare il tempo caratteristico associato all'avanzamento medio del fronte della soluzione attraverso il letto.

Il pore volume della colonna è stato quindi calcolato come prodotto tra la portata ($cm^3\ min^{-1}$) e il tempo (min) individuato attraverso interpolazione grafica. Il valore così ottenuto rappresenta una stima operativa del volume di fluido accessibile all'interno del letto adsorbente [115].

Il valore determinato con questa procedura è stato successivamente utilizzato come riferimento per l'analisi dei test dinamici di adsorbimento, consentendo la normalizzazione dei dati sperimentali e l'espressione dei risultati in funzione del numero di volumi di poro trattati.

2.7.4 Condizioni operative e pianificazione dei test dinamici

I test di adsorbimento dinamico in colonna sono stati condotti in condizioni di flusso continuo, operando con un flusso dal basso verso l'alto, al fine di favorire una distribuzione uniforme della soluzione lungo il letto adsorbente e ridurre la potenziale formazione di canali preferenziali. Tutti gli esperimenti sono stati eseguiti a temperatura ambiente controllata, pari a $t = 25 \pm 1$ °C. Il letto adsorbente è stato realizzato secondo la configurazione descritta dalla Figura 2.7.2.2, adottata come setup definitivo per le prove dinamiche.

Un'immagine dell'apparato sperimentale utilizzato per le prove di adsorbimento dinamico in colonna è riportata in Figura 2.7.4.1, nella quale sono visibili le colonne impaccate, collegamenti idraulici e il sistema di supporto durante il funzionamento in flusso continuo.

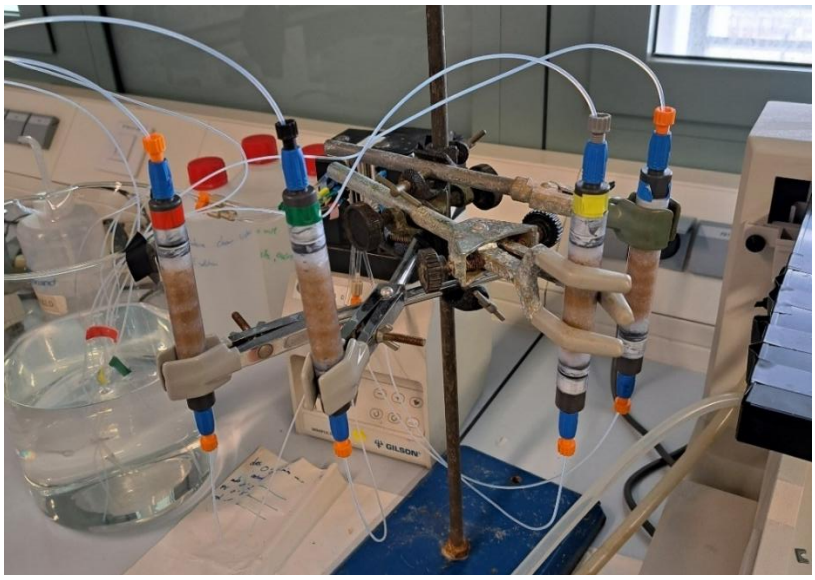


Figura 2.7.4.1 Apparato sperimentale utilizzato per le prove di adsorbimento dinamico in colonna, operato in condizioni di flusso continuo con alimentazione dal basso verso l'alto.

Durante la fase di adsorbimento, le soluzioni di alimentazione sono state pompate attraverso la colonna mediante una pompa peristaltica Minipuls 3 Gilson (Figura 2.7.4.2), mantenendo una portata costante. In una prima serie di esperimenti preliminari, la portata è stata fissata pari a 0.20 $cm^3\ min^{-1}$, corrispondente a un regime di esercizio di circa 2.2 volte il pore volume all'ora.



Figura 2.7.4.2 Pompa peristaltica Minipuls 3 Gilson.

Successivamente, al fine di aumentare il tempo di contatto tra la fase liquida e il materiale adsorbente e migliorare la stabilità idraulica del letto, i test sono stati condotti a una portata ridotta pari a 0.10 $cm^3\ min^{-1}$. L'adozione di due diversi regimi di portata ha consentito di valutare il comportamento del sistema in condizioni di flusso differenti, mantenendo invariata la configurazione del letto.

I test sono stati eseguiti utilizzando due soluzioni sintetiche di alimentazione. La prima soluzione, indicata come Feed 1 (Tabella 2.7.1.1) conteneva esclusivamente i cationi delle terre rare, mentre la seconda soluzione, indicata come Feed 2 (Tabella 2.7.1.1), riproduceva una matrice multicomponente comprendente le terre rare in presenza di cationi interferenti tipici di soluzioni acquose concentrate post-trattamento idrometallurgico. Entrambe le soluzioni sono state fatte fluire alla colonna a $pH_i \sim 5$. La durata complessiva di ciascun test di adsorbimento è stata pianificata in funzione della massa di biosorbente impiegata, della portata di esercizio e delle concentrazioni iniziali delle soluzioni di alimentazione, con l'obiettivo di trattare un numero sufficientemente elevato di pore volume da descrivere l'evoluzione del processo dall'inizio del trattamento fino a condizioni prossime alla saturazione del letto. Il flusso è stato mantenuto continuo per l'intera durata dell'esperimento, senza interruzioni operative. L'eluato in uscita dalla colonna è stato raccolto in frazioni successive mediante un autocampionatore, adottando un intervallo di campionamento pari a 55 minuti. Tale intervallo è stato definito in funzione della portata impostata e del volume di poro operativo, in modo da garantire una risoluzione adeguata alla successiva costruzione delle curve di breakthrough. I campioni, raccolti in provette da 10 cm^3, sono stati quindi sottoposti alla determinazione delle concentrazioni degli elementi mediante spettrometria ICP-OES e ICP-MS, previa diluizione 1:10 in soluzione di HNO_3 al 2 %. I dati di concentrazione dell'eluato raccolti durante i test dinamici sono stati utilizzati per costruire le curve di breakthrough [115], impiegate come strumento descrittivo del comportamento del sistema in condizioni di flusso continuo. In questo contesto, le curve di breakthrough descrivono l'andamento della concentrazione dell'analita in uscita dalla colonna in funzione del volume cumulativo di soluzione trattato, espresso in forma normalizzata come numero di pore volume, definito come il rapporto tra il volume di soluzione fatto fluire attraverso la colonna e il volume di pori del letto adsorbente, determinato nella sezione precedente.

Tali curve consentono di seguire l'avanzamento del fronte di saturazione all'interno del letto adsorbente e di descrivere la progressiva riduzione della capacità del materiale di trattenere l'analita in condizioni dinamiche. In particolare, l'andamento della concentrazione in uscita fornisce un'indicazione diretta dell'efficienza del processo nel tempo e del grado di utilizzo del letto adsorbente al variare del volume di soluzione che attraversa il sistema.

L'espressione dei risultati in funzione dei pore volume trattati permette inoltre di confrontare in modo coerente i dati ottenuti conducendo esperimenti impiegando portate diverse, con masse di biosorbente differenti o su colonne di dimensioni diverse, rendendo le curve di breakthrough uno strumento centrale per l'analisi e l'interpretazione dei test dinamici di adsorbimento. La trattazione quantitativa di tali curve e la relativa modellazione matematica sono riportate nella sezione successiva.

2.7.5 Desorbimento selettivo e concentrazione delle terre rare

Al termine di ciascun test di adsorbimento dinamico, le colonne sono state sottoposte a una fase di desorbimento finalizzata al recupero delle specie adsorbite e alla valutazione della rigenerabilità del materiale.

La fase di desorbimento è stata condotta in flusso continuo, mantenendo la stessa direzione di alimentazione dal basso verso l'alto adottata durante l'adsorbimento, così da evitare disturbi meccanici al letto e garantire condizioni riproducibili. Come eluente è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido solforico, impiegata per promuovere il desorbimento delle specie metalliche adsorbite, con conseguente protonazione dei gruppi funzionali superficiali del biosorbente e il rilascio dei cationi trattenuti. In una prima serie di prove, il desorbimento è stato condotto utilizzando soluzioni di acido solforico a concentrazione crescente, pari a ~ 0.01, 0.05 e 0.10 mol dm^{-3}, al fine di valutare la possibilità di ottenere un rilascio progressivo delle specie adsorbite. Tale approccio è stato adottato con l'obiettivo di favorire, in modo sequenziale, la rimozione dei cationi interferenti e delle terre rare leggere alle concentrazioni più basse di acido, e il successivo desorbimento delle terre rare più fortemente trattenute alle concentrazioni più elevate dell'eluente.

Sulla base di queste considerazioni, in una seconda serie di prove di desorbimento selettivo l'eluizione è stata effettuata utilizzando esclusivamente soluzioni di acido solforico a concentrazione pari a 0.05 e 0.10 mol dm^{-3}, mantenendo invariate le altre condizioni operative. Questa scelta è stata finalizzata a semplificare la procedura sperimentale concentrandosi sui livelli di acidità maggiormente rilevanti per il rilascio delle specie di interesse. Durante questa fase, la soluzione desorbente è stata pompata attraverso la colonna ad una portata dimezzata rispetto a quella utilizzata nella fase di adsorbimento, pari a 0.05 cm^3 min^{-1}, al fine di aumentare il tempo di contatto tra fase liquida e materiale adsorbente e favorire un rilascio più efficiente e controllato delle specie adsorbite. Il desorbito in uscita dalla colonna è stato raccolto in frazioni successive ogni 30 minuti. I campioni, raccolti in provette da 10 cm^3, sono stati quindi sottoposti alla determinazione delle concentrazioni degli elementi mediante spettrometria ICP-OES e ICP-MS, previa diluizione 1:10 in soluzione di HNO_3 al 2 % al fine di determinare le concentrazioni delle terre rare rilasciate. Al termine della fase di desorbimento, la colonna è stata sottoposta a un ulteriore lavaggio con acqua deionizzata fino al ripristino di valori di pH prossimi alla neutralità, così da preparare il sistema ai cicli successivi di adsorbimento-desorbimento. I dati ottenuti durante la fase di desorbimento sono stati invece utilizzati per valutare l'efficienza di rilascio delle specie adsorbite, il recupero complessivo delle terre rare e il grado di concentrazione ottenuto negli eluati, applicando i modelli matematici riportati nella Sezione 2.10.8.

2.7.6 Precipitazione delle terre rare

Le soluzioni acide ottenute al termine della fase di desorbimento in colonna, contenenti le terre rare e gli eventuali cationi interferenti, sono state sottoposte a prove di precipitazione chimica con l'obiettivo di recuperare gli elementi di interesse sotto forma di fasi solide.

Tutti gli esperimenti di precipitazione sono stati condotti utilizzando un volume iniziale di soluzione pari a 300 cm^3, mantenuto sotto agitazione magnetica continua in becher da 600 cm^3. La precipitazione come idrossidi è stata effettuata mediante aggiunta controllata di soluzioni acquose di idrossido di sodio a concentrazione pari a 1.0192 mol dm^{-3} o 0.1021 mol dm^{-3}, preparate a partire da pellet di NaOH e successivamente standardizzate utilizzando ftalato acido di potassio (KHP), precedentemente essiccato in stufa a t = 110 °C per 2 h. L'aggiunta del reagente precipitante è stata eseguita in modo graduale, inizialmente mediante incrementi di 1 cm^3 e successivamente, a pH più elevati, mediante incrementi di 0.1 cm^3, monitorando in continuo il pH della sospensione con elettrodo combinato Hanna instruments model SKU: HI1131B nelle condizioni sperimentali riportate in Tabella 2.7.6.1. Il pH finale delle prove è stato modulato in un intervallo compreso approssimativamente tra ~ 3.8 e 10.0, variando in modo controllato il volume di soluzione di NaOH aggiunto in ciascun esperimento. La considerazione di diversi valori di pH è stata finalizzata a individuare le condizioni operative necessarie a garantire la precipitazione completa delle specie metalliche presenti in soluzione. In particolare, i volumi di precipitante sono stati scelti tenendo conto delle concentrazioni iniziali delle terre rare negli eluati e del rapporto stechiometrico teorico tra cationi trivalenti e ioni idrossido, assunto pari a 1:3, al fine di verificare sperimentalmente il superamento della soglia necessaria alla completa formazione delle specie solide.

Inoltre, è stata monitorata la cinetica di formazione delle specie solide mediante prelievo di aliquote liquide pari a 2 cm^3 a tempi prefissati. Tali frazioni sono filtrate su membrana a 0.45 μm, diluite in HNO_3 al 2% con fattore di diluizione 1:10 e analizzate mediante tecniche ICP, mentre il volume residuo della sospensione è stato destinato al recupero del solido finale.

Tabella 2.7.6.1 Condizioni operative dei test di precipitazione condotti sugli eluati di desorbimento mediante aggiunta di NaOH.

Campione	pH_f	V_{NaOH}[a)]	C_{NaOH}[b)]
A	3.70	5.1	1.0192
B	8.25	7.7	1.0192
C	8.97	8.0	1.0192
D	10.3	10.0	1.0192
E	7.43	7.5	1.0192
G	9.12	80.0	0.1021
H	8.52	75.0	0.1021
I	6.59	65.0	0.1021

[a)] V_{NaOH} in cm^3, [b)] c in mol dm^{-3}.

Per la precipitazione sotto forma di carbonati, è stata utilizzata una soluzione acquosa di carbonato di sodio a concentrazione pari a 1.0220 mol dm^{-3}. In tali prove, il pH iniziale della soluzione è stato preliminarmente regolato fino a valori prossimi a 5.0. mediante aggiunta di NaOH 1.0192 mol dm^{-3}; successivamente, aliquote di Na_2CO_3 1.0220 mol dm^{-3} sono state aggiunte sotto agitazione magnetica nelle condizioni riportate in Tabella 2.7.6.2, monitorando l'evoluzione del pH fino al raggiungimento dei valori finali prefissati, compresi tra circa 7.0 e 10.0.

Tabella 2.7.6.2 Condizioni operative dei test di precipitazione condotti sugli eluati di desorbimento mediante aggiunta di Na_2CO_3.

Campione	pH_f	V_{NaOH} [a]	C_{NaOH} [b]	$V_{Na_2CO_3}$ [a]	$C_{Na_2CO_3}$ [b]
A	7.50	5.0	1.0192	0.967	1.0220
B	9.99	5.0	1.0192	2.901	1.0220
C	9.00	5.0	1.0192	1.934	1.0220
D	7.78	0	–	3.868	1.0220
E	9.98	0	–	4.835	1.0220

[a] V in cm^3, [b] c in mol dm^{-3}.

Le sospensioni sono state mantenute sotto agitazione per tempi variabili, fino a 24 h, al fine di consentire il completamento del processo di precipitazione.

Anche in questo caso è stata monitorata la cinetica di formazione delle specie solide mediante prelievo di aliquote liquide pari a 2 cm^3 a tempi prefissati. Tali frazioni sono state immediatamente filtrate,

diluite in HNO_3 al 2% con fattore di diluizione 1:10 e analizzate mediante tecniche ICP, mentre il volume residuo della sospensione è stato destinato al recupero del solido finale. Al termine di ciascun esperimento di precipitazione, le sospensioni sono state sottoposte a filtrazione sottovuoto utilizzando membrane con porosità pari a 0.22 μm. I solidi recuperati sono stati lavati ripetutamente con acqua deionizzata per rimuovere residui di elettroliti e specie solubili non reagite, quindi essiccati in stufa a $t \sim 60$ °C fino a peso costante. Per alcune prove rappresentative, i solidi disidratati sono stati inoltre sottoposti a digestione acida preliminare, dissolvendo circa 15 mg di campione, come riportato in Tabella 2.7.6.3, in 100 cm^3 di soluzione di HNO_3 al 2%, al fine di consentire la determinazione quantitativa del contenuto elementare mediante ICP-OES e ICP-MS.

Tabella 2.7.6.3 Condizioni operative dei test di digestione condotti sui solidi ottenuti a seguito della precipitazione delle terre rare.

Solido	Precipitante	peso (mg)
G	NaOH 0.1M	15.6
D	Na_2CO_3	13.8
E	NaOH 1M	14.7

2.8 Adsorbimento in batch su soluzioni sintetiche e lisciviati da catodi NMC

Alla luce delle elevate prestazioni mostrate precedentemente da BP H_2O nel recupero di cationi metallici quali le terre rare trivalenti e Cd(II) [116], sia in termini di capacità adsorbente sia di stabilità del materiale, l'indagine è stata estesa ai metalli di transizione caratteristici dei catodi NMC, ovvero Ni^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+}, al fine di verificarne il comportamento adsorbente in matrici di crescente complessità chimica. In tale contesto, gli esperimenti di adsorbimento in batch sono stati progettati per valutare in modo sistematico l'efficacia di BP H_2O in condizioni controllate, utilizzando dapprima soluzioni sintetiche monoelemento, successivamente una soluzione sintetica multielemento e infine una soluzione reale ottenuta dalla solubilizzazione di un catodo NMC esausto. Questa progressione sperimentale ha permesso di analizzare l'influenza della competizione ionica e della composizione della matrice sulla capacità e selettività del materiale.

2.8.1 Preparazione del lisciviato reale da catodi NMC esausti

Una massa nota di black mass derivante da catodi NMC a fine vita, caratterizzati da un rapporto molare Ni:Mn:Co = 6:2:2, fornita dal Center for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), è stata utilizzata come materiale

di partenza per la preparazione del lisciviato reale. Il trattamento è stato condotto a partire da un catodo NMC esausto, preliminarmente triturato fino a ottenere una polvere fine e omogenea. Una massa di circa 450 mg di polvere è stata sottoposta a solubilizzazione in ambiente fortemente ossidante e acido, utilizzando 10 cm^3 di acido nitrico concentrato ($HNO_3 \geq 65\%$, ~ 15 mol dm^{-3}) e 9 cm^3 di perossido di idrogeno (H_2O_2 3%, ~ 0.89 mol dm^{-3}), operando a caldo all'interno di un flacone in vetro da 50 cm^3. La sospensione ottenuta è stata successivamente diluita con acqua deionizzata decarbonatata fino a un volume complessivo di 30 cm^3, così da raggiungere concentrazioni finali pari a circa 5 mol dm^{-3} per HNO_3 e 0.25 mol dm^{-3} per H_2O_2. Per favorire la completa solubilizzazione dei metalli, la sospensione è stata sottoposta a cicli alternati di trattamento in bagno a ultrasuoni (t ~ 40 °C) e agitazione magnetica, seguiti da un'ulteriore fase di agitazione continua per 24 h. Poiché al termine del trattamento persisteva una frazione insolubile, la sospensione è stata sottoposta a separazione solido–liquido mediante centrifugazione a 6000 rpm per 1 h, seguita da filtrazione su carta con porosità nominale di 45 µm. La soluzione chiarificata è stata quindi trasferita in un becher da 1 dm^3 e ulteriormente diluita con acqua deionizzata decarbonatata. Il pH è stato successivamente regolato mediante aggiunta controllata di NaOH fino a un valore prossimo a 5.0, al fine di ottenere una matrice compatibile con le successive prove di adsorbimento ed evitare fenomeni di idrolisi o precipitazione dei cationi metallici. La soluzione così ottenuta, definita soluzione madre, è stata infine trasferita in un matraccio tarato da 500 cm^3 e portata a volume con acqua deionizzata decarbonatata. Le concentrazioni finali di Ni, Mn, Co e Li in soluzione sono state determinate mediante spettrometria ad emissione ottica con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES).

2.8.2 Preparazione delle soluzioni sintetiche mono- e multielemento

Le soluzioni sintetiche monoelemento di Ni^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+} sono state preparate per dissoluzione dei rispettivi sali in acqua deionizzata, ottenendo concentrazioni iniziali confrontabili con quelle tipicamente riscontrabili nei lisciviati derivanti dal trattamento idrometallurgico dei catodi NMC.

La soluzione sintetica multielemento è stata formulata riproducendo i rapporti di concentrazione tra Ni^{2+}, Mn^{2+} e Co^{2+} della soluzione reale, coerentemente con la composizione del catodo NMC 6:2:2.

Le concentrazioni di Ni(II), Mn(II), Co(II) e Li(I) sono le seguenti:

- 454 mg dm^{-3} in Ni^{2+};
- 117 mg dm^{-3} in Mn^{2+};
- 205 mg dm^{-3} in Co^{2+};
- 118 mg dm^{-3} in Li^{+}.

Le concentrazioni effettive dei metalli in soluzione sono state verificate mediante analisi ICP-OES prima dell'utilizzo nei test di adsorbimento.

2.8.3 Protocollo sperimentale degli esperimenti di adsorbimento in batch

Per ciascun livello sperimentale, una massa nota di biosorbente, pari a circa 20 mg, è stata posta in contatto con un volume definito di soluzione acquosa contenente i cationi metallici di interesse. Nel caso delle soluzioni sintetiche monocomponente, il volume di soluzione è stato fissato a 0.10 dm^3, mentre per le soluzioni multicomponente, sia sintetiche sia reali, il volume è stato pari a 0.030 dm^3, mantenendo in ciascun set sperimentale un rapporto solido/liquido costante. Le concentrazioni iniziali dei metalli sono state selezionate in modo da riprodurre quelle della soluzione madre ottenuta dalla solubilizzazione del catodo NMC e successivamente modulate mediante diluizioni successive, così da esplorare un ampio intervallo di concentrazione utile alla costruzione delle isoterme di adsorbimento. Le sospensioni sono state mantenute in agitazione continua a temperatura controllata (25 ± 1 °C) per un tempo di contatto pari a 24 h, ritenuto sufficiente per il raggiungimento dell'equilibrio sulla base di prove preliminari. Al termine del contatto, le sospensioni sono state separate mediante filtrazione su membrana da 0.45 μm per la rimozione della fase solida. Aliquote della fase liquida sono state quindi opportunamente diluite in HNO_3 al 2% (v/v) e analizzate mediante ICP-OES per la determinazione delle concentrazioni residue di Li, Ni, Co e Mn in soluzione.

I dati sperimentali ottenuti dai diversi livelli di esperimento sono stati successivamente elaborati mediante i modelli matematici descritti nella Sezione 2.10.5, al fine di interpretare il comportamento di adsorbimento dei singoli cationi metallici e gli effetti competitivi nelle soluzioni multicomponente.

2.9 Valutazione ambientale ed economica della preparazione del biosorbente (LCI, LCA e TEA)

La sostenibilità del processo di preparazione del pastazzo di bergamotto è stata valutata mediante un approccio integrato che combina Life Cycle Inventory (LCI), Life Cycle Assessment (LCA) e Techno-Economic Analysis (TEA). Le tre componenti dell'analisi sono state sviluppate in modo coerente e complementare, con l'obiettivo di quantificare i flussi di materia ed energia, i potenziali impatti ambientali e i costi di produzione associati esclusivamente alla fase di preparazione del biosorbente, escludendo deliberatamente le fasi di utilizzo e di fine vita del materiale. In tutte le valutazioni è stata adottata un'unica unità funzionale, definita come 1 kg di biosorbente secco ottenuto da pastazzo di bergamotto. I confini di sistema sono stati definiti secondo un approccio *cradle-to-gate*, che considera esclusivamente le fasi iniziali del ciclo di vita del materiale, dalla disponibilità

della biomassa grezza fino all'ottenimento del biosorbente finale essiccato. In questo approccio sono incluse tutte le operazioni di pretrattamento necessarie alla preparazione del materiale, mentre sono deliberatamente escluse le fasi successive di utilizzo del biosorbente, rigenerazione, trasporto e fine vita. Tale scelta consente di isolare il contributo ambientale ed economico associato alla sola fase di produzione del materiale, in coerenza con l'obiettivo dello studio e con l'unità funzionale adottata. Questa impostazione consente di garantire la piena coerenza e confrontabilità tra valutazione ambientale ed economica. Il Life Cycle Inventory costituisce la base comune per lo sviluppo sia della valutazione ambientale sia dell'analisi economica [117]. Il LCI è stato costruito a partire dai consumi sperimentali misurati durante la preparazione del biosorbente e comprende i flussi di ingresso relativi all'energia elettrica, all'acqua deionizzata e ai reagenti chimici impiegati nelle diverse operazioni unitarie. Il flusso in uscita considerato è esclusivamente rappresentato dal biosorbente secco prodotto, in accordo con l'unità funzionale adottata. Al fine di rendere espliciti e tracciabili i flussi inclusi nell'inventario, la Tabella 2.9.1 riporta l'elenco completo dei contributi di materia ed energia considerati nel calcolo del LCI, successivamente utilizzato sia per l'LCA sia per la TEA.

Tabella 2.9.1. Life Cycle Inventory (LCI) della produzione a scala laboratoriale di BP H_2O

Flussi di materia ed energia
Input di materia
Pastazzo di bergamotto H_2O
Acqua deionizzata
Acido nitrico (0.1 mol dm^{-3})
Input energetici
Energia elettrica per essiccazione
Energia elettrica per macinazione
Energia elettrica per centrifugazione
Output di materia
Biosorbente BP H_2O secco

Al fine di valutare l'influenza di diverse ipotesi operative sul bilancio ambientale ed economico del processo, l'analisi è stata articolata considerando più configurazioni di processo, tutte derivate da un medesimo inventario di riferimento. In questo contesto, lo scenario B1 rappresenta il caso di laboratorio, corrispondente alle condizioni sperimentali effettivamente adottate per la preparazione del biosorbente e utilizzate per la costruzione del Life Cycle Inventory di base. A partire da tale inventario sono stati definiti tre scenari alternativi modellati (S1, S2 e S3), mantenendo invariati unità

funzionale, confini di sistema e struttura del modello di inventario, e variando esclusivamente specifici parametri di input. Lo scenario S1 descrive una configurazione ipotizzata in cui i consumi energetici associati alle fasi di essiccazione sono ricalcolati assumendo una maggiore efficienza del processo, senza modificare le altre operazioni unitarie né i flussi di materia considerati. Lo scenario S2 introduce l'ipotesi di rigenerazione e riutilizzo del biosorbente BP H_2O su quattro cicli consecutivi di adsorbimento–desorbimento; in questo caso, l'inventario include esplicitamente anche il consumo dell'acido nitrico impiegato nella fase di desorbimento, mentre i flussi di materia ed energia sono allocati sul numero equivalente di cicli di utilizzo del materiale. Lo scenario S3 combina congiuntamente le ipotesi adottate negli scenari S1 e S2, applicando sia l'ottimizzazione energetica delle fasi di essiccazione sia il riutilizzo del biosorbente su più cicli. La valutazione ambientale è stata condotta mediante metodologia Life Cycle Assessment applicando il metodo EF 3.0, con particolare attenzione alle categorie di impatto Global Warming Potential e Cumulative Energy Demand, ritenute rappresentative per l'analisi di processi di trattamento di biomasse a scala laboratoriale [118]. In parallelo, è stata condotta una Techno-Economic Analysis preliminare, sviluppata a partire dal medesimo Life Cycle Inventory e adottando la stessa unità funzionale e gli stessi confini di sistema [119]. La TEA è stata limitata alle sole fasi di preparazione del materiale e ha incluso esclusivamente i costi diretti associati ai consumi di elettricità, acqua e reagenti chimici, compreso l'agente acido impiegato nella rigenerazione del biosorbente negli scenari che prevedono il riutilizzo. L'adozione del medesimo inventario per LCA e TEA consente una valutazione coerente e confrontabile delle prestazioni ambientali ed economiche del processo.

2.10 Modelli matematici

2.10.1 Determinazione delle costanti di equilibrio acido-base e metallo-legante da dati potenziometrici

L'elaborazione quantitativa delle curve volume di titolante (cm^3) –potenziale (mV) ottenute dalle titolazioni acido–base e da quelle condotte in presenza di Ln^{3+} è stata effettuata mediante il software BSTAC4, un programma di calcolo basato sull'applicazione del metodo dei minimi quadrati non lineari. Il software consente il raffinamento simultaneo delle concentrazioni all'equilibrio e dei potenziali teorici associati a ciascun punto sperimentale, permettendo la determinazione delle costanti di equilibrio a partire da titolazioni eseguite a differenti forze ioniche [120]. Il criterio di ottimizzazione adottato si basa sulla minimizzazione della funzione obiettivo U_E, definita come la somma pesata dei quadrati degli scarti tra i potenziali sperimentali e quelli calcolati come riportato nell'equazione (2.2):

$$U_E = \sum_i w_i (E_i^{\text{exp}} - E_i^{\text{calc}})^2 \qquad \text{Eq.(2.2)}$$

dove E_i^{exp}ed E_i^{calc}rappresentano rispettivamente il potenziale misurato sperimentalmente e quello calcolato al punto i-esimo della titolazione, mentre w_iè il peso statistico associato al residuo del punto i. Il peso w_iè definito come l'inverso della varianza complessiva associata al punto sperimentale ed è espresso dall'equazione (2.3):

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad \text{con} \quad \sigma_i^2 = \sigma_E^2 + (\frac{\partial E_i}{\partial V_i})^2 \sigma_V^2 \qquad \text{Eq.(2.3)}$$

dove σ_E rappresenta l'incertezza associata alla misura del potenziale, σ_V l'incertezza sulla misura del volume e $\partial E_i / \partial V_i$ la derivata del potenziale rispetto al volume di titolante. Quando necessario, per ridurre l'influenza dei punti caratterizzati da residui elevati, è stato applicato un secondo ciclo di raffinamento utilizzando pesi inversamente proporzionali al residuo assoluto, attenuati mediante un coefficiente empirico di smorzamento.

In una prima fase del trattamento numerico, il modello ha considerato esclusivamente gli equilibri acido-base, al fine di determinare le costanti di protonazione dei gruppi funzionali superficiali delle biomasse investigate. In questa fase, le titolazioni sono state elaborate in assenza di cationi metallici e il raffinamento ha permesso di ottenere, per ciascun sistema, la costante apparente di protonazione $log\ K_H$ e la concentrazione equivalente dei siti protonabili presenti in soluzione.

Il modello di protonazione adottato è descritto dall'equilibrio (2.4):

$$\mathrm{H^+} + \overline{\mathrm{POM}}^- \rightleftharpoons \overline{\mathrm{HPOM}} \qquad K_H \qquad \text{Eq.(2.4)}$$

La concentrazione equivalente dei siti acido-base, ottenuta direttamente dal raffinamento dei dati potenziometrici, rappresenta una grandezza riferita alla fase liquida ed è espressa in termini di mmol di equivalenti per unità di volume di soluzione. Al fine di confrontare i materiali su base massica, tale concentrazione è stata successivamente convertita nella corrispondente densità di siti riferita alla quantità di biomassa impiegata nella titolazione. Questa conversione non deriva da un equilibrio chimico, ma da una semplice relazione di bilancio tra quantità di materia, volume di soluzione e massa di solido, come riportato nell'equazione (2.5):

$$\text{Densità dei siti} = \frac{c_{\text{eq}}\ (\text{mmol dm}^{-3})\ V_{\text{tot}}\ (\text{dm}^3)}{m_{\text{biosorbente}}\ (\text{g})} \qquad \text{Eq.(2.5)}$$

dove c_{eq} è la concentrazione di equivalenti acido–base raffinata da BSTAC4, V_{tot} è il volume totale della soluzione titolata e $m_{\text{biosorbente}}$ è la massa di biomassa utilizzata nell'esperimento.

2.10.2 Modelli di capacità di adsorbimento

La capacità di adsorbimento del biosorbente è stata determinata a partire dalla variazione di concentrazione del soluto in soluzione, assumendo che tale diminuzione sia imputabile al trasferimento del metallo dalla fase liquida alla fase solida.

In accordo con questa definizione, la capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e e al tempo t, q_t, sono espresse dalle equazioni (2.6) e (2.7):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \qquad \text{Eq.(2.6)}$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \qquad \text{Eq.(2.7)}$$

In entrambe le espressioni V è il volume della soluzione, m la massa di biosorbente, C_0 la concentrazione iniziale del metallo in soluzione, mentre C_e e C_t sono rispettivamente la concentrazione all'equilibrio e al tempo t.

Dal punto di vista matematico, tali relazioni non costituiscono un modello empirico, ma rappresentano il legame quantitativo che consente di ricavare la capacità di adsorbimento del solido (mmol g^{-1}) a partire dalle concentrazioni in soluzione determinate sperimentalmente. Tutti i modelli cinetici e di isoterma che seguono lavorano infatti su q_t e q_e, che sono definiti proprio dalle equazioni (2.6) e (2.7) [121].

2.10.3 Modelli cinetici in batch

L'andamento temporale dell'adsorbimento è stato analizzato mediante modelli cinetici comunemente impiegati in letteratura, utilizzati come strumenti descrittivi per rappresentare l'evoluzione della quantità adsorbita nel tempo e per ottenere parametri cinetici utili al confronto tra sistemi, senza attribuire a tali modelli un significato meccanicistico diretto. Il modello cinetico pseudo-primo ordine (PFO, Eq.(2.8)) descrive il processo assumendo che la velocità di adsorbimento sia proporzionale alla differenza tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio (q_e) e la capacità di adsorbimento istantanea (q_t).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{Eq.(2.8)}$$

La forma integrata del modello mostra un avvicinamento esponenziale della capacità di adsorbimento al valore di equilibrio q_e, governato dalla costante cinetica k_1(min^{-1}). Dal punto di vista fisico, il modello pseudo-primo ordine è spesso associato a processi in cui la velocità complessiva è controllata dalla diffusione nel film esterno o da una cinetica di adsorbimento relativamente semplice, nella quale i siti attivi sono assunti equivalenti e il processo può essere descritto mediante un singolo tempo

caratteristico. In questo contesto, il parametro k_1 rappresenta il descrittore cinetico fondamentale e quantifica la rapidità con cui la capacità di adsorbimento istantanea q_t tende al valore di equilibrio q_e [122].

Il modello cinetico pseudo-secondo ordine (PSO, Eq. 2.9) assume che la velocità di adsorbimento sia proporzionale al quadrato della differenza tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio e quella istantanea.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \qquad \text{Eq.(2.9)}$$

La costante cinetica k_2 presenta dimensioni pari a g mmol^{-1} min^{-1}. Il modello pseudo-secondo ordine è spesso interpretato come indicativo di un contributo rilevante di processi di natura chimica all'adsorbimento, quali la formazione di legami più forti tra soluto e superficie, fenomeni di scambio ionico o processi di complessazione superficiale. Dall'adattamento non lineare dei dati sperimentali si ottengono simultaneamente i valori di q_e e k_2. In pratica, il valore di q_e ricavato dal modello pseudo-secondo ordine rappresenta una stima parametrica della capacità di adsorbimento all'equilibrio, definita nell'ambito dell'adattamento matematico dei dati [123].

Il modello cinetico pseudo-n-ordine (PGO, Eq. 2.10) rappresenta una generalizzazione dei modelli pseudo-primo e pseudo-secondo ordine, introducendo un ordine cinetico non necessariamente intero. In questo approccio, la velocità di adsorbimento è espressa come funzione di una potenza frazionaria della differenza tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio e quella istantanea, consentendo una maggiore flessibilità nella descrizione dell'andamento cinetico del processo.

$$q_t = q_e[q_e^{1-n} + (n-1)k_n t]^{\frac{1}{1-n}} \qquad (n \neq 1) \qquad \text{Eq.(2.10)}$$

In questo modello, n rappresenta l'ordine cinetico apparente del processo, non necessariamente intero, mentre k_n è la corrispondente costante cinetica. Per $n \to 1$ il modello si riduce al caso pseudo-primo ordine, mentre per $n \to 2$ tende al modello pseudo-secondo ordine. Il modello pseudo-n-ordine risulta particolarmente utile quando i dati sperimentali mostrano un comportamento intermedio tra primo e secondo ordine o evidenziano una marcata eterogeneità cinetica [124]. In tal senso, il parametro n può essere interpretato come un indicatore quantitativo dello scostamento del sistema dai casi ideali descritti dai modelli PFO e PSO.

Il modello bi-esponenziale (DEM, Eq.(2.11)) introduce esplicitamente la presenza di due contributi cinetici distinti, associati a differenti velocità caratteristiche del processo di adsorbimento. In tale approccio, l'andamento temporale della capacità di adsorbimento è descritto come la sovrapposizione di due termini esponenziali, ciascuno dei quali rappresenta una fase cinetica con un proprio tempo caratteristico.

$$q_t = q_e[1 - \alpha e^{-k_{p1}t} - (1-\alpha)e^{-k_{p2}t}] \quad \text{Eq.(2.11)}$$

I parametri k_{p1}e k_{p2} rappresentano le costanti cinetiche associate, rispettivamente, a una fase rapida e a una fase lenta del processo di adsorbimento, mentre il parametro α $(0 < \alpha \leq 1)$ quantifica il contributo relativo della fase rapida al processo complessivo. Il modello bi-esponenziale risulta particolarmente appropriato quando l'andamento cinetico sperimentale evidenzia un incremento iniziale molto rapido della capacità di adsorbimento, seguito da un più lento avvicinamento all'equilibrio. Dal punto di vista fisico, i due contributi possono essere ricondotti, in modo qualitativo, a una prima occupazione di siti facilmente accessibili sulla superficie esterna del materiale e ad un successivo contributo più lento, attribuibile a processi diffusivi in pori interni o in domini meno accessibili [123]. Nel caso dei test cinetici condotti in batch su soluzioni sintetiche simulanti le acque acide di miniera, i risultati sperimentali sono stati espressi come percentuale di estrazione del metallo in funzione del tempo, calcolata a partire dalle concentrazioni misurate in soluzione secondo l'equazione (2.12):

$$\%\ \text{estrazione}(t) = 100 \cdot \frac{C_0\, V_0 - C_t\, V_t}{C_0\, V_0} \quad \text{Eq.(2.12)}$$

dove C_0e C_t rappresentano rispettivamente la concentrazione iniziale del metallo e quella misurata al tempo t, mentre V_0e V_t indicano i corrispondenti volumi di soluzione.

2.10.4 Modello di Boyd e meccanismo di trasferimento di massa

Per approfondire quale stadio del trasferimento di massa controlli globalmente la cinetica del processo di adsorbimento, i dati sperimentali sono stati ulteriormente analizzati mediante il modello di Boyd. A differenza dei modelli cinetici precedentemente discussi, adottati principalmente come strumenti descrittivi dell'andamento temporale dell'adsorbimento, il modello di Boyd consente di discriminare tra un controllo cinetico associato alla diffusione nel film esterno e un controllo governato dalla diffusione intraparticellare. La prima fase dell'analisi consiste nel calcolo della frazione di equilibrio raggiunta al tempo t, espressa come rapporto tra la capacità di adsorbimento istantanea q_t e quella all'equilibrio q_e (Eq.(2.13)), parametro necessario per la successiva linearizzazione dell'equazione di Boyd e per l'interpretazione del regime diffusivo dominante.

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Eq.(2.13)}$$

A partire dalla frazione di equilibrio F, è possibile ricavare la funzione di Boyd B_t che dipende dal tempo ed è direttamente collegata, nel modello originale, alla soluzione del problema diffusivo per

una particella sferica. In funzione del valore di F, la funzione B_t può essere espressa mediante due forme approssimate (Eq.(2.14-2.15)).

Per $F \leq 0.85$ si utilizza la seguente espressione:

$$B_t = (\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F}{3}})^2 \qquad \text{Eq.(2.14)}$$

mentre per $F > 0.85$ si impiega la forma logaritmica:

$$B_t = \ln(\frac{\pi^2}{6}) - \ln(1 - F) \qquad \text{Eq.(2.15)}$$

Una volta calcolati i valori della funzione B_t, questi vengono rappresentati in funzione del tempo t. Qualora la retta di regressione ottenuta risulti passante, entro l'incertezza sperimentale, per l'origine degli assi, il processo risulta compatibile con un controllo cinetico dominato dalla diffusione intraparticellare, ossia dalla migrazione del soluto all'interno delle particelle di biosorbente. Al contrario, la presenza di un'intercetta positiva indica che il trasferimento di massa attraverso il film liquido esterno alle particelle fornisce una resistenza significativa al processo complessivo, tale da costituire lo stadio limitante della cinetica osservata. In questo senso, il modello di Boyd consente di tradurre l'andamento temporale di q_t in un criterio formale per l'identificazione del regime di trasporto prevalente [125].

2.10.5 Isoterme di adsorbimento: Freundlich e Langmuir

Per descrivere il comportamento di equilibrio del sistema solido-liquido e analizzare la distribuzione del soluto tra fase acquosa e biosorbente, i dati sperimentali di equilibrio sono stati interpretati mediante modelli di isoterma ampiamente utilizzati in letteratura. Tali modelli consentono di rappresentare in forma matematica la relazione tra la concentrazione del soluto in soluzione all'equilibrio e la quantità adsorbita dal solido, fornendo parametri utili per il confronto tra materiali e per l'interpretazione delle interazioni soluto-superficie. In questo studio, i dati di equilibrio sono stati descritti mediante tre modelli di isoterma, selezionati per la loro diversa capacità di rappresentare sistemi caratterizzati da superfici eterogenee, siti energeticamente non equivalenti e differenti meccanismi di adsorbimento. L'isoterma di Freundlich è espressa come riportato nell'equazione (2.16):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{Eq.(2.16)}$$

Nel modello di Freundlich, il parametro K_F è misurato in (mmol g^{-1}) (dm^3 $mmol^{-1}$)$^{1/n}$, è associato alla capacità complessiva del sistema di trattenere il soluto e riflette l'intensità media dell'interazione tra soluto e superficie del biosorbente. Il parametro $1/n$ fornisce un'indicazione della non uniformità

delle interazioni tra il soluto e i diversi siti di adsorbimento presenti sulla superficie del biosorbente, assumendo valori differenti da 1 quando tali siti mostrano affinità diverse nei confronti del soluto. Poiché l'isoterma di Freundlich non introduce un limite massimo di saturazione, essa risulta particolarmente adatta alla descrizione di sistemi eterogenei in condizioni in cui l'occupazione dei siti di adsorbimento è ancora parziale, ossia a concentrazioni relativamente basse del soluto in soluzione [126]. L'isoterma di Langmuir, al contrario, si basa su un insieme di ipotesi semplificative che descrivono l'adsorbimento come un processo che avviene su siti di adsorbimento equivalenti e indipendenti, ciascuno dei quali può ospitare una sola specie adsorbita. Il modello assume quindi la formazione di un monostrato sulla superficie del solido e l'assenza di interazioni laterali tra le specie adsorbite. L'isoterma di Langmuir è descritta dall' equazione (2.17).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \text{Eq.(2.17)}$$

In questo modello, il parametro q_m rappresenta la capacità massima di adsorbimento del biosorbente ed è espresso come quantità di soluto adsorbita per unità di massa di solido (mmol g^{-1}), in accordo con l'ipotesi di occupazione completa dei siti disponibili sulla superficie e di formazione di un monostrato. Il parametro K_L , misurato in dm^3 $mmol^{-1}$, è invece la costante di Langmuir, ed è legato all'affinità complessiva tra soluto e biosorbente, riflettendo la tendenza del sistema a favorire l'adsorbimento alle basse concentrazioni in soluzione. In questo contesto, l'isoterma di Langmuir risulta particolarmente utile per quantificare la capacità massima teorica di adsorbimento del materiale nei confronti di ciascun metallo e per confrontare l'intensità relativa delle interazioni soluto-superficie attraverso il valore di K_L [127].

2.10.6 Valutazione della qualità del fitting

La qualità dell'adattamento dei modelli ai dati sperimentali è stata valutata mediante indicatori statistici comunemente utilizzati nell'analisi dei modelli di adsorbimento, al fine di confrontare in modo quantitativo le prestazioni dei diversi modelli cinetici e di isoterma. In particolare, sono stati considerati il coefficiente di determinazione (R^2), il coefficiente di determinazione corretto (adjusted R^2) e l'errore quadratico medio (Root Mean Square Error, RMSE).

Il coefficiente di determinazione R^2 è definito come nell'equazione (2.18):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(q_{e,i} - \hat{q}_{e,i})^2}{\sum_{i=1}^{N}(q_{e,i} - \bar{q}_e)^2} \qquad \text{Eq.(2.18)}$$

dove $q_{e,i}$ rappresenta il valore sperimentale della capacità di adsorbimento, $\hat{q}_{e,i}$ il valore calcolato dal modello e $\bar{q}_e$ il valore medio della capacità di adsorbimento. Il parametro R^2 fornisce una misura

della frazione di variabilità dei dati sperimentali spiegata dal modello, assumendo valori compresi tra 0 e 1. Poiché R^2 tende ad aumentare all'aumentare del numero di parametri del modello, è stato considerato anche il coefficiente di determinazione corretto (adjusted R^2), definito come nell'equazione (2.19):

$$\text{adj. } R^2 = 1 - (1 - R^2)\frac{N-1}{N-k-1} \qquad \text{Eq.(2.19)}$$

dove N è il numero di punti sperimentali e k il numero di variabili indipendenti del modello. Questo parametro consente di confrontare modelli caratterizzati da diverso grado di complessità, penalizzando l'introduzione di parametri aggiuntivi che non comportino un effettivo miglioramento della descrizione dei dati.

L'errore quadratico medio (RMSE) è invece definito come nell' equazione (2.20):

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(q_{e,i} - \hat{q}_{e,i})^2} \qquad \text{Eq.(2.20)}$$

ed esprime la deviazione media tra i valori sperimentali e quelli calcolati dal modello. A differenza di R^2, l'errore quadratico medio è espresso nelle stesse unità della capacità di adsorbimento mmol g^{-1} e fornisce quindi una misura diretta dell'errore associato al fitting. Tale errore fornisce una misura quantitativa della deviazione media tra i valori sperimentali e quelli calcolati dal modello. Gli indicatori statistici sono stati utilizzati esclusivamente come criteri di supporto per il confronto tra modelli; la valutazione complessiva della loro adeguatezza è discussa nel Capitolo 3.

2.10.7 Desorbimento e recupero del metallo

Al fine di valutare la rigenerabilità del biosorbente e quantificare l'effettivo recupero del metallo dopo la fase di adsorbimento, è stata definita la capacità di desorbimento q_{des}. Tale grandezza rappresenta la quantità di metallo rilasciata dal biosorbente durante il trattamento di eluizione, normalizzata rispetto alla massa di materiale impiegata, ed è espressa dall'equazione (2.21):

$$q_{\text{des}} = \frac{V_{\text{des}}\, C_{\text{des}}}{m} \qquad \text{Eq.(2.21)}$$

dove V_{des} è il volume della soluzione di eluente raccolta, C_{des} la concentrazione del metallo nella fase desorbita e m la massa di biosorbente. La capacità di desorbimento q_{des}, espressa in mmol g^{-1}, è formalmente analoga alla capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e, ma riferita alla fase di rilascio del metallo dalla superficie del biosorbente piuttosto che alla fase di ritenzione.

L'efficienza di recupero del metallo è stata quindi espressa come rapporto percentuale tra la quantità desorbita e quella precedentemente adsorbita, secondo l'equazione (2.22):

$$R(\%) = \frac{q_{\text{des}}}{q_e} \times 100 \qquad \text{Eq.(2.22)}$$

Valori di $R(\%)$ prossimi al 100% indicano che il metallo adsorbito viene rilasciato quasi completamente durante la fase di desorbimento, suggerendo una buona rigenerabilità del biosorbente e la possibilità di riutilizzarlo in cicli successivi. Al contrario, una riduzione progressiva di $R(\%)$ nei cicli di adsorbimento-desorbimento indica che una parte del metallo non viene più rilasciata, segnalando una perdita di efficienza del materiale, dovuta ad esempio all'occupazione irreversibile di alcuni siti di adsorbimento o a cambiamenti indotti nel materiale dal trattamento di rigenerazione.

2.10.8 Modelli termodinamici e trattamento delle misure calorimetriche

Per la quantificazione dei parametri termodinamici associati all'adsorbimento dei lantanidi, sono state considerate le relazioni fondamentali che legano la variazione di entalpia, l'energia libera di Gibbs e l'entropia alla costante di equilibrio del processo. La variazione di entalpia molare di adsorbimento è stata determinata mediante calorimetria isoterma, correggendo il calore totale misurato durante la titolazione per il contributo dovuto al solo processo di diluizione dell'elettrolita, utilizzando l'equazione (2.23):

$$\Delta_{\text{sor}}H = \frac{q_{i,\text{sor}} - q_{\text{dil}}}{n_i} \qquad \text{Eq.(2.23)}$$

dove $q_{i,\text{sor}}$ rappresenta il calore totale misurato in corrispondenza della i-esima iniezione, q_{dil} è il calore misurato nella titolazione di controllo in assenza di biosorbente e n_i è il numero di moli adsorbite, calcolato sulla base dell'equilibrio raggiunto per la medesima iniezione [128, 129]. Poiché le misure di calorimetria isoterma sono effettuate a pressione costante e in condizioni prossime all'adiabaticità, il calore scambiato durante ciascuna iniezione, una volta corretto per il contributo di diluizione, è direttamente interpretabile come variazione di entalpia del processo di adsorbimento.

L'energia libera standard di adsorbimento è stata ricavata a partire dalla costante di equilibrio mediante l'equazione (2.24):

$$\Delta_{\text{sor}}G° = -RT\ln K_C = -RT\ln (55.5 \times 1000 \times AM \times K_L) \qquad \text{Eq.(2.24)}$$

dove K_C è una costante di equilibrio adimensionale, ottenuta a partire dalla costante di Langmuir K_L ($dm^3\ mol^{-1}$), R ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) è la costante universale dei gas e il fattore 55.5×1000 consente di rendere adimensionale la costante tenendo conto della concentrazione dell'acqua, AM rappresenta la massa atomica del metallo [105].

Infine, la variazione di entropia standard associata al processo di adsorbimento è stata calcolata a partire dalla relazione termodinamica fondamentale che lega energia libera, entalpia ed entropia, come riportato nell'equazione (2.25):

$$\Delta_{\mathrm{sor}}S^{\circ} = \frac{\Delta_{\mathrm{sor}}H - \Delta_{\mathrm{sor}}G^{\circ}}{T} \qquad \text{Eq.(2.25)}$$

L'approccio adottato consente di distinguere in modo rigoroso i contributi entalpici ed entropici al processo di adsorbimento. Il principale valore aggiunto del metodo risiede nella determinazione diretta della variazione di entalpia mediante calorimetria isoterma, che consente di misurare il calore associato al processo reale di interazione tra i cationi delle terre rare e i siti attivi del biosorbente alle condizioni operative dell'esperimento. Questo aspetto rappresenta un elemento di differenziazione sostanziale rispetto agli approcci basati sull'equazione di van't Hoff, nei quali la variazione di entalpia è ottenuta in modo indiretto a partire da costanti di equilibrio.

L'energia libera di adsorbimento, anche nel presente studio, è ricavata in maniera indiretta dalla costante di equilibrio e assume il ruolo di parametro termodinamico di riferimento, utile a valutare la direzione spontanea del processo ma non direttamente misurabile. La combinazione tra una determinazione sperimentale diretta della variazione di entalpia e una valutazione indiretta dell'energia libera consente di ottenere una descrizione energetica più completa del processo di adsorbimento. I parametri così determinati forniscono informazioni complementari rispetto ai modelli cinetici e di equilibrio, permettendo di interpretare l'affinità intrinseca del biosorbente nei confronti dei lantanidi su base energetica.

2.10.9 Descrizione matematica dell'adsorbimento dinamico in colonna

Nei test di adsorbimento dinamico in colonna, la descrizione quantitativa del comportamento del biosorbente BP è stata condotta mediante l'analisi delle curve di breakthrough e di desorbimento, rappresentando la concentrazione del metallo all'uscita della colonna in funzione del pore volume, PV, utilizzati come variabile indipendente al posto tempo. Tale rappresentazione, consente di visualizzare in modo immediato l'evoluzione del processo dinamico e di chiarire il significato fisico del rapporto di concentrazione normalizzata C/C_0, che assume valori prossimi allo zero nella fase di ritenzione quantitativa e tende all'unità al raggiungimento della saturazione del letto.

Il pore volume è definito come il rapporto tra il volume cumulativo di soluzione alimentata alla colonna, V, e il volume di vuoto del letto adsorbente, V_{poro}, secondo l'equazione (2.26):

$$\mathrm{PV} = \frac{V}{V_{\mathrm{poro}}} \qquad \text{Eq.(2.26)}$$

Durante la fase di adsorbimento, l'andamento dinamico del processo è descritto mediante la concentrazione normalizzata del metallo all'uscita della colonna, espressa come rapporto tra la concentrazione misurata in uscita, C, e la concentrazione in ingresso, C_0, come indicato nell'equazione (2.27):

$$\frac{C}{C_0} \leq 1 \qquad \text{Eq.(2.27)}$$

La rappresentazione di C/C_0 in funzione dei volumi di poro consente di individuare la regione di ritenzione quantitativa, la zona di breakthrough e la progressiva saturazione del letto adsorbente, come mostrato schematicamente nella Figura 2.10.9.1.

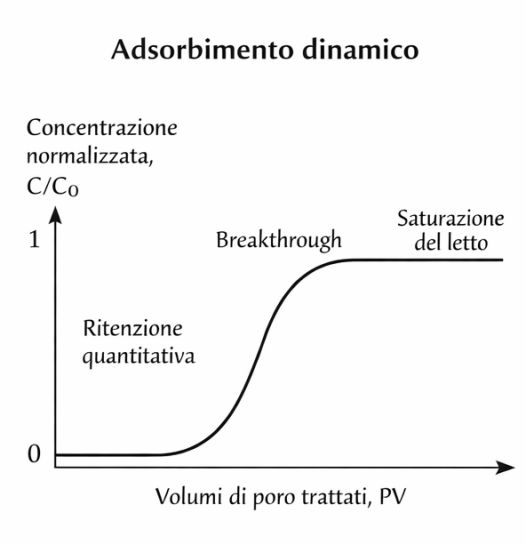


Figura 2.10.9.1 Curva di adsorbimento dinamico (curva di breakthrough) ottenuta in un sistema a letto fisso.

La massa totale di metallo adsorbita in condizioni dinamiche è stata calcolata integrando l'area compresa tra la curva ideale di completa ritenzione ($C/C_0 = 1$) e la curva di breakthrough sperimentale lungo il volume di soluzione trattato. Tale quantità è espressa dall'equazione (2.28):

$$m_{\text{ads}} = C_0 \int_0^{V_{\text{ads}}} (1 - \frac{C}{C_0})\ \text{d}V \qquad \text{Eq.(2.28)}$$

dove V_{ads} rappresenta il volume totale di soluzione alimentata fino al breakthrough o alla saturazione del letto. Normalizzando la massa di metallo adsorbita rispetto alla massa di biosorbente impiegata, m_{BP}, si ottiene la capacità di adsorbimento dinamico q_{din}, definita dall'equazione (2.29):

$$q_{\text{din}} = \frac{m_{\text{ads}}}{m_{\text{BP}}} = \frac{C_0}{m_{\text{BP}}} \int_0^{V_{\text{ads}}} (1 - \frac{C}{C_0})\ \text{d}V \qquad \text{Eq.(2.29)}$$

Al termine della fase di adsorbimento, la colonna è stata sottoposta a desorbimento mediante l'utilizzo di una soluzione eluente acida. In questa fase, la concentrazione del metallo nell'eluato, C_{d}, è stata monitorata in funzione dei volumi di poro di eluente trattati, generando una curva di rilascio caratterizzata da un massimo di concentrazione seguito da una progressiva diminuzione fino al completo svuotamento del letto adsorbente come riportato in Figura 2.10.9.2.

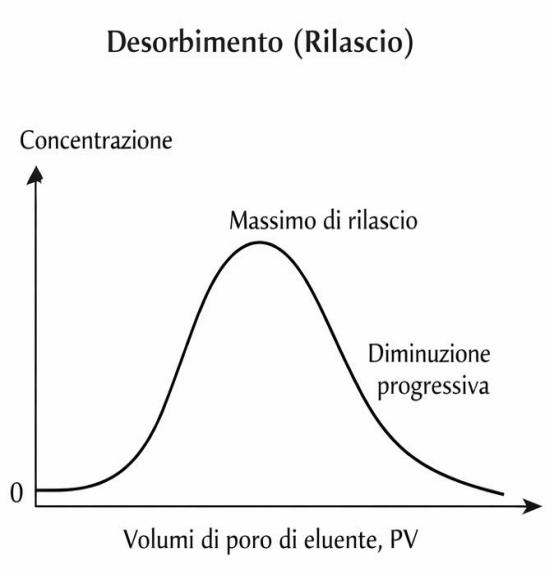


Figura 2.10.9.2. Curva di desorbimento (rilascio del metallo) in un sistema dinamico a letto fisso.

La massa totale di metallo desorbita è stata determinata integrando la concentrazione dell'eluato lungo il volume complessivo di soluzione eluente utilizzato, secondo l'equazione (2.30):

$$m_{\mathrm{des}} = \int_0^{V_{\mathrm{d}}} C_{\mathrm{d}}\,\mathrm{d}V \qquad \text{Eq.(2.30)}$$

dove V_{d} è il volume totale di eluente impiegato nella fase di rigenerazione.
L'efficienza del processo di recupero del metallo è stata espressa mediante la percentuale di recupero, calcolata come rapporto tra la massa desorbita e la massa precedentemente adsorbita durante la fase di adsorbimento, come riportato nell'equazione (2.31):

$$R(\%) = 100 \cdot \frac{m_{\mathrm{des}}}{m_{\mathrm{ads}}} = 100 \cdot \frac{\int_0^{V_{\mathrm{d}}} C_{\mathrm{d}}\,\mathrm{d}V}{C_0 \int_0^{V_{\mathrm{ads}}} (1 - \frac{C}{C_0})\,\mathrm{d}V} \qquad \text{Eq.(2.31)}$$

Infine, con lo scopo di valutare la capacità del sistema di concentrare il metallo recuperato nella fase di eluizione, è stato definito il fattore di concentrazione, espresso come rapporto tra la concentrazione media del metallo nell'eluato e la concentrazione iniziale della soluzione di alimentazione, secondo l'equazione (2.32):

$$\mathrm{CF} = \frac{C_{\mathrm{d}}}{C_0} = \frac{1}{C_0\, V_{\mathrm{d}}} \int_0^{V_{\mathrm{d}}} C_{\mathrm{d}}\,\mathrm{d}V \qquad \text{Eq.(2.32)}$$

Nel loro insieme, queste relazioni matematiche consentono di descrivere in modo quantitativo l'intero ciclo dinamico di adsorbimento e desorbimento in colonna, collegando l'andamento delle curve in funzione dei pore volume alla capacità di adsorbimento del biosorbente, all'efficienza di recupero e

al grado di concentrazione del metallo ottenuto nella fase di rilascio, in piena coerenza con l'impostazione adottata nel resto della sezione dedicata ai modelli matematici [115].

2.10.10 Quantificazione della precipitazione delle terre rare

La fase di precipitazione delle terre rare è stata descritta mediante relazioni stechiometriche e normalizzazioni quantitative, utilizzate per il calcolo dei volumi di reagente precipitante da aggiungere, per l'analisi dell'andamento temporale del processo e per la caratterizzazione composizionale dei solidi recuperati. Il numero di moli di ciascun lantanide inizialmente presente in soluzione è stato calcolato a partire dalla concentrazione iniziale e dal volume della soluzione trattata secondo l'equazione (2.33):

$$n_{\mathrm{Ln}} = \frac{C_{\mathrm{Ln},0}\, V}{AW_{\mathrm{Ln}}} \qquad \text{Eq.(2.33)}$$

dove $C_{\mathrm{Ln},0}$ è la concentrazione iniziale del lantanide espressa in mg dm^{-3}, V è il volume della soluzione in dm^3 e AW_{Ln} rappresenta la massa atomica del lantanide espressa in mg mmol^{-1}. Nel caso della precipitazione mediante idrossido, assumendo la formazione del solido $\mathrm{Ln(OH)_3}$, il numero di moli stechiometriche di idrossido necessarie è stato determinato secondo l'equazione (2.34):

$$n_{\mathrm{OH^-}} = 3\, n_{\mathrm{Ln}} \qquad \text{Eq.(2.34)}$$

Analogamente, nel caso della precipitazione mediante carbonato, assumendo la formazione del carbonato trivalente $\mathrm{Ln_2(CO_3)_3}$, il numero di moli stechiometriche di carbonato richieste è stato calcolato secondo l'equazione (2.35):

$$n_{\mathrm{CO_3^{2-}}} = \frac{3}{2}\, n_{\mathrm{Ln}} \qquad \text{Eq.(2.35)}$$

A partire dalle quantità stechiometriche di reagente calcolate, il volume teorico di soluzione precipitante necessario per ciascun lantanide è stato determinato in funzione della concentrazione molare reale del reagente utilizzato (NaOH o $\mathrm{Na_2CO_3}$), come espresso nell'equazione (2.36):

$$V_{\mathrm{reag},i} = \frac{n_{\mathrm{reag},i}}{C_{\mathrm{reag}}} \qquad \text{Eq.(2.36)}$$

Nel caso di soluzioni multielemento, il volume totale teorico di reagente da aggiungere è stato ottenuto come somma dei contributi associati ai singoli lantanidi presenti in soluzione, secondo l'equazione (2.37):

$$V_{\mathrm{reag,tot}} = \sum_i V_{\mathrm{reag},i} \qquad \text{Eq.(2.37)}$$

L'evoluzione temporale del processo di precipitazione è stata analizzata rappresentando i dati sperimentali in forma normalizzata, esprimendo la concentrazione residua del lantanide in soluzione come rapporto adimensionale rispetto alla concentrazione iniziale. Per ciascun tempo di campionamento t, tale grandezza è stata definita secondo l'equazione (2.38):

$$\frac{C_{\mathrm{Ln}}(t)}{C_{\mathrm{Ln},0}} \leq 1 \qquad \text{Eq.(2.38)}$$

Questa rappresentazione consente di confrontare direttamente l'andamento temporale della precipitazione in condizioni operative differenti, indipendentemente dalla concentrazione iniziale assoluta e dal volume della soluzione trattata. La frazione percentuale (%P) di cationi rimossa dalla fase acquosa è stata quindi espressa mediante l'equazione (2.39):

$$\%P = (1 - \frac{C_{\mathrm{e}}}{C_{,0}}) * 100 \qquad \text{Eq.(2.39)}$$

Per i solidi ottenuti dalla precipitazione, i dati derivanti dalla digestione acida e dalla successiva analisi ICP-OES sono stati utilizzati per determinare la composizione elementare del precipitato. Dal punto di vista quantitativo, la composizione del solido è stata espressa in forma percentuale normalizzando il contributo di ciascun elemento rispetto alla quantità totale degli elementi analizzati nello stesso campione. In particolare, il contenuto percentuale dell'elemento i nel precipitato è stato calcolato secondo l'equazione (2.40):

$$w_i(\%) = \frac{m_i}{\sum_j m_j} \cdot 100 \qquad \text{Eq.(2.40)}$$

dove m_i rappresenta la massa dell'elemento i, calcolata come prodotto tra la concentrazione dell'analita determinata mediante ICP-OES e il volume della soluzione acida impiegata per la digestione del solido, la sommatoria $\sum_j m_j$ è relativa a terre rare e cationi interferenti. In questo modo è possibile confrontare in modo diretto la distribuzione dei lantanidi e delle eventuali impurezze nei precipitati ottenuti con i diversi reagenti precipitanti.

2.10.11 Quantificazione del Life Cycle Inventory e modellazione dei costi operativi

La quantificazione del Life Cycle Inventory (LCI) associato alla produzione di 1 kg di biosorbente a base di pastazzo di bergamotto (BP) è stata sviluppata a partire dalla stima dei costi operativi legati ai consumi di energia elettrica e di acqua deionizzata. Il costo totale di produzione è espresso come somma dei due contributi, secondo l'equazione (2.41):

$$C_{\mathrm{tot}} = C_{\mathrm{el}} + C_{\mathrm{acq}} \qquad \text{Eq.(2.41)}$$

dove C_{tot} è il costo totale di produzione (€ kg_{BP}^{-1}), C_{el} il contributo dovuto al consumo di energia elettrica e C_{acq} quello associato al consumo di acqua deionizzata.

Il contributo energetico è calcolato come prodotto tra il consumo totale di energia elettrica e il costo unitario dell'energia, come descritto dall'equazione (2.42):

$$C_{el} = c_{el} \cdot E_{tot} \qquad \text{Eq.(2.42)}$$

dove c_{el} è il costo unitario dell'energia elettrica (€ kWh^{-1}) ed E_{tot} è il consumo totale di energia elettrica (kWh). Il contributo associato al consumo di acqua è espresso dall'equazione (2.43)):

$$C_{acq} = c_{acq} \cdot V_{acq} \qquad \text{Eq.(2.43)}$$

dove c_{acq} è il costo unitario dell'acqua deionizzata (€ dm^{-3}) e V_{acq} è il volume totale di acqua consumata (dm^3). Il consumo energetico totale è ottenuto come somma dei contributi delle singole operazioni di pretrattamento, secondo l'equazione (2.44):

$$E_{tot} = E_{ess1} + E_{mac} + E_{agit} + E_{centr} + E_{ess2} \qquad \text{Eq.(2.44)}$$

dove i termini rappresentano rispettivamente il consumo energetico della prima essiccazione, della macinazione, dell'agitazione, della centrifugazione e della seconda essiccazione. Il consumo energetico della prima fase di essiccazione è calcolato mediante l'equazione (2.45):

$$E_{ess1} = P_{ess1} \cdot t_{ess1} \cdot \phi \qquad \text{Eq.(2.45)}$$

dove P_{ess1} è la potenza della stufa(kW), t_{ess1} il tempo di funzionamento (h) e ϕ il fattore di utilizzo della stufa, definito come la frazione di tempo in cui l'elemento riscaldante è attivo. Il contributo energetico associato alla macinazione è espresso dall'equazione (2.46):

$$E_{mac} = P_{mac} \cdot t_{mac} \qquad \text{Eq.(2.46)}$$

dove P_{mac} è la potenza del mulino (kW) e t_{mac} il tempo di macinazione (h). Il consumo energetico dell'agitazione è calcolato mediante l'equazione (2.47):

$$E_{agit} = P_{agit} \cdot t_{agit} \cdot n_{agit} \qquad \text{Eq.(2.47)}$$

dove P_{agit} è la potenza dell'agitatore (kW), t_{agit} la durata di ciascun ciclo (h) e n_{agit} il numero totale di cicli di agitazione. Il consumo energetico della centrifugazione è descritto dall'equazione (2.48):

$$E_{centr} = P_{centr} \cdot t_{centr} \cdot n_{centr} \cdot \theta \qquad \text{Eq.(2.48)}$$

dove P_{centr} è la potenza nominale della centrifuga (kW), t_{centr} il tempo per ciclo (h), n_{centr} il numero totale di cicli e θ è il fattore di riduzione della potenza, definito come il cubo del rapporto tra la velocità operativa e quella massima della centrifuga. Il consumo energetico della seconda fase di essiccazione è calcolato in modo analogo alla prima, secondo l'equazione (2.49):

$$E_{ess2} = P_{ess2} \cdot t_{ess2} \cdot \phi \qquad \text{Eq.(2.49)}$$

Il volume totale di acqua deionizzata impiegata nel processo è calcolato come prodotto tra il volume utilizzato in ciascun ciclo di lavaggio e il numero totale di cicli, come espresso dall'equazione (2.50):

$$V_{\text{acq}} = n_{\text{lav}} \cdot V_{\text{lav}} \qquad \text{Eq.(2.50)}$$

dove V_{lav} è il volume di acqua utilizzato per ciascun ciclo di lavaggio (dm^3) e n_{lav} il numero totale di cicli.

Sulla base del modello di calcolo adottato sono stati definiti tre scenari. Nello scenario S1, le equazioni (2.45) e (2.49) sono applicate assumendo consumi energetici ridotti per le fasi di essiccazione, rappresentativi dell'impiego di elementi riscaldanti ad alta efficienza, mantenendo invariata la formulazione matematica. Nello scenario S2, il costo totale determinato mediante l'equazione (2.41) è ricalcolato assumendo il riutilizzo del biosorbente per quattro cicli consecutivi. Il costo medio per ciclo è espresso dall'equazione (2.51):

$$C_{\text{S2}} = \frac{C_{\text{tot}}}{n_{\text{eq}}} \qquad \text{Eq.(2.51)}$$

dove n_{eq} è il numero equivalente di cicli, definito come nell'equazione (2.52):

$$n_{\text{eq}} = \sum_{i=1}^{4} \eta_i \qquad \text{Eq.(2.52)}$$

con η_i efficienza in termini di capacità di adsorbimento del biosorbente al ciclo i, normalizzata rispetto al primo ciclo e tale da descrivere una perdita complessiva di efficienza pari al 10% tra il primo e il quarto ciclo. Nello scenario S3, il costo per ciclo è calcolato combinando le ipotesi degli scenari S1 e S2, secondo l'equazione (2.53):

$$C_{\text{S3}} = \frac{C_{\text{tot,S1}}}{n_{\text{eq}}} \qquad \text{Eq.(2.53)}$$

dove $C_{\text{tot, S1}}$ è il costo totale ottenuto applicando l'equazione (2.41) con i consumi energetici modificati dello scenario S1. In tutti gli scenari, il contributo associato al consumo di acqua, descritto dalle equazioni (2.43)) e (2.50), è mantenuto costante.

CAPITOLO 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Introduzione al Capitolo

Il presente capitolo riporta i risultati ottenuti nel corso dell'attività di ricerca, oggetto del presente lavoro di tesi, e la corrispondente discussione critica, seguendo una struttura coerente con l'impostazione sperimentale descritta nel Capitolo 2 e con la progressione logica degli studi condotti. L'organizzazione delle sezioni riflette un percorso sistematico che prende avvio dalla caratterizzazione dei materiali, prosegue con l'analisi delle loro proprietà chimico-fisiche e delle prestazioni di adsorbimento, e si conclude con la valutazione della trasferibilità e della sostenibilità del sistema sviluppato. In una prima fase sono presentati i risultati relativi alla caratterizzazione delle biomasse lignocellulosiche selezionate per gli studi di adsorbimento, ottenuti mediante tecniche spettroscopiche, microscopiche e di analisi della superficie specifica e della porosità. In particolare, le analisi ATR-FTIR, SEM-EDX e BET sono state eseguite per descrivere la composizione superficiale, la morfologia e le caratteristiche strutturali dei materiali solidi di partenza, informazioni necessarie per un'interpretazione critica e chimicamente coerente dei successivi risultati di adsorbimento. Successivamente, l'attenzione si concentra sulla caratterizzazione acido-base comparativa dei diversi materiali lignocellulosici di origine agro-industriale, comprendenti pastazzo di bergamotto, vinaccia, sansa di olive, cladodi di *Opuntia ficus-indica* e mallo di *Prunus dulcis*. Mediante titolazioni potenziometriche vengono analizzate la distribuzione e la densità dei siti protonabili, nonché le proprietà di carica superficiale dei materiali, attraverso la determinazione del punto di carica zero (PZC). Questa analisi consente di delineare in modo quantitativo la chimica superficiale delle diverse matrici e di fornire un quadro comparativo delle potenziali interazioni con cationi metallici in soluzione acquosa, senza introdurre considerazioni sulle prestazioni di adsorbimento, che vengono invece affrontate nelle sezioni successive. Gli studi di adsorbimento in condizioni batch rappresentano il nucleo centrale del capitolo e sono inizialmente impiegati come strumento di screening, sia per il confronto tra diversi materiali e pre-trattamenti sia per l'analisi dell'effetto del pH sulle prestazioni di rimozione delle terre rare. Questo approccio conduce alla selezione del pre-trattamento più efficace per ogni biomassa oggetto di questo studio, sui quali vengono successivamente condotti studi cinetici ed esperimenti di equilibrio. I risultati permettono una valutazione quantitativa delle prestazioni di adsorbimento e mettono in evidenza variazioni sistematiche del pH delle soluzioni durante il processo. I dati termodinamici ottenuti poi mediante esperimenti di titolazione calorimetrica isotermica (ITC) sono quindi introdotti come strumento

complementare per l'analisi termodinamica del processo, in continuità con gli studi di equilibrio e con le ipotesi meccanicistiche formulate. A supporto di tali interpretazioni, vengono successivamente presentate le evidenze sperimentali ottenute dalla caratterizzazione del solido post-adsorbimento mediante tecniche spettroscopiche e microscopiche. Le analisi ATR-FTIR e SEM-EDX post-adsorbimento sono utilizzate per documentare le modifiche indotte dal processo sulla superficie del biosorbente e per verificare la coerenza tra i modelli di interazione proposti e le variazioni osservabili nel materiale solido. Il capitolo prosegue con la discussione delle prove di adsorbimento dinamico in colonna, finalizzate a valutare la trasferibilità del sistema da condizioni batch a configurazioni più prossime a un'applicazione industriale del protocollo, anche in presenza di specie interferenti. In questo ambito vengono analizzate le fasi di adsorbimento dinamico, desorbimento e concentrazione delle terre rare, seguite dalle operazioni di precipitazione e dalla caratterizzazione dei solidi recuperati. Parallelamente agli studi sulle terre rare, una sezione del capitolo è dedicata all'estensione dell'approccio sviluppato a una matrice alternativa di rilevanza strategica, rappresentata dai catodi di batterie agli ioni di litio di tipo NMC. I risultati relativi a questo sistema sono presentati in continuità con l'impostazione metodologica adottata per le terre rare, al fine di valutare la trasferibilità del biosorbente e dei criteri sperimentali a soluzioni multielemento dominate da cationi di metalli critici quali nichel, manganese e cobalto. Infine, il capitolo si conclude con una valutazione ambientale condotta mediante Life Cycle Assessment (LCA), focalizzata sulla fase di produzione del biosorbente selezionato. Tale analisi consente di contestualizzare le prestazioni sperimentali ottenute in termini di sostenibilità ambientale del materiale, fornendo un elemento di raccordo tra i risultati chimico-analitici e le potenziali implicazioni applicative del sistema studiato.

3.2 Caratterizzazione dei materiali

3.2.1 Resa dei pretrattamenti

I materiali lignocellulosici selezionati per lo studio dell'adsorbimento, ossia pastazzo di bergamotto, vinaccia e sansa di olive, sono stati sottoposti a pretrattamenti in acqua deionizzata e in acido nitrico diluito secondo le procedure riportate nella Sezione 2.2, con l'obiettivo di ottenere materiali omogenei e con caratteristiche riproducibili per le successive fasi sperimentali. La valutazione della resa associata a tali pretrattamenti costituisce un passaggio preliminare di rilievo, poiché consente di inquadrare in modo quantitativo le trasformazioni subite dalle biomasse durante le operazioni di disidratazione, lavaggio e condizionamento, fornendo al contempo un riferimento indispensabile per l'interpretazione delle caratterizzazioni chimico-fisiche e per l'impostazione dei bilanci di massa. La disidratazione dei campioni tal quali (Raw) di pastazzo di bergamotto e di vinaccia ha comportato

una marcata perdita di massa, attribuibile prevalentemente alla rimozione di acqua e di composti volatili intrinsecamente presenti nelle matrici fresche, con valori pari a circa l'85% per il pastazzo di bergamotto e al 60% per la vinaccia. Tali risultati sono pienamente coerenti con i contenuti di umidità riportati in letteratura per gli scarti agrumari, generalmente compresi tra il 73% e l'85% [130, 131]. Analogamente, le perdite di massa osservate per la vinaccia rientrano negli intervalli comunemente riportati per gli scarti dell'industria enologica, tipicamente compresi tra il 40% e il 75% [132, 133], tenendo conto della variabilità legata a fattori quali la varietà dell'uva, il grado di maturazione e le condizioni di pressatura adottate durante il processo di vinificazione [71, 134]. Per quanto riguarda la sansa di olive, fornita già in forma essiccata, diversi studi riportano contenuti di umidità residua variabili tra il 25% e il 55% per sanse ottenute da differenti cultivar e processi di estrazione [135]. Come sintetizzato in Tabella 3.2.1.1, le rese complessive ottenute dopo i pre-trattamenti risultano fortemente materiale-dipendenti, attestandosi su valori medi dell'ordine del 40–50% per il pastazzo di bergamotto, del 60–65% per la vinaccia e del 75–80% per la sansa di olive. Questa tendenza riflette le differenze intrinseche nella composizione originaria delle biomasse, in particolare per quanto riguarda il contenuto di frazioni solubili e la distribuzione relativa delle componenti polisaccaridiche e fenoliche, che influenzano in modo significativo la risposta del materiale ai trattamenti di lavaggio e al contatto con soluzioni acide diluite. In tale contesto, i valori di resa non sono interpretati come indicatori diretti delle prestazioni di adsorbimento, ma assumono un ruolo operativo essenziale. Essi consentono di normalizzare correttamente le masse impiegate nelle prove successive, di confrontare in modo coerente materiali sottoposti a differenti pre-trattamenti e di determinare i fattori di conversione tra la massa di biomassa in ingresso e la massa di biosorbente ottenuta. Tali parametri, espressi come resa di processo (massa di biosorbente prodotta per unità di biomassa trattata), sono fondamentali per l'impostazione dei bilanci di massa e per le successive valutazioni ambientali del sistema.

Tabella 3.2.1.1 Pre-trattamenti effettuati e rese dei materiali lignocellulosici

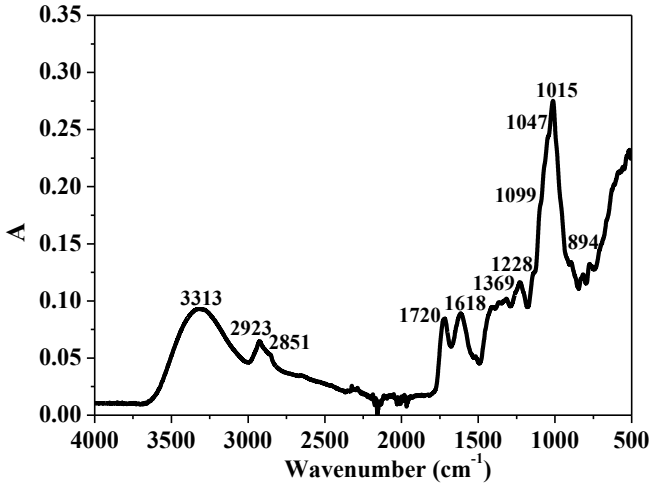
Biomassa	Pre-trattamento	Resa (%)
BP (pastazzo di bergamotto)	H_2O deionizzata	26*
BP (pastazzo di bergamotto)	HNO_3 0.1019 mol dm^{-3}	24*
GP (vinaccia)	H_2O deionizzata	43*
GP (vinaccia)	HNO_3 0.1019 mol dm^{-3}	41*
OP (sansa di olive)	H_2O deionizzata	66**
OP (sansa di olive)	HNO_3 0.1019 mol dm^{-3}	61**

* biomassa disidratata in stufa a 60 °C; ** biomassa disidratata al sole

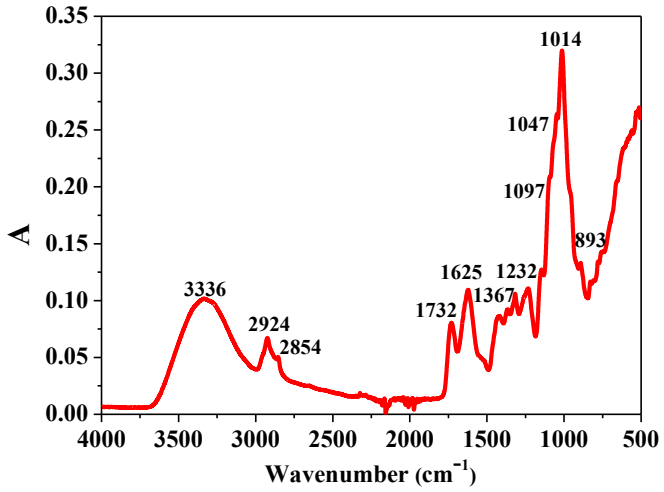
3.2.2 Caratterizzazione spettroscopica delle biomasse (ATR FTIR)

Attraverso l'ATR-FTIR è stata eseguita la caratterizzazione spettroscopica della superficie dei materiali lignocellulosici, distinguendo il contributo delle diverse matrici e valutando l'effetto dei pre-trattamenti in acqua deionizzata e in acido nitrico. Per il pastazzo di bergamotto, gli spettri dei campioni tal quali e pretrattati (Figura 3.2.2.1 a)-c)) mostrano numerose similitudini con i profili osservati per bucce e scarti di limone, arancia, pomelo e pompelmo [136]. La presenza di una banda ampia nell'intervallo 3339–3313 cm^{-1} è attribuibile alle vibrazioni di stretching O–H associate a gruppi fenolici e polisaccaridici [137]. I segnali osservati a circa 2924 e 2851 cm^{-1} sono riconducibili alle vibrazioni C–H di gruppi alifatici, tipicamente associati a catene polisaccaridiche e a componenti lipidiche residue [138]. Le bande nell'intervallo 1730–1720 cm^{-1} risultano compatibili con lo stretching C=O di gruppi carbossilici non ionici, in particolare acidi uronici della frazione pectinica, mentre i segnali compresi tra 1640 e 1618 cm^{-1} possono essere attribuiti a contributi combinati di vibrazioni aromatiche e di carbossilati ionici [116]. Le bande osservate a 1369–1367 cm^{-1} sono riconducibili alle deformazioni asimmetriche dei gruppi CH_3 [139]. Le bande osservate tra 1230 e 1000 cm^{-1} sono compatibili con vibrazioni C–O–C e C–O tipiche di cellulosa ed emicellulosa, mentre i segnali intorno a 890 cm^{-1} con vibrazioni di legami β-glicosidici [138]. Il confronto tra campioni tal quali e pretrattati evidenzia variazioni principalmente nei rapporti di intensità delle bande, senza la comparsa di nuovi segnali caratteristici, indicando una modifica relativa delle popolazioni di gruppi ossigenati piuttosto che una trasformazione strutturale del materiale.

a)



b)



c)

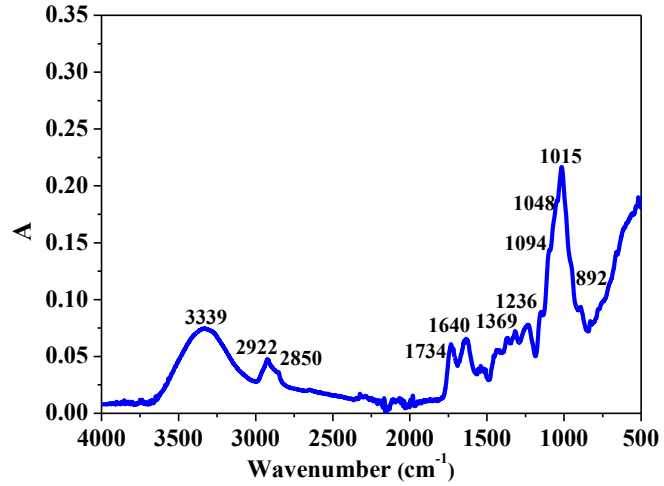
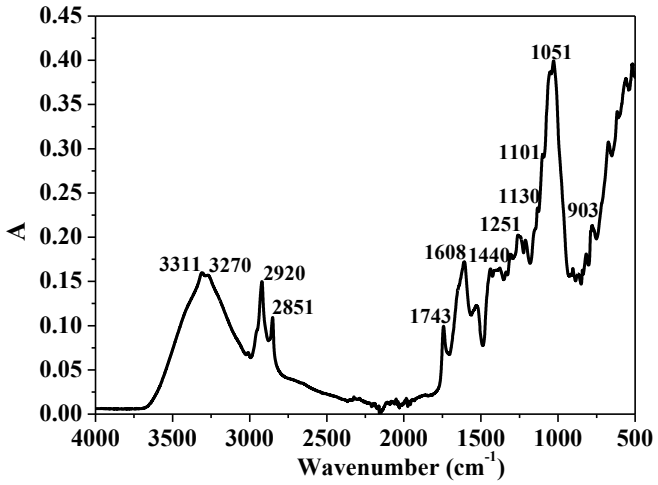


Figura 3.2.2.1 Spettri ATR-FTIR registrati per il pastazzo di bergamotto (BP): (a) campione disidratato, (b) campione pretrattato in acqua deionizzata e (c) campione pretrattato in acido nitrico diluito.

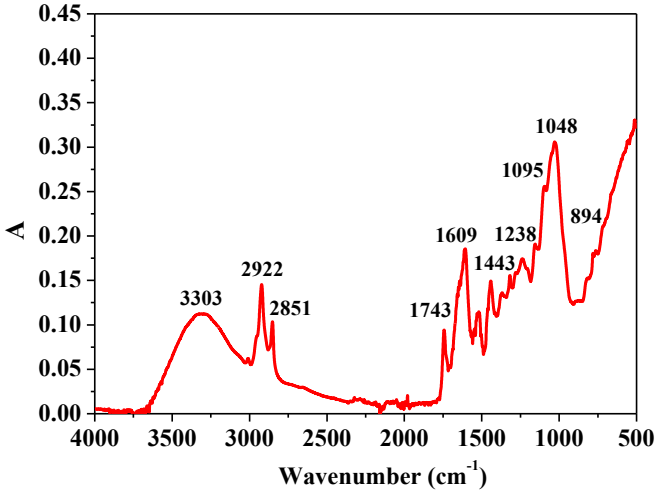
Per la vinaccia, gli spettri dei campioni tal quali e pretrattati (Figura 3.2.2.2 a)-c)) mostrano un profilo complessivo confrontabile con quello riportato per scarti di uva provenienti da differenti filiere e condizioni di processo [139, 140]. La banda ampia osservata nell'intervallo 3311–3270 cm^{-1} è attribuibile alle vibrazioni O–H di gruppi fenolici e polisaccaridici [137]. Le bande a 2920 e 2851 cm^{-1} sono riconducibili alle vibrazioni dei gruppi metilenici presenti sia nei polisaccaridi sia nei trigliceridi dell'olio di semi d'uva [141]. Il segnale a circa 1743 cm^{-1} è compatibile con lo stretching C=O di gruppi carbossilici non ionici, suggerendo la presenza di acidi uronici, mentre i segnali a 1609 cm^{-1} possono essere attribuiti a vibrazioni aromatiche e a stretching C=O di carbossilati ionici [142]. Le bande osservate a 1443–1440 sono riconducibili alle deformazioni asimmetriche dei gruppi CH_3 [139]. Le bande comprese tra 1250 e 1000 cm^{-1} e quelle intorno a 900 cm^{-1} sono compatibili con

vibrazioni C–O–C e C–O di strutture glicosidiche e anelli piranosici [138]. Anche in questo caso, i pretrattamenti determinano variazioni nei rapporti di intensità delle bande, in particolare nella regione carbonilica, senza evidenza di modifiche strutturali profonde.

a)



b)



c)

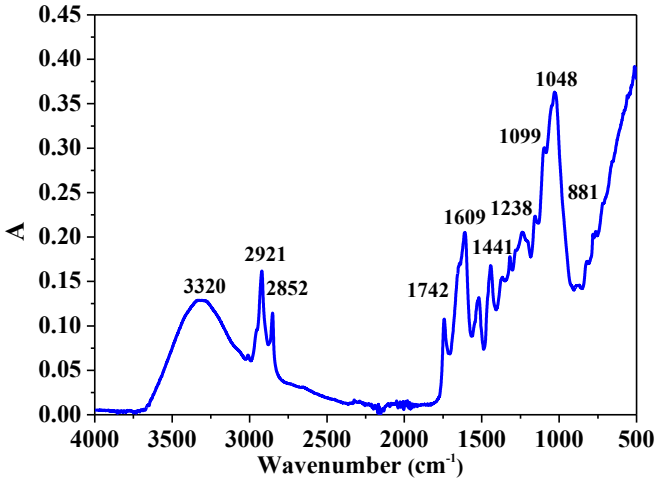
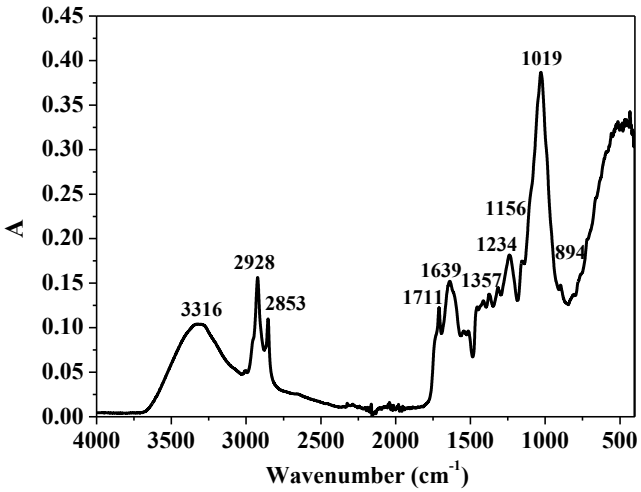


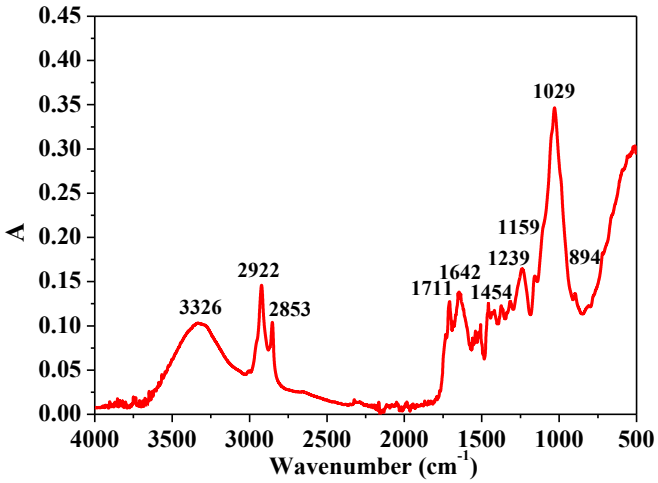
Figura 3.2.2.2 Spettri ATR-FTIR registrati per la vinaccia (GP): (a) campione disidratato, (b) campione pretrattato in acqua deionizzata e (c) campione pretrattato in acido nitrico diluito.

Per la sansa di olive, lo spettro del campione tal quale (Figura 3.2.2.3 a)-c)) risulta coerente con quanto riportato per biomasse oleicole native fornite da filiere mediterranee, come discusso in letteratura [143]. La banda ampia osservata nell'intervallo 3330–3316 cm^{-1} è attribuibile alle vibrazioni O–H di gruppi fenolici e polisaccaridici, mentre i segnali a 2928–2922 e 2853 cm^{-1} sono riconducibili alle vibrazioni C–H di gruppi CH_3 e CH_2 di acidi grassi saturi [135]. Le bande a circa 1710 cm^{-1} e nell'intervallo 1652–1639 cm^{-1} indicano la presenza di gruppi carbossilici e carbossilati [144]. Le bande a 1320–1310 cm^{-1} sono attribuibili a vibrazioni di cellulosa e lignina, mentre i segnali tra 1250 e 1000 cm^{-1} e quelli intorno a 894 cm^{-1} sono compatibili con vibrazioni C–O, C–C e C–O–C associate a strutture glicosidiche di pectina e cellulosa [145]. A seguito del pretrattamento in acido nitrico, lo spettro della sansa mostra una variazione significativa dei rapporti di intensità nella regione 1710–1510 cm^{-1}, con un aumento relativo del segnale a circa 1710 cm^{-1}, suggerendo un possibile processo ossidativo della frazione polifenolica e una maggiore presenza di gruppi carbossilici superficiali, mentre il pretrattamento in acqua non induce modifiche rilevanti rispetto al materiale tal quale.

a)



b)



c)

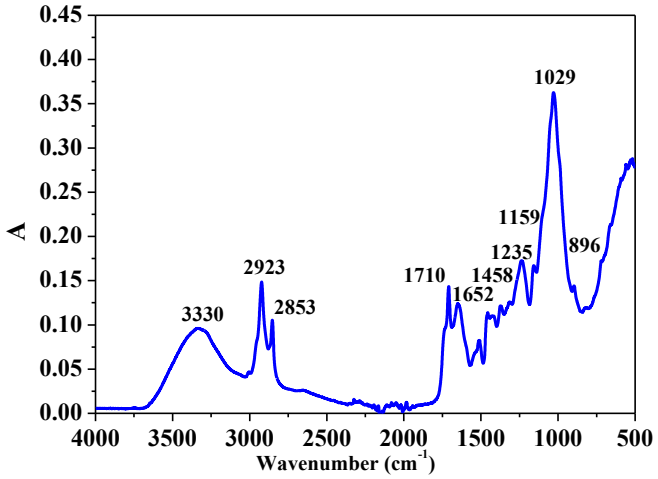


Figura 3.2.2.3 Spettri ATR-FTIR registrati per la sansa di olive (OP): (a) campione disidratato, (b) campione pretrattato in acqua deionizzata e (c) campione pretrattato in acido nitrico diluito.

Nel complesso, l'analisi ATR-FTIR (Figure 3.2.2.1 - 3.2.2.3) evidenzia che i materiali studiati presentano superfici chimicamente eterogenee, dominate da gruppi ossigenati di natura carbossilica, fenolica e ossidrilica in grado di interagire con i cationi metallici.

3.2.3 Area superficiale e porosità (BET)

L'area superficiale specifica dei materiali lignocellulosici è stata determinata mediante il metodo BET. Le misure sono state effettuate presso il Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura, Laboratorio di Tecnologie Chimiche dell'Università degli Studi di Udine, dal Prof. Andrea Melchior, nell'ambito del progetto *WasteZilla*, con lo scopo di valutare la disponibilità di superficie accessibile al contatto con la fase acquosa. I valori riportati in Tabella 3.2.3.1 evidenziano aree superficiali

complessivamente basse per tutti i materiali e per tutti i pre-trattamenti considerati, con valori sempre inferiori a 1.00 $m^2\ g^{-1}$. In particolare, per il pastazzo di bergamotto sono stati ottenuti valori pari a 0.37 $m^2\ g^{-1}$ per il campione disidratato e a 0.62 e 0.65 $m^2\ g^{-1}$ dopo pretrattamento rispettivamente in acqua e in acido nitrico, mentre per la vinaccia sono stati misurati valori di 0.33, 0.50 e 0.30 $m^2\ g^{-1}$ nei tre casi considerati. Per la sansa di olive l'area superficiale specifica risulta pari a 0.53 $m^2\ g^{-1}$ per il campione disidratato, aumentando a 0.75 $m^2\ g^{-1}$ dopo pretrattamento in acqua e 0.58 $m^2\ g^{-1}$ dopo trattamento acido. Tali valori risultano in buon accordo con quelli riportati per bucce di limone tal quali e pretrattate di circa 0.41 e 0.54 $m^2\ g^{-1}$ [146], e sono coerenti con quanto pubblicato in letteratura per biomasse naturali non sottoposte a processi di attivazione [124]. Tuttavia, per materiali analoghi sono stati riportati anche valori più elevati, compresi tra circa 1.27 e 2.00 $m^2\ g^{-1}$ nel caso di bucce di arancia e limone [147, 148], 1.62 $m^2\ g^{-1}$ [149] e 1.90 $m^2\ g^{-1}$, rispettivamente per bucce di pomelo e di arancio della varietà *Citrus sinensis* [148]. Valori ancora più elevati, pari a 3.73 $m^2\ g^{-1}$ sono stati ottenuti per residui di frantoio oleario, e a 1.80 $m^2\ g^{-1}$ per scarti agrumari [150], mentre superfici specifiche più contenute, prossime a 0.94 $m^2\ g^{-1}$, sono state misurate per fibre alimentari insolubili ottenute da pastazzo di agrumi [151]. Nel caso dei materiali oggetto di questo studio, le variazioni indotte dai pretrattamenti risultano modeste con un lieve incremento dell'area superficiale dopo pretrattamento in acqua per il pastazzo di bergamotto e la sansa di olive, e un effetto trascurabile o lievemente negativo del trattamento acido per la vinaccia.

Tabella 3.2.3.1 Aree superficiali di BP, GP e OP tal quali e pretrattati.

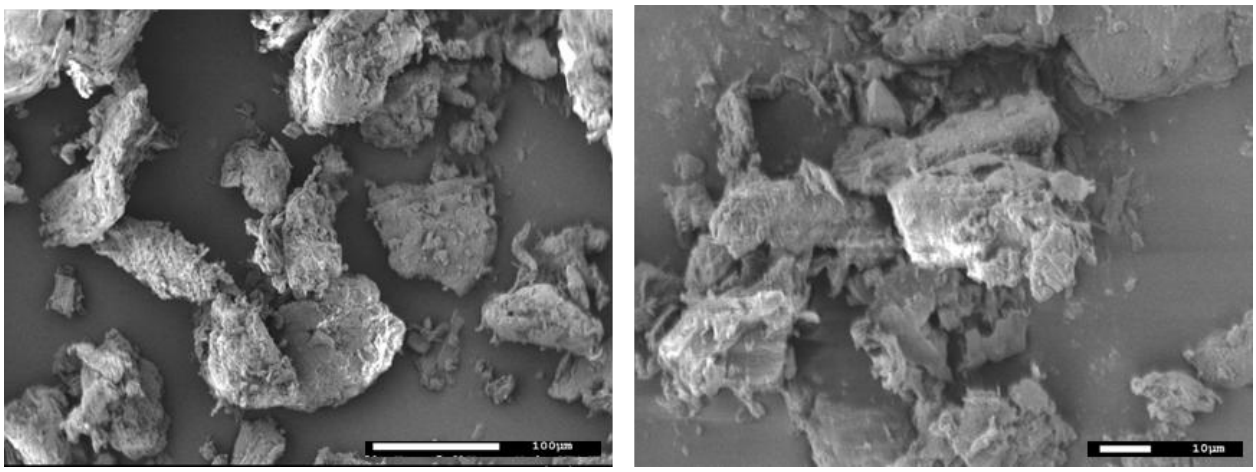
Biomassa	*Raw*	H_2O	HNO_3
BP	0.37[a]	0.62[a]	0.65[a]
GP	0.33	0.50	0.30
OP	0.53	0.75	0.58

[a]± std. dev. = 0.01-0.02

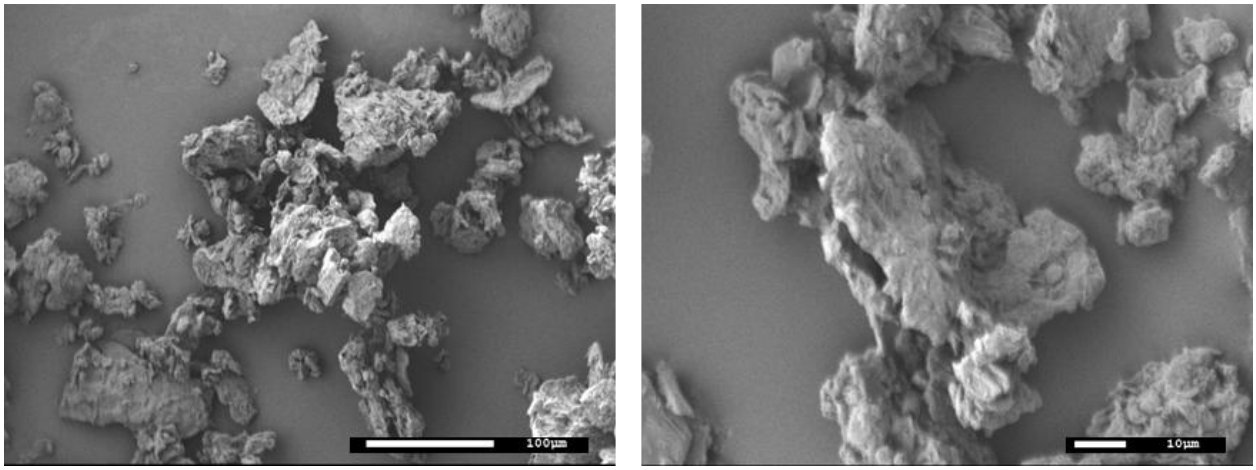
3.2.4 Caratterizzazione morfologica

L'analisi morfologica dei materiali lignocellulosici è stata condotta mediante microscopia elettronica a scansione, al fine di valutare l'aspetto superficiale delle particelle e l'ordine di grandezza delle loro dimensioni prima e dopo i pre-trattamenti. Il confronto tra i campioni disidratati e quelli pre-trattati non ha evidenziato differenze morfologiche apprezzabili alla scala di osservazione adottata, indicando che i pre-trattamenti considerati non inducono modifiche evidenti della geometria o delle dimensioni delle particelle. A titolo di esempio, le immagini SEM riportate in Figura 3.2.4.1, che riguardano solo i campioni pre-trattati con acqua deionizzata, mostrano che i tre biosorbenti presentano una morfologia complessivamente irregolare, caratterizzata da particelle di forma non

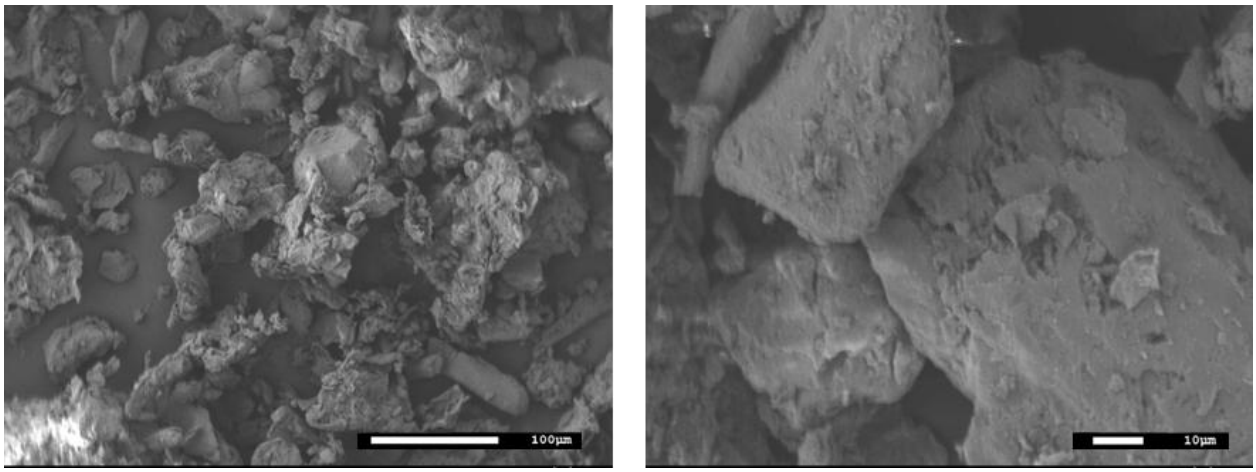
definita e da una marcata eterogeneità dimensionale; dalle micrografie è possibile osservare particelle con lunghezze che raggiungono valori dell'ordine di 100 μm.



a)



b)



c)

Figure 3.2.4.1 Immagini SEM dei campioni di (a) pastazzo di bergamotto (BP), (b) vinaccia (GP) e (c) sansa di olive (OP) dopo pretrattamento in acqua deionizzata. Per ciascun campione sono riportate micrografie acquisite a due diversi ingrandimenti, pari a 250× (sinistra) e 1000× (destra).

Le caratteristiche morfologiche osservate risultano coerenti con quanto ampiamente riportato in letteratura per biomasse lignocellulosiche di origine agrumaria, vitivinicola e olearia, che mostrano superfici eterogenee e geometrie irregolari sia nei materiali tal quali sia in quelli sottoposti a trattamenti chimici [152, 153]. Solo un numero limitato di studi riporta indicazioni dimensionali desumibili da osservazioni SEM; in particolare, strutture porose con dimensioni dell'ordine di 70 μm sono state identificate in residui di frantoio oleario e scarti agrumari [154], mentre dimensioni prossime a 50 μm sono state riportate per pectine agrumarie [155]. Valori dell'ordine di 100 μm sono stati osservati per vinacce [73], mentre dimensioni inferiori, comprese tra circa 10 e 20 μm, sono state riportate per bucce di limone tal quali e modificate con NaOH [156].

3.3 Caratterizzazione delle proprietà acido–base e della carica superficiale

3.3.1 Proprietà acido–base dei materiali e densità dei siti

La determinazione delle proprietà acido-base dei materiali lignocellulosici costituisce un passaggio fondamentale per la comprensione del loro comportamento nei processi di adsorbimento di cationi metallici in soluzione acquosa, poiché consente di quantificare in modo diretto la natura, la forza e la disponibilità dei siti superficiali. Tali proprietà controllano infatti la speciazione dei gruppi funzionali presenti sulla superficie del solido e la loro evoluzione al variare del pH, fornendo una base per razionalizzare le interazioni delle biomasse con i cationi presenti in soluzione acquosa e per collegare le caratteristiche chimiche dei materiali alle prestazioni osservate nei successivi studi di adsorbimento. L'analisi è stata condotta integrando i risultati ottenuti dalle titolazioni potenziometriche con le evidenze delle caratterizzazioni spettroscopiche e morfologiche precedentemente discusse, così da collegare la distribuzione e la natura dei gruppi funzionali alla risposta acido-base dei biosorbenti. In questo contesto, la determinazione della densità totale dei siti protonabili e la loro distribuzione in funzione del pH costituiscono parametri fondamentali per comprendere le differenze osservate tra i diversi materiali e pre-trattamenti, nonché per razionalizzare l'influenza delle condizioni operative sull'adsorbimento dei metalli. Le proprietà acido-base dei materiali sono state determinate a partire dai dati potenziometrici elaborati mediante il software BSTAC4 (Eq.(2.2-2.3)), già descritto nella Sezione 2.10.1, al fine di ricavare i valori delle costanti di protonazione delle biomasse e la concentrazione dei siti. L'elaborazione dei dati potenziometrici sull'intero intervallo di pH investigato evidenzia, per tutte le biomasse analizzate, la presenza di più equilibri acido-base distinti, espressa attraverso valori di log K^{H} differenti. Un comportamento di

questo tipo è ampiamente documentato per biomasse lignocellulosiche e residui agro-industriali, nei quali la coesistenza di gruppi funzionali differenti (carbossilici, fenolici e ossidrilici) determina una risposta potenziometrica complessa che, sull'intero intervallo di pH, può richiedere l'adozione di modelli a più siti [111, 144]. Tuttavia, numerosi studi evidenziano come l'estensione dell'analisi a valori di pH fortemente alcalini possa introdurre contributi non direttamente riconducibili a equilibri di protonazione dei gruppi funzionali superficiali, quali la solubilizzazione parziale della matrice organica o processi di riorganizzazione strutturale dei biopolimeri [157, 158]. A conferma di ciò, in tutte le sospensioni analizzate, inizialmente limpide a pH ~ 2.0 e caratterizzate da una dispersione omogenea della fase solida, è stato osservato un viraggio verso tonalità gialle a pH > 7.0, con persistenza del colore fino al termine delle prove. L'analisi dei dati potenziometrici ha mostrato che, estendendo il modello a più potenziali siti sull'intero intervallo di pH investigato, emergono contributi caratterizzati da valori di log K^{H} elevati (> 10.5) e da concentrazioni di siti non plausibili, riconducibili a processi diversi dalla protonazione dei gruppi funzionali superficiali. La riduzione dello scarto quadratico medio ottenuta considerando la coesistenza di più equilibri acido-base non garantisce che i parametri raffinati siano chimicamente significativi. Per questo motivo, nonostante il miglioramento della qualità del fit ottenuto con l'introduzione di equilibri aggiuntivi, l'analisi finale è stata condotta utilizzando il modello monoprotico rappresentativo del contributo carbossilico, come descritto dall'Eq.(2.4) che fornisce parametri stabili, riproducibili e direttamente confrontabili tra materiali e pretrattamenti. Poiché l'obiettivo di questo studio era la caratterizzazione quantitativa dei siti reattivi effettivamente coinvolti nei processi di adsorbimento dei cationi metallici, e considerando che le successive prove sono state condotte in condizioni acide o debolmente acide, l'analisi finale delle proprietà acido-base è stata limitata all'intervallo di pH compreso tra 2.0 e 7.0. I valori di log K^{H} e di densità dei siti determinati attraverso Eq.(2.5) e riportati in Tabella 3.3.1.1 mostrano in modo sistematico che, per tutte le biomasse considerate, i campioni tal quali presentano una maggiore concentrazione di siti carbossilici rispetto ai corrispondenti campioni sottoposti a pretrattamento. Nel caso della vinaccia, la densità dei siti diminuisce in modo marcato passando dal campione essiccato, caratterizzato da un valore pari a 0.85 meq g^{-1}, ai campioni pretrattati, per i quali si osservano valori pari a 0.23 meq g^{-1} dopo trattamento in acqua e a 0.16 meq g^{-1} dopo quello con acido nitrico. Questa riduzione è accompagnata da un aumento progressivo dei valori di log K^{H}, che passano da 4.13 nel campione tal quale a 4.30 e 4.69 nei campioni pre-trattati, indicando una popolazione di siti carbossilici mediamente meno acidi e quindi caratterizzati da una maggiore affinità per il protone. Un andamento analogo è stato osservato per la sansa di olive, per la quale la densità dei siti si riduce da 0.43 meq g^{-1} nel campione essiccato a 0.21 meq g^{-1} dopo pre-trattamento in acqua e a 0.15 meq g^{-1} dopo quello con acido nitrico. Anche in questo caso, la diminuzione della densità dei siti è associata

a un aumento dei valori di log K^H, che raggiungono il valore massimo di 5.54 per il campione OP H_2O, evidenziando la presenza di siti carbossilici meno acidi rispetto a quelli presenti nel materiale tal quale. Tali risultati sono coerenti con quanto riportato in letteratura [143, 144] , dove i pre-trattamenti sono descritti come responsabili di una riduzione del numero complessivo di gruppi carbossilici titolabili. Il comportamento del pastazzo di bergamotto risulta nettamente distinto. Il campione tal quale presenta una densità di siti pari a 2.6 meq g^{-1}, significativamente superiore a quella osservata per GP e OP, a conferma dell'elevata ricchezza di gruppi carbossilici della matrice agrumaria. Anche dopo pre-trattamento, BP mantiene valori elevati di densità dei siti, pari a 1.10 meq g^{-1} nel campione trattato con acqua e a 0.90 meq g^{-1} nel campione trattato con acido nitrico. I valori di log K^H, compresi tra 3.41 e 3.65, risultano inferiori rispetto a quelli osservati per GP e OP, indicando la presenza di siti carbossilici mediamente più acidi e quindi più facilmente deprotonabili nell'intervallo di pH considerato. Tra i campioni pre-trattati in acqua, BP H_2O mostra una densità di siti circa cinque volte superiore rispetto a GP H_2O e OP H_2O, entrambi caratterizzati da valori prossimi a 0.20 meq g^{-1}, evidenziando una disponibilità di siti carbossilici nettamente maggiore in condizioni operative comparabili. L'estensione del confronto a *Opuntia Ficus-Indica* (OFI) e al mallo di mandorle (*Prunus Dulcis Husk*, PDH) pretrattati con H_2O è stata condotta mantenendo come riferimento un simile intervallo di pH adottato per le altre biomasse, così da garantire coerenza interpretativa e confrontabilità dei parametri estratti. Nel caso di OFI, limitando l'analisi all'intervallo di pH compreso tra 2 e 6, il modello monoprotico restituisce un valore di log K^H pari a 3.67 e una densità di siti pari a 0.39 meq g^{-1}, collocando questa biomassa in una posizione intermedia, prossima a quella della sansa di olive Raw. Per il mallo di mandorla, l'elaborazione dei dati condotta nell'intervallo di pH = 2 – 5 fornisce un valore di log K^H pari a 3.73 e una densità di siti pari a 0.14 meq g^{-1}, indicando una disponibilità complessiva di siti carbossilici più limitata rispetto alle altre biomasse considerate. In entrambi i casi, l'estensione dell'analisi all'intero intervallo di pH mediante l'introduzione di equilibri aggiuntivi porta, come nel caso di BP, GP e OP, ad una diminuzione in termini di errore totale sul fit, ma i valori di costanti ottenuti, nonché di densità di siti, non sono affidabili e riproducibili. Questo comportamento conferma la necessità di utilizzare il modello monoprotico nel più ristretto intervallo di pH, al fine di ottenere una caratterizzazione affidabile e chimicamente significativa delle proprietà acido-base dei materiali.

Tabella 3.3.1.1 Costanti di protonazione dei materiali e densità dei siti determinate per BP, GP e OP sia tal quali che pre-trattati, OFI e PDH solo pre-trattati con H_2O, a t = 25 °C, I = 0.10 mol dm^{-3} in $NaNO_3$.

Biomassa	Pre-trattamento	Intervallo di pH	log K^H	Densità di siti [a]	$MD_{_fit}$ [b]
BP	Raw	2.0–7.0	3.22 ± 0.03	2.60 ± 0.05	2.0
BP	H_2O	2.0–7.0	3.65 ± 0.01	1.10 ± 0.02	1.6
BP	HNO_3	2.0–7.0	3.41± 0.01	0.90± 0.01	1.7
GP	Raw	2.0–7.0	4.13 ± 0.03	0.85 ± 0.01	1.8
GP	H_2O	2.0–7.0	4.30 ± 0.03	0.23 ± 0.01	1.6
GP	HNO_3	2.0–7.0	4.69 ± 0.05	0.16 ± 0.01	1.5
OP	Raw	2.0–7.0	4.29 ± 0.06	0.43 ± 0.01	1.9
OP	H_2O	2.0–7.0	5.54 ± 0.08	0.21 ± 0.01	1.6
OP	HNO_3	2.0–7.0	4.52 ± 0.05	0.15 ± 0.01	1.5
OFI	H_2O	2.0–6.0	3.67 ± 0.01	0.39 ± 0.06	1.0
PDH	H_2O	2.0–5.0	3.73 ± 0.02	0.14 ± 0.01	1.6

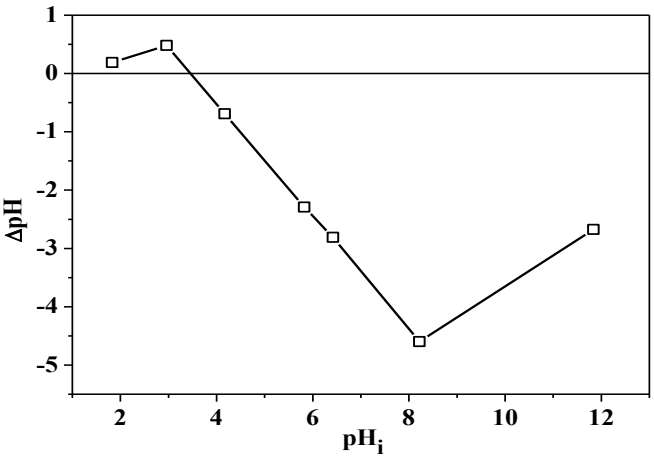
[a] meq g^{-1}; [b] mean deviation del fit (in mV).

Nel complesso, i risultati ottenuti dalle titolazioni potenziometriche confermano in modo quantitativo quanto già emerso dall'analisi ATR-FTIR dei materiali. In particolare, la predominanza di un contributo carbossilico a pH < 5.0, evidenziata dai valori di log K^H e dalla densità dei siti raffinati con il modello a un solo sito, è coerente con l'intensa presenza di bande attribuibili a gruppi –COOH/–COO^- osservata negli spettri infrarossi. La riduzione della densità di siti carbossilici a seguito dei pre-trattamenti con acqua e con acido nitrico, così come le differenze marcate tra biomasse agrumarie e non agrumarie, rispecchiano le variazioni spettroscopiche osservate nelle regioni caratteristiche dei gruppi carbossilici e dei carbossilati. In questo senso, l'analisi acido-base non introduce un'interpretazione alternativa, ma fornisce una validazione quantitativa indipendente delle evidenze strutturali ottenute mediante ATR-FTIR, rafforzando l'attribuzione dei gruppi carbossilici come principali siti reattivi coinvolti nei processi di adsorbimento.

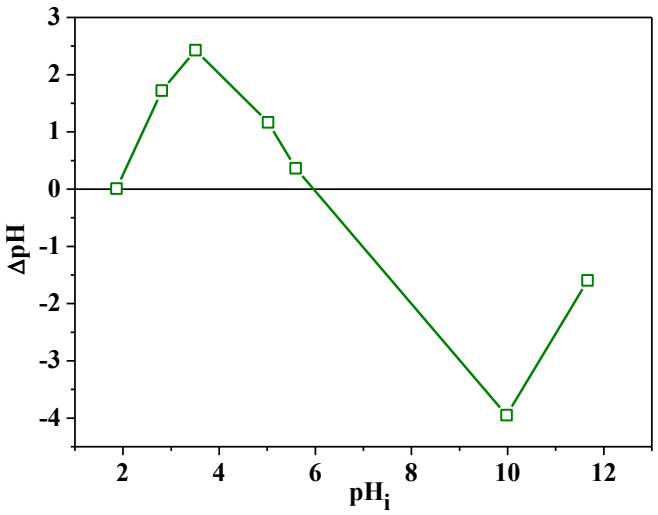
3.3.2 Determinazione del punto di carica zero (PZC)

Il PZC è stato determinato, secondo la procedura descritta nella Sezione 2.3.5, per tre campioni rappresentativi: pastazzo di bergamotto e vinaccia pretrattati in acqua e sansa di olive essiccata, operando a I = 0.10 mol dm^{-3} in $NaNO_{3(aq)}$ e t = 25 °C. I diagrammi di ΔpH in funzione del pH iniziale e l'intersezione con l'asse delle ascisse sono riportati in Figura 3.3.2.1 per BP H_2O, OP Raw e GP H_2O, con valori di PZC pari rispettivamente a 3.46, 5.82 e 3.96.

a)



b)



c)

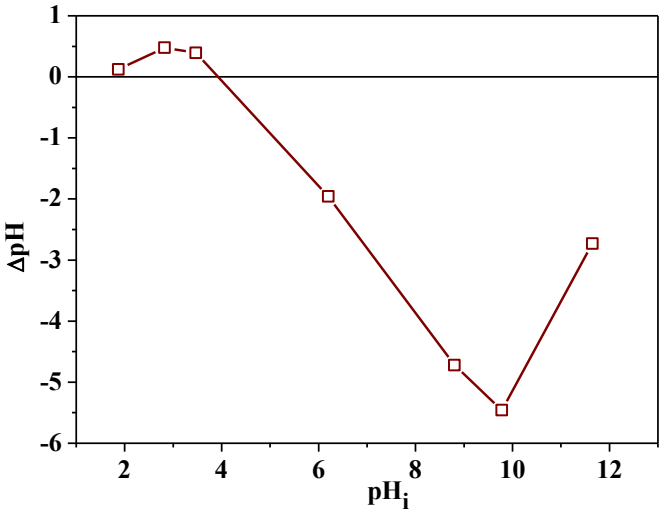


Figure 3.3.2.1. ΔpH *vs*. pH$_i$ plot per la determinazione del PZC per a) per BP H_2O, b) per OP Raw e c) per GP H_2O.

Il valore di PZC determinato per il pastazzo di bergamotto risulta confrontabile con quello riportato per bucce di limone tal quali [159], mentre è inferiore rispetto a quelli ottenuti per materiali sottoposti a pre-trattamenti chimici più spinti [144]. Valori di PZC compresi tra circa 4.0 e 5.0 sono stati riportati per diversi scarti agrumari in condizioni sperimentali differenti [137, 160], evidenziando l'influenza della forza ionica e del trattamento preliminare sulla risposta di carica superficiale. Per la vinaccia pre-trattata in acqua, il valore di PZC ottenuto, pari a 3.96, risulta in buon accordo con quanto pubblicato per scarti di semi d'uva [161], confermando una superficie prevalentemente carica negativamente già a pH debolmente acidi. Nel caso della sansa di olive essiccata, il valore di PZC pari a 5.82 è confrontabile con quelli riportati per residui di frantoio oleario [160], mentre valori più elevati sono stati osservati per materiali analoghi in condizioni di forza ionica maggiore o in differenti mezzi elettrolitici, come discusso in letteratura [145, 162]. Nel complesso, i valori di PZC ottenuti risultano coerenti con i parametri acido-base determinati mediante titolazioni potenziometriche. In particolare, i valori più bassi osservati per BP e GP riflettono l'elevata presenza di gruppi carbossilici, mentre il valore più elevato per OP è compatibile con una minore densità di tali gruppi e con una maggiore stabilità della carica positiva superficiale a pH acidi. Questa caratterizzazione fornisce un ulteriore elemento interpretativo per comprendere il comportamento di carica dei biosorbenti nelle condizioni operative adottate negli studi di adsorbimento, senza introdurre ipotesi aggiuntive rispetto a quelle già discusse sulla base delle proprietà acido-base.

3.4 Studi di adsorbimento in batch

3.4.1 Confronto preliminare della capacità di adsorbimento dei materiali

I test preliminari di adsorbimento condotti in condizioni batch a pH iniziale pari a 5.0 consentono un confronto diretto tra le diverse biomasse lignocellulosiche e i relativi pretrattamenti, utilizzando come parametro quantitativo la capacità di adsorbimento all'equilibrio, q_e calcolato attraverso l'Eq.(2.6). I risultati ottenuti, riassunti nell'istogramma in Figura 3.4.1.1, mostrano una chiara dipendenza delle prestazioni sia dal tipo di materiale sia dal trattamento preliminare adottato. Nel caso del pastazzo di bergamotto, i campioni tal quali (Raw) mostrano capacità di adsorbimento limitate nei confronti di Nd^{3+} e Dy^{3+}. Al contrario, i campioni pre-trattati in acqua evidenziano un incremento significativo dei valori di q_e, indicando che il trattamento acquoso favorisce una maggiore disponibilità e accessibilità dei siti superficiali coinvolti nell'interazione con i cationi metallici. Il pre-trattamento con acido nitrico determina anch'esso un aumento della capacità di adsorbimento rispetto ai campioni tal quali, ma i valori di q_e ottenuti, dell'ordine di 0.22 mmol g^{-1}, rimangono inferiori a quelli misurati per i corrispondenti campioni trattati in acqua, che raggiungono valori prossimi a 0.27 mmol g^{-1}. Per la

vinaccia, il campione Raw mostra valori di q_e intorno a 0.10 mmol g^{-1}, leggermente inferiori a quelli del campione pre-trattato in acqua e superiori a quelli ottenuti dopo trattamento acido, mentre per la sansa di olive il materiale tal quale presenta prestazioni complessivamente migliori rispetto ai campioni pretrattati, per i quali si osserva una riduzione della capacità di adsorbimento sia dopo trattamento in acqua sia in acido nitrico. Le differenze osservate tra pastazzo di bergamotto, vinaccia e sansa di olive sono coerenti con le loro caratteristiche chimiche e con le proprietà acido-base delle superfici. Le biomasse agrumarie, ricche in polisaccaridi contenenti gruppi carbossilici e ossidrilici, favoriscono l'interazione con i cationi delle terre rare attraverso meccanismi di complessazione e scambio ionico [136, 146]. Al contrario, la maggiore presenza di lignina e frazioni fenoliche nella vinaccia e nella sansa di olive può limitare l'accessibilità dei gruppi carbossilici e ridurre l'efficacia del biosorbimento.

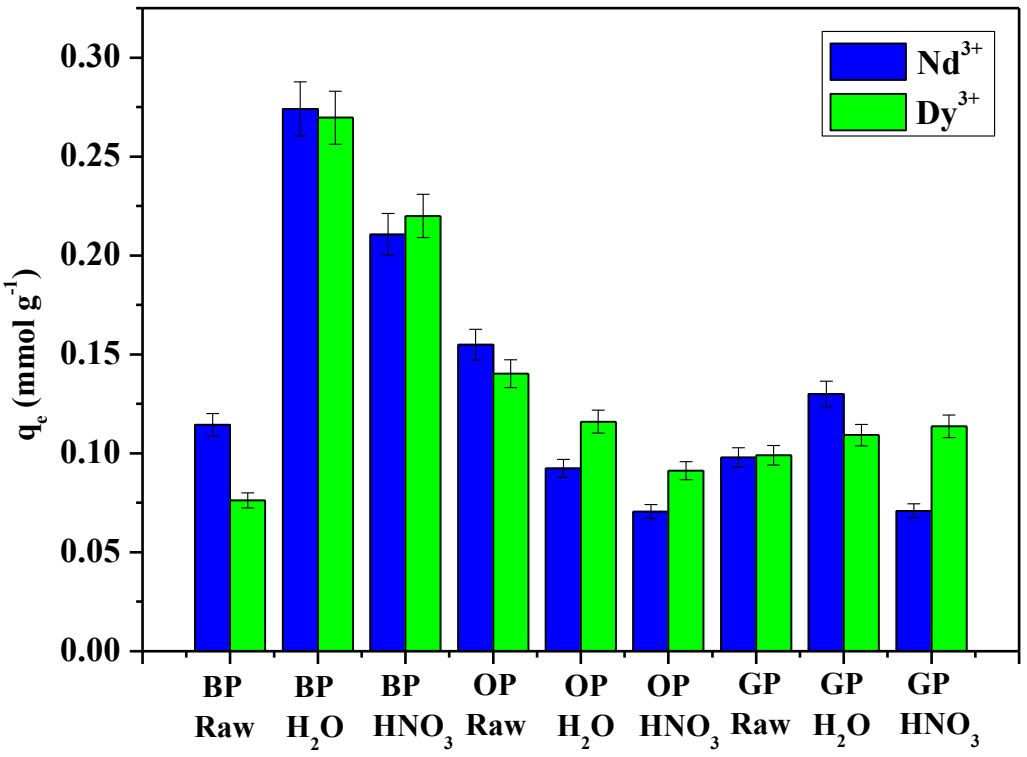


Figura 3.4.1.1. Confronto della capacità di adsorbimento di tutte le biomasse (tal quali e pretrattate) nei confronti di Nd^{3+} e Dy^{3+} in condizioni batch a pH_i = 5.0.

Tabella 3.4.1.1. Valori numerici calcolati durante lo screening della capacità di adsorbimento di tutti i materiali a base di BP, GP e OP nei confronti di Nd^{3+} e Dy^{3+}.

Adsorbente	q_e [a] Nd^{3+}	q_e [a] Dy^{3+}
BP Raw	0.115 ± 0.006	0.076 ± 0.004
BP H_2O	0.274 ± 0.014	0.270 ± 0.014
BP HNO_3	0.211 ± 0.010	0.220 ± 0.011
OP Raw	0.155 ± 0.008	0.140 ± 0.007
OP H_2O	0.092 ± 0.005	0.116 ± 0.006
OP HNO_3	0.071 ± 0.003	0.091 ± 0.005
GP Raw	0.098 ± 0.005	0.099 ± 0.005
GP H_2O	0.130 ± 0.006	0.109 ± 0.005
GP HNO_3	0.071 ± 0.004	0.114 ± 0.006

[a] in mmol g^{-1} ± std. dev.

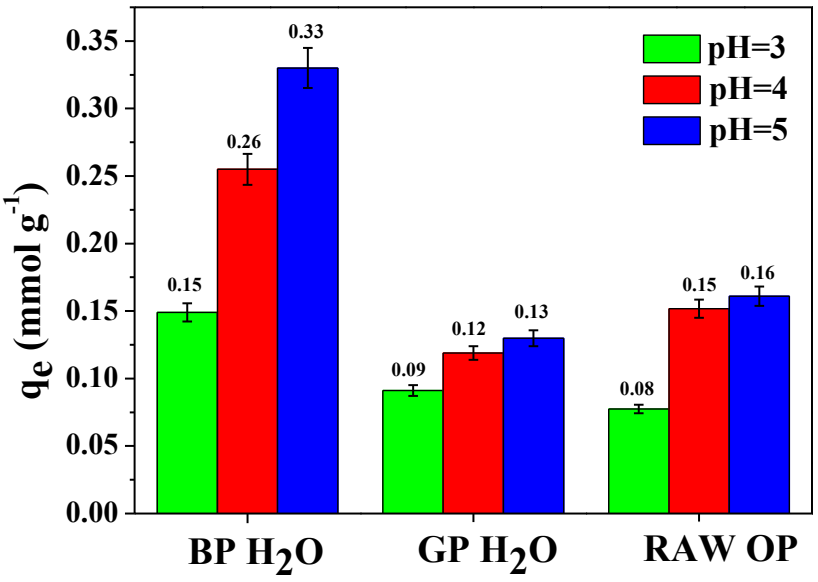
Sulla base dei risultati riportati in Figura 3.4.1.1 e in Tabella 3.4.1.1, i tre materiali che mostrano le migliori prestazioni complessive nei test preliminari di adsorbimento sono BP pre-trattato in acqua (BP H_2O), GP pre-trattato in acqua (GP H_2O) e OP tal quale (OP Raw), che sono stati pertanto selezionati come materiali di riferimento per gli studi successivi.

3.4.2 Effetto del pH sulle prestazioni di adsorbimento

L'influenza del pH iniziale della soluzione sulle prestazioni di adsorbimento è stata valutata mediante prove in batch condotte sui materiali selezionati dallo screening preliminare, ossia BP H_2O, GP H_2O e OP Raw, operando a valori di pH iniziale pari a 3.0, 4.0 e 5.0, arrestando l'indagine a pH ~ 5.0 al fine di evitare l'insorgenza di fenomeni di formazione di specie poco solubili dei lantanidi in soluzione acquosa, che avrebbero compromesso l'interpretazione dei dati di adsorbimento. I risultati, espressi in termini di capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e calcolati attraverso l' Eq.(2.6) per Nd^{3+} e Dy^{3+}, sono riportati in Figura 3.4.2.1 e mostrano un andamento chiaramente dipendente dal pH per tutti i materiali considerati. Per ciascun biosorbente si osserva un incremento progressivo della capacità di adsorbimento al crescere del pH iniziale della soluzione. In particolare, a pH ~ 3.0 i valori di q_e risultano sistematicamente più bassi, indicando che in ambiente acido l'elevata concentrazione di protoni in soluzione limita l'interazione dei cationi delle terre rare con i siti attivi superficiali. Tale comportamento può essere coerente con un meccanismo di competizione diretta tra H^+ e cationi metallici trivalenti per i gruppi carbossilici e ossidrilici presenti sulla superficie del biosorbente, che a pH più bassi risultano prevalentemente protonati e quindi meno disponibili per l'adsorbimento. All'aumentare del pH iniziale fino a valori di 4.0 e 5.0 si osserva una progressiva attivazione dei siti superficiali, con conseguente incremento dei valori di q_e per entrambi i lantanidi. Il massimo delle prestazioni è raggiunto a pH ~ 5.0, condizione nella quale i gruppi carbossilici risultano in larga parte deprotonati, favorendo l'instaurazione di interazioni di tipo elettrostatico con Nd^{3+} e Dy^{3+}. In questo

intervallo di pH, l'assenza di fenomeni significativi di precipitazione e la stabilità delle specie metalliche in soluzione consentono di attribuire l'aumento di q_e prevalentemente a processi di adsorbimento superficiale.

a)



b)

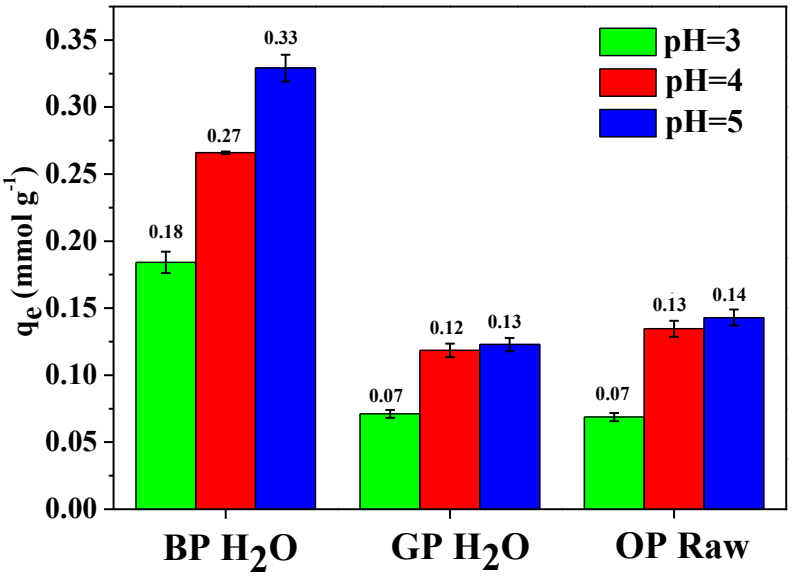


Figura 3.4.2.1. Valori di q_e per l'adsorbimento di Nd^{3+} (a) e Dy^{3+} (b) su BP H_2O, GP H_2O e OP Raw in soluzione acquosa, a pH iniziale pari a 3.0, 4.0 e 5.0, a t = 25 °C.

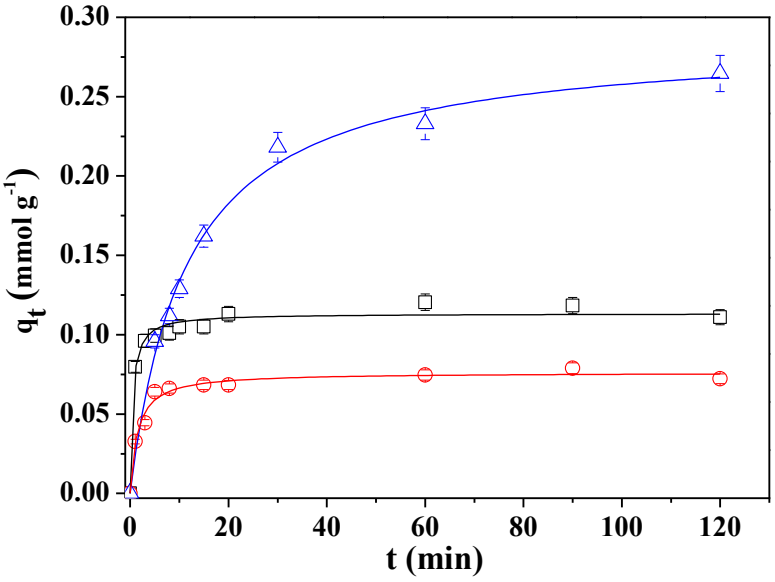
Il comportamento osservato risulta coerente con quanto discusso in letteratura per biomasse lignocellulosiche e biosorbenti a base di scarti agrumari, nei quali la capacità di adsorbimento dei cationi metallici aumenta al diminuire della competizione protonica e con la progressiva

deprotonazione dei gruppi carbossilici superficiali [111, 146]. Inoltre, la maggiore sensibilità al pH osservata per BP H_2O rispetto a GP H_2O e OP Raw è coerente con la più elevata densità di siti carbossilici determinata mediante titolazioni potenziometriche.

3.4.3 Cinetica di adsorbimento

La cinetica di adsorbimento degli ioni Nd^{3+} e Dy^{3+} sui biosorbenti BP H_2O, OP Raw e GP H_2O è stata analizzata in assenza di mezzo ionico, monitorando l'evoluzione temporale della quantità di catione metallico adsorbita q_t in funzione del tempo di contatto utilizzando l'Eq.(2.7). I dati sperimentali sono stati interpretati mediante l'applicazione di diversi modelli cinetici comunemente utilizzati negli studi di biosorbimento di terre rare, ovvero il modello di pseudo-primo ordine (PFO, Eq.(2.8)), il modello di pseudo-secondo ordine (PSO, Eq.(2.9)), quello di pseudo-ordine generale (PGO, Eq.(2.10)), il modello di diffusione intraparticellare (DEM, Eq.(2.11)) e il modello di Boyd (Eq.(2.13)–(2.15)), seguendo approcci analoghi a quelli riportati in letteratura per sistemi REE–biomassa [56, 125, 163]. I profili cinetici q_t *vs* t e i relativi fitting ottenuti mediante il modello PSO sono riportati in Figura 3.4.3.1. Per entrambi gli ioni metallici, OP Raw e GP H_2O mostrano un rapido adsorbimento iniziale seguito dal raggiungimento dell'equilibrio entro circa 20 min, mentre BP H_2O presenta un avvicinamento più graduale allo stato di equilibrio, con tempi caratteristici dell'ordine di circa 120 min. Un comportamento cinetico a due stadi, caratterizzato da una fase iniziale rapida e da una successiva fase di rallentamento, è ampiamente riportato per biosorbenti lignocellulosici e materiali naturali impiegati per il recupero di REE e metalli multivalenti [89, 164-166].

a)



b)

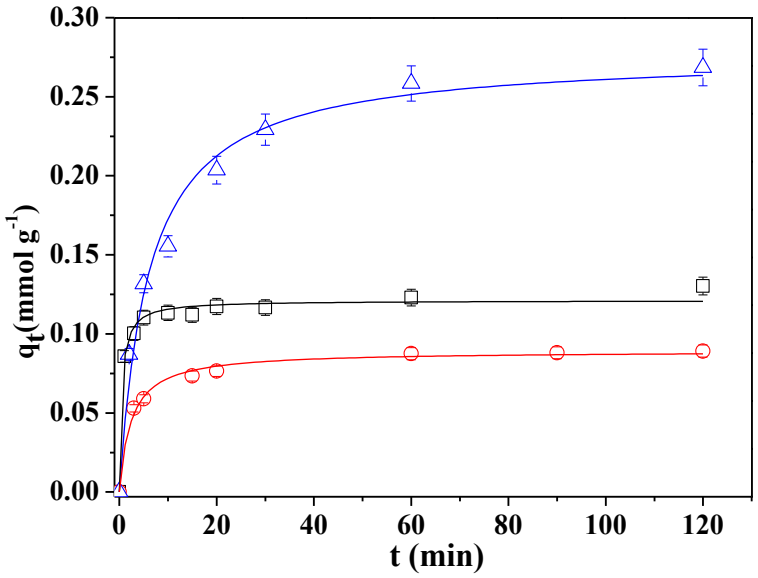


Figura 3.4.3.1 Cinetiche di adsorbimento secondo il modello di pseudo-secondo ordine (PSO) degli ioni Dy^{3+} (a) e Nd^{3+} (b) BP H_2O (△), OP Raw (□) e GP H_2O (○).

I parametri cinetici ottenuti dall'applicazione del modello PSO, inclusi la capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e, la costante di velocità k_2 e gli indicatori statistici R^2 e RMSE, sono riportati in Tabella 3.4.3.1. A parità di ione, BP H_2O mostra i valori più elevati di q_e, ma è caratterizzato da costanti cinetiche k_2 inferiori rispetto a OP Raw e GP H_2O. Al contrario, OP Raw e GP H_2O presentano valori di k_2 più elevati, associati a un più rapido raggiungimento dell'equilibrio, come osservato anche in altri studi su biomasse non modificate [89, 98, 165].

Tabella 3.4.3.1. Parametri dell'equazione cinetica di pseudo-secondo ordine (PSO) per l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose a $pH_i \sim 5.0$ e $t = 25$ °C.

M^{3+}	Adsorbente	q_e [a]	k_2 [b]	R^2	RMSE[c]
Nd^{3+}	OP Raw	0.11 ± 0.01	18 ± 4	0.9850	0.0047
	GP H_2O	0.08 ± 0.01	8 ± 1	0.9837	0.0037
	BP H_2O	0.32 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.9929	0.0073
Dy^{3+}	OP Raw	0.12 ± 0.01	17 ± 3	0.9863	0.0047
	GP H_2O	0.09 ± 0.01	4 ± 1	0.9848	0.0027
	BP H_2O	0.25 ± 0.01	0.70 ± 0.10	0.9839	0.0117

[a] mmol g^{-1} ± dev. st.; [b] g (mmol·min)$^{-1}$ ± dev. st.; [c] Root Mean Square Error, mmol g^{-1}.

Il confronto tra Nd^{3+} e Dy^{3+} sullo stesso biosorbente evidenzia differenze iono-specifiche nei parametri cinetici. In particolare, su BP H_2O, Dy^{3+} presenta valori di k_2 superiori rispetto a Nd^{3+}, indicando una cinetica iniziale più rapida. Tale andamento è coerente con la contrazione lantanidica, che comporta una diminuzione del raggio ionico procedendo lungo la serie e un conseguente aumento

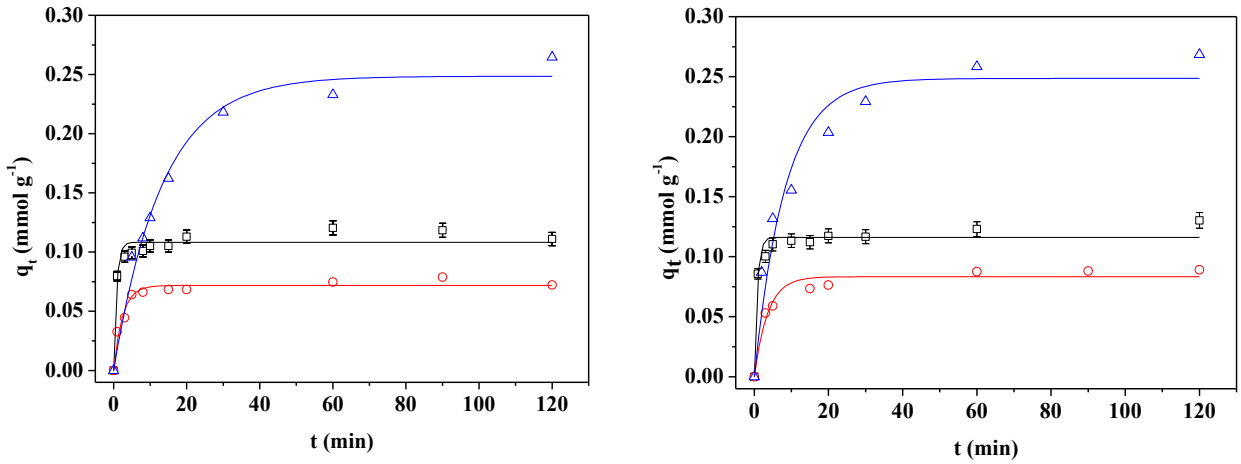
della densità di carica. Secondo i dati di letteratura [167], lo ione Dy^{3+} presenta un raggio ionico inferiore rispetto a Nd^{3+}, condizione che favorisce una più efficiente interazione iniziale con i gruppi ossigeno-donatori superficiali, in accordo con quanto già osservato per sistemi analoghi [10, 114]. Su OP Raw e GP H_2O, le differenze tra i due ioni risultano meno marcate, verosimilmente a causa del rapido esaurimento dei siti più accessibili. Il confronto con i dati di letteratura, riportato in Tabella 3.4.3.2, evidenzia che, nonostante una cinetica più lenta rispetto a OP Raw e GP H_2O nel presente studio, BP H_2O presenta valori di k_2 superiori a quelli riportati per numerosi biosorbenti lignocellulosici non modificati, quali bucce di banana e residui agrumari [56, 165].

Tabella 3.4.3.2 Costanti di velocità di pseudo-secondo ordine (k_2) per l'adsorbimento delle terre rare su diversi biosorbenti lignocellulosici.

Adsorbente	REE	k_2 [a]	Rif.
Scarto di banana	Nd^{3+}	0.027	[56]
Buccia di banana	Dy^{3+}	0.019	[56]
Buccia di arancia	La^{3+}	0.017	[89]
Buccia di pompelmo	Ce^{3+}	0.020	[165]
Vinaccia di uva	La^{3+}	0.008	[168]

[a] g (mmol·min)$^{-1}$ ± dev. st.;

Il modello PFO i cui parametri sono riportati in Tabella 3.4.3.3 e i cui fitting sono mostrati in Figura 3.4.3.2, descrive in modo accettabile la fase iniziale dell'adsorbimento, ma risulta inadeguato nel rappresentare l'intero profilo temporale, come osservato per sistemi REE–biosorbente [123, 163].



a) Nd^{3+} b) Dy^{3+}

Figura 3.4.3.2. Cinetiche di adsorbimento secondo il modello di pseudo-primo ordine (PFO) degli ioni Nd^{3+} (a) e Dy^{3+} (b) su BP H_2O **(△),** OP Raw (□), e GP H_2O (○) in assenza di mezzo ionico e t = 25 °C.

Tabella 3.4.3.3. Parametri dell'equazione cinetica di pseudo-primo ordine (PFO) per l'adsorbimento degli ioni Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose a pH_i 5.0 e t = 25 °C.

M^{3+}	Adsorbente	q_e [a]	k_1 [b]	R^2	RMSE[c]
Nd^{3+}	OP Raw	0.11 ± 0.01	1.24 ± 0.25	0.9481	0.0076
	GP H_2O	0.07 ± 0.01	0.41 ± 0.06	0.9576	0.0050
	BP H_2O	0.25 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.9819	0.0118
Dy^{3+}	OP Raw	0.12 ± 0.01	1.23 ± 0.24	0.9567	0.0078
	GP H_2O	0.08 ± 0.01	0.28 ± 0.05	0.9553	0.0063
	BP H_2O	0.25 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.9407	0.0225

[a] mmol g^{-1} ± dev. st.; [b] min^{-1} ± dev. st.; [c] Root Mean Square Error, mmol g^{-1}.

I modelli PGO e DEM, riportati rispettivamente nelle Figure 3.4.3.3–3.4.3.4 e Tabelle 3.4.3.4–3.4.3.5, forniscono in alcuni casi buoni fitting statistici, ma mostrano parametri fortemente correlati e affetti da incertezze elevate, limitandone l'affidabilità interpretativa [105].

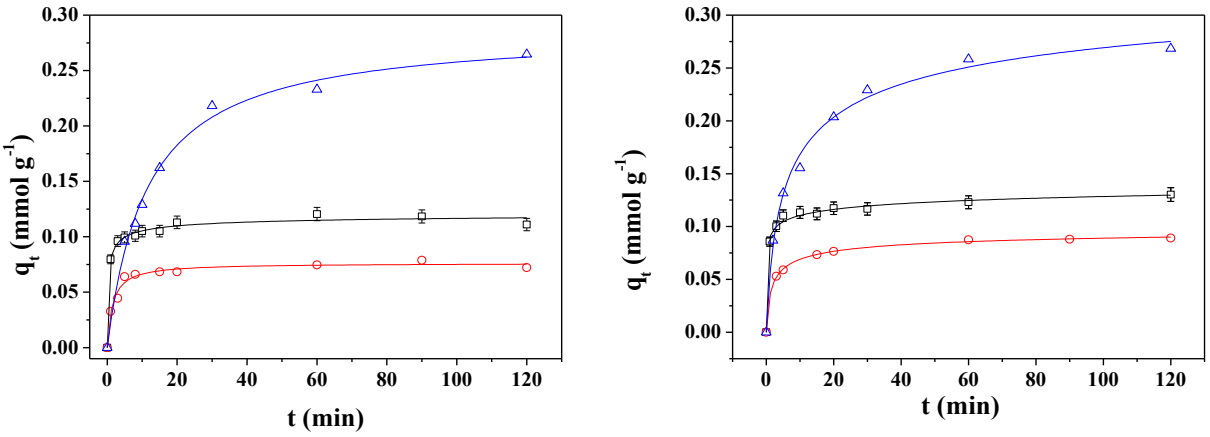
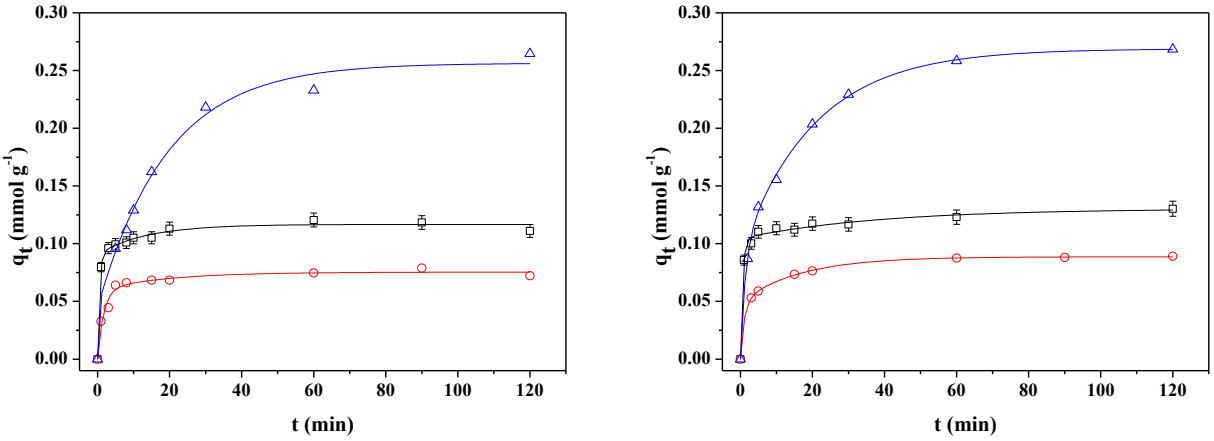


Figure 3.4.3.3. Cinetiche di adsorbimento secondo il modello di pseudo-ordine generale (PGO) degli ioni Nd^{3+} (a) e Dy^{3+} (b) su BP H_2O **(△),** OP Raw (□) e GP H_2O (○), in assenza di mezzo ionico a t = 25 °C.

Tabella 3.4.3.4. Parametri dell'equazione cinetica di pseudo ordine generale (PGO) per l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose a $pH_i \sim 5.0$ e $t = 25$ °C.

M^{3+}	Adsorbente	q_e [a]	k_n [b]	n [c]	R^2	RMSE[d]
Nd^{3+}	OP Raw	0.12 ± 0.01	1271 ± 3512	4 ± 1	0.9886	0.0036
	GP H_2O	0.08 ± 0.01	0.28 ± 0.05	1 ± 1	0.9741	0.0039
	BP H_2O	0.29 ± 0.03	0.12 ±0.02	2 ± 1	0.9915	0.0079
Dy^{3+}	OP Raw	0.23 ± 0.20	$6 \cdot 10^{10} \pm 1 \cdot 10^{10}$	15 ± 22	0.9929	0.0032
	GP H_2O	0.11 ± 0.01	625 ± 968	4 ± 1	0.9987	0.0011
	BP H_2O	0.40 ± 0.11	6.00 ± 4.78	5 ± 1	0.9919	0.0083

[a] [a] mmol g^{-1} ± dev. st.; [b] [(1 min^{-1}) $(g \cdot mmol)^{(n-1)}$)] ± dev. st.; [c] ordine generale di adsorbimento; [d] Root Mean Square Error, mmol g^{-1}.



a) b)

Figura 3.4.3.4. Cinetiche di adsorbimento secondo il modello della diffusione intraparticellare (DEM) degli ioni Nd^{3+} (a) e Dy^{3+} (b) su BP H_2O **(△),** OP Raw (□) e GP H_2O (○) in assenza di mezzo ionico a $t = 25$ °C.

Tabella 3.4.3.5. Parametri dell'equazione cinetica del modello di diffusione intraparticellare (DEM) per l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose a pH ~ 5.0 e $t = 25$ °C.

M^{3+}	Adsorbente	q_e [a]	α [b]	k_{p1} [c]	k_{p2} [c]	R^2	RMSE[d]
Nd^{3+}	OP Raw	0.12 ± 0.01	0.22 ± 0.04	0.07 ± 0.01	1.94 ± 0.35	0.9912	0.0031
	GP H_2O	0.07 ± 0.01	0.20 ± 0.14	0.05 ± 0.07	0.60 ± 0.20	0.9658	0.0045
	BP H_2O	0.26 ± 0.08	0.82 ± 0.06	0.05 ± 0.01	430 ± 1	0.9807	0.0094
Dy^{3+}	OP Raw	0.13 ± 0.01	0.19 ± 0.02	0.03 ± 0.01	1.66 ± 0.20	0.9928	0.0032
	GP H_2O	0.09 ± 0.01	0.44 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.94 ± 0.13	0.9997	0.0011
	BP H_2O	0.27 ± 0.11	0.65 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.74 ± 0.13	0.9987	0.0083

[a] mmol g^{-1} ± dev. st., [b] ($0 < \alpha < 1$); [c] min^{-1} ± dev. st.; [d] Root Mean Square Error, mmol g^{-1}.

L'analisi mediante il modello di Boyd (Eq.(2.13)–(2.15)), riportata in Figura 3.4.3.5 e Tabella 3.4.3.6, mostra che nessuno dei sistemi presenta rette passanti per l'origine, indicando che la diffusione intraparticellare non può essere considerata l'unico stadio limitante del processo.

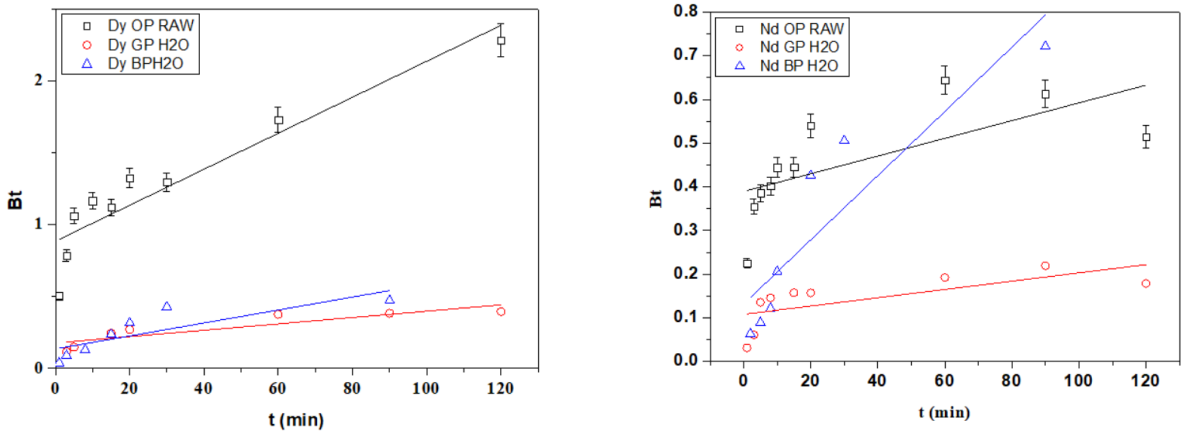


Figura 3.4.3.5. Grafici di dispersione di B_t in funzione del tempo per (a) Dy^{3+} e (b) Nd^{3+}, secondo il modello cinetico di Boyd, in assenza di mezzo ionico a t = 25 °C.

Tabella 3.4.3.6. Parametri del modello di Boyd per i sistemi in esame.

Adsorbente	M^{3+}	Slope (min^{-1})	Intercetta	R^2
OP Raw	Dy^{3+}	0.012 ± 0.002	0.885 ± 0.080	0.8556
OP Raw	Nd^{3+}	0.002 ± 0.001	0.389 ± 0.040	0.3912
GP H_2O	Dy^{3+}	0.003 ± 0.001	0.176 ± 0.030	0.7467
GP H_2O	Nd^{3+}	0.009 ± 0.003	0.108 ± 0.020	0.3968
BP H_2O	Dy^{3+}	0.005 ± 0.001	0.153 ± 0.051	0.6156
BP H_2O	Nd^{3+}	0.007 ± 0.001	0.132 ± 0.060	0.7882

± dev. st.

Questo risultato suggerisce un ruolo dominante della diffusione attraverso il film liquido esterno, in linea con quanto osservato per sistemi multicomponente e biosorbenti naturali [169].

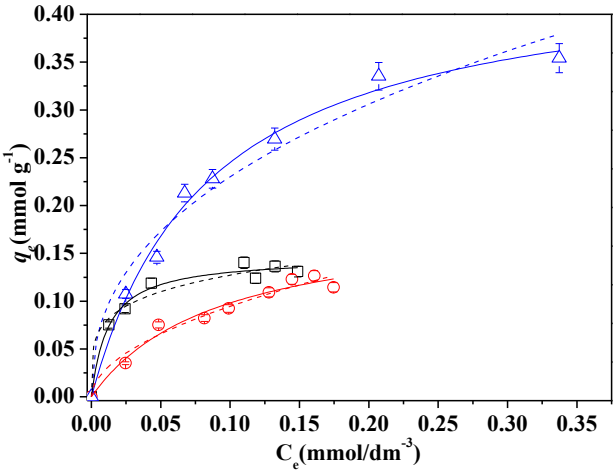
Nel complesso, i risultati indicano che BP H_2O coniuga un'elevata capacità di adsorbimento con cinetiche competitive rispetto a quelle riportate in letteratura, risultando promettente per applicazioni in sistemi a flusso continuo.

3.4.4 Isoterme di adsorbimento in batch

Definite le condizioni operative ottimali, i dati di equilibrio ottenuti dalle prove in batch sono stati analizzati in termini di relazione tra la quantità di catione adsorbita all'equilibrio (q_e) e la concentrazione residua in soluzione (C_e), che costituiscono la base per lo studio delle isoterme di

adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+}. L'interpretazione dei dati ottenuti è stata eseguita mediante l'utilizzo dei modelli di isoterme di Freundlich (Eq.(2.16)) e Langmuir (Eq.(2.17)). I grafici di dispersione ed i fitting relativi ai due modelli sono mostrati in Figura 3.4.4.1, mentre i parametri ottenuti dai modelli di Langmuir e Freundlich sono riportati in Tabella 3.4.4.1.

a)



b)

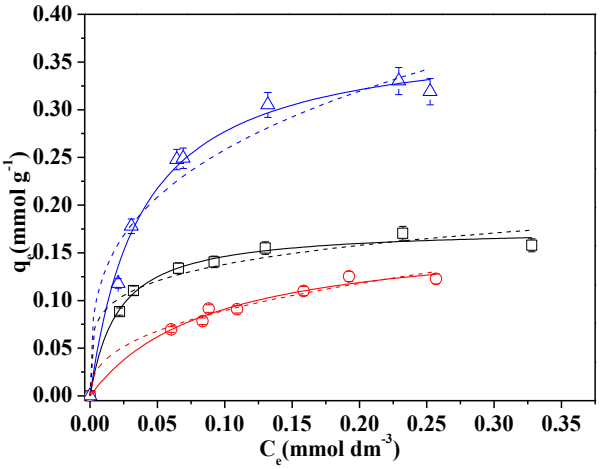


Figura 3.4.4.1. Isoterme di adsorbimento degli ioni Dy^{3+} (a) e Nd^{3+} (b) su BP H_2O (△), OP Raw (□) e GP H_2O (○) in soluzione acquosa a t = 25 °C. I dati sperimentali sono stati elaborati mediante i modelli di Langmuir (linea continua) e Freundlich (linea tratteggiata).

Tabella 3.4.4.1. Parametri delle isoterme di Langmuir e di Freundlich per l'adsorbimento degli ioni Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose su OP Raw, GP H_2O e BP H_2O a t = 25 °C, in assenza di mezzo ionico.

M^{3+}	Adsorbente	pH_i[a]	pH_e[b]	q_m[c]	K_L[d]	R^2	RMSE[e]	K_F[f]	n	R^2	RMSE[e]
Nd^{3+}	OP RAW	5.0	4.1	0.18 ± 0.01	48 ± 6	0.9905	0.0054	0.22 ± 0.02	5.1 ± 0.9	0.9625	0.0107
	GP H_2O	5.0	4.0	0.17 ± 0.01	11 ± 2	0.9835	0.0052	0.22 ± 0.02	2.5 ± 0.3	0.9763	0.0062
	BP H_2O	5.0	3.4	0.38 ± 0.01	27 ± 3	0.9915	0.0105	0.53 ± 0.05	3.2 ± 0.5	0.9523	0.0249
Dy^{3+}	OP RAW	5.0	4.1	0.14 ± 0.01	81 ± 17	0.9699	0.0076	0.21 ± 0.02	4.7 ± 0.8	0.9641	0.0084
	GP H_2O	5.0	4.0	0.16 ± 0.01	17 ± 6	0.9240	0.0106	0.26 ± 0.04	2.3 ± 0.4	0.9217	0.0108
	BP H_2O	5.0	3.2	0.45 ± 0.02	12 ± 1	0.9912	0.0112	0.59 ± 0.05	2.4 ± 0.3	0.9668	0.0216

[a] pH iniziale della soluzione contenente gli ioni delle terre rare; [b] valore medio del pH all'equilibrio di adsorbimento; [c] in mmol g^{-1} ± dev. std.; [d] in dm^3 $mmol^{-1}$ ± dev. std.; [e] Root Mean Square Error; [f] (mmol g^{-1}) (dm^3 $mmol^{-1}$)$^{1/n}$.

Come osservazione preliminare, il miglior fitting dei dati sperimentali è stato ottenuto mediante il modello di Langmuir come evidenziato dai valori più elevati di R^2 e dai valori più bassi di RMSE. Considerando i valori di capacità massima di adsorbimento q_m (0.38 mmol g^{-1} per Nd^{3+} e 0.45 mmol g^{-1} per Dy^{3+}, Tabella 3.4.4.1) a $pH_i \sim 5.0$, BP H_2O risulta il materiale adsorbente più efficiente per entrambi gli ioni. Per Nd^{3+} seguono, in termini di prestazioni, OP Raw e GP H_2O, mentre per Dy^{3+} l'ordine risulta invertito. La maggiore capacità di adsorbimento di BP H_2O può essere attribuita alle sue proprietà acido-base, come già discusso nella Sezione 3.3.1. Difatti, BP H_2O presenta un valore di log K^H pari a 3.65 a t = 25 °C, inferiore a quelli determinati per GP H_2O e OP Raw, pari a 4.30 e 4.29, rispettivamente; come già discusso, tale differenza indica che, per valori di log K^H più bassi, i gruppi funzionali considerati si deprotonano più facilmente e risultano quindi presenti, a parità di pH, in una frazione maggiore nella forma carica negativamente, aumentando la disponibilità di siti per l'interazione con i cationi metallici. Inoltre, la densità di tali siti risulta maggiore per BP H_2O, con un valore di 1.10 meq g^{-1}, rispetto a GP H_2O e OP Raw, che presentano concentrazioni pari a 0.23 e 0.43 meq g^{-1}. Dai valori riportati in Tabella 3.4.4.1 emerge che, a pH iniziale pari a 5.0, OP Raw è caratterizzato dai valori più elevati della costante di Langmuir K_L sia per Nd^{3+} sia per Dy^{3+}, pari rispettivamente a 48 e 81 dm^3 $mmol^{-1}$, indicando una maggiore affinità del materiale verso gli ioni Ln^{3+} rispetto a GP H_2O e BP H_2O. Al contrario, GP H_2O mostra valori più bassi di K_L, suggerendo interazioni meno favorevoli con entrambi i cationi. BP H_2O presenta valori intermedi di K_L, inferiori a quelli di OP Raw ma superiori o comparabili a quelli di GP H_2O, a fronte però di capacità massime di adsorbimento significativamente più elevate, in particolare per Dy^{3+}. Questo confronto evidenzia come OP Raw presenti una maggiore affinità per i cationi studiati, mentre BP H_2O risulti più efficace

in termini di capacità adsorbente, sottolineando una differente combinazione tra forza dell'interazione e numero di siti disponibili nel materiale stesso. Infine, dalla Tabella 3.4.4.1, è possibile evidenziare come, in tutti i casi, il pH misurato all'equilibrio risulti inferiore rispetto al pH iniziale della soluzione contenente gli ioni delle terre rare. Questa diminuzione di pH suggerisce un processo di scambio tra i cationi metallici in soluzione e i protoni associati ai gruppi carbossilici presenti sulla superficie, che accompagna l'adsorbimento degli ioni Ln^{3+} sul materiale.

In queste condizioni, le capacità massime di adsorbimento seguono l'ordine $Dy^{3+} > Nd^{3+}$, mentre le costanti di Langmuir mostrano una tendenza opposta. Questa risulta fortemente influenzata dalle differenze in termini di raggio ionico e nella struttura del guscio di idratazione dei cationi metallici; in particolare Nd^{3+} è caratterizzato da un raggio ionico maggiore rispetto a Dy^{3+} (per via della contrazione lantanidica già discussa), possiede un guscio di idratazione più esteso ed una minore energia di desolvatazione, condizioni che favoriscono un'interazione diretta con i gruppi carbossilato superficiali e si riflettono in valori più elevati della costante di affinità K_L. Al contrario, Dy^{3+}, avendo un raggio ionico minore ed un guscio di idratazione più compatto e fortemente legato, tende a stabilire interazioni elettrostatiche più intense con i gruppi carbossilato ed ossidrilici, dando luogo a strati adsorbiti più densi e quindi a capacità massime di adsorbimento superiori, a fronte di un maggiore contributo energetico associato alla desolvatazione [10]. Effetti analoghi legati alle dimensioni ioniche e all'idratazione, a favore delle terre rare pesanti, sono stati riportati dati per biosorbenti derivati da scarti di banana [56]. Per confrontare i risultati ottenuti per BP H_2O, è stata effettuata un'analisi comparativa delle capacità massime di adsorbimento q_m riportate in letteratura per biomasse di scarto impiegate nel recupero di REEs (Tabella 3.4.4.2).

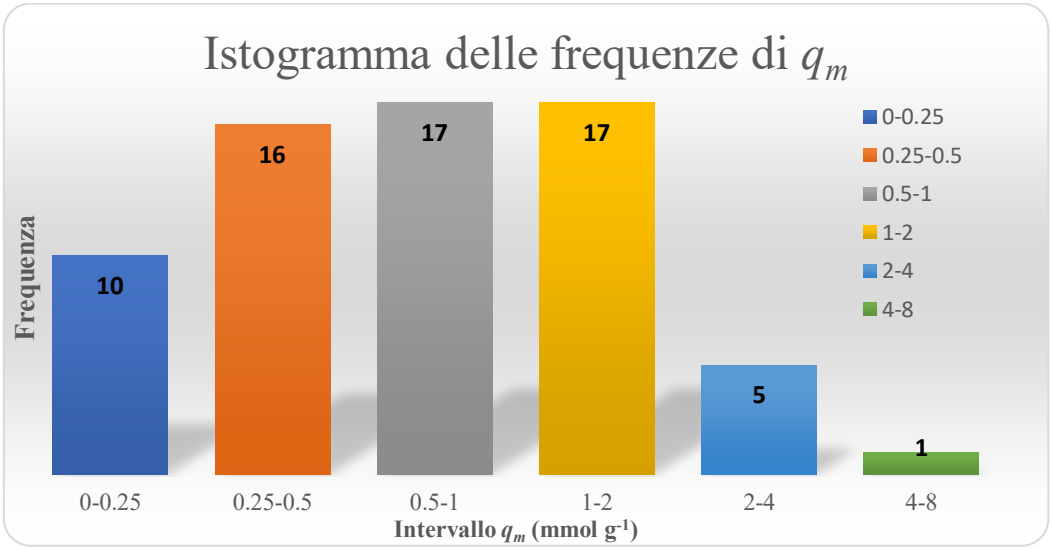
Tabella 3.4.4.2. Valori di q_m riportati in letteratura per l'adsorbimento di Ln^{3+}.

Adsorbente	REE	q_m[a]	Rif.	Adsorbente	REE	q_m[a]	Rif.
Mandarino	La^{3+}	1.114	[89]	Biochar di cactus (pH = 6.5)	Sm^{3+}	2.328	[170]
Carapace di gambero	La^{3+}	7.134	[93]	Biochar di cactus (pH = 3.0)	Sm^{3+}	0.599	[170]
Biochar modificato	La^{3+}	2.606	[171]	Fibre di cactus modificate MnO_2	Sm^{3+}	0.084	[170]
Biochar	La^{3+}	1.980	[171]	Guscio di noce	Sm^{3+}	0.041	[172]
Stocco di mais	La^{3+}	1.784	[93]	Fibre di cactus modificate	Sm^{3+}	0.022	[170]
Segatura di neem	La^{3+}	1.440	[93]	Biochar attivato	Eu^{3+}	2.303	[101]
Squame di pesce	La^{3+}	1.427	[93]	Polvere d'osso	Eu^{3+}	1.330	[173]
Segatura di neem	La^{3+}	1.427	[93]	Radichette di malto	Eu^{3+}	1.027	[97]
Buccia di pompelmo	La^{3+}	1.238	[165]	Biochar di palma (pH = 3.0)	Eu^{3+}	0.810	[101]
Guscio d'uovo	La^{3+}	1.189	[93]	Banana rachis	Eu^{3+}	0.658	[56]
Buccia d'arancia	La^{3+}	1.129	[91]	Gusci di granchio	Eu^{3+}	0.605	[174]
Corona d'ananas	La^{3+}	1.019	[93]	Buccia di banana	Eu^{3+}	0.563	[96]
Guscio d'uovo	La^{3+}	0.720	[95]	Pseudostelo di banana	Eu^{3+}	0.329	[56]
Corona d'ananas	La^{3+}	0.720	[93]	Buccia di banana	Eu^{3+}	0.117	[96]
Gusci di granchio	La^{3+}	0.649	[93]	Guscio di noce	Eu^{3+}	0.038	[172]
Stocco di mais	La^{3+}	0.554	[92]	Guscio di noce	Gd^{3+}	0.032	[172]
Buccia di durian	La^{3+}	0.297	[100]	Galdieria sulphuraria	Tb^{3+}	3.908	[175]
Raspo d'uva	La^{3+}	0.254	[168]	Banana rachis	Tb^{3+}	0.629	[56]
Carapace di gambero	Ce^{3+}	1.558	[176]	Pseudostelo di banana	Tb^{3+}	0.315	[56]
Stocco di mais	Ce^{3+}	1.286	[92]	Buccia di banana	Tb^{3+}	0.220	[56]
Nanoadsorbenti da buccia di arancia	Ce^{3+}	0.509	[177]	Buccia di banana	Tb^{3+}	0.140	[96]
Buccia di pompelmo	Ce^{3+}	1.137	[165]	Residui di banana	Dy^{3+}	0.811	[96]
Polvere di spirulina	Ce^{3+}	0.273	[99]	Buccia d'arancia	Dy^{3+}	0.769	[90]
Raspo d'uva	Ce^{3+}	0.271	[168]	Banana rachis	Dy^{3+}	0.615	[56]
Gusci di granchio	Pr^{3+}	0.480	[178]	Buccia di banana	Dy^{3+}	0.360	[96]
Buccia d'arancia	Pr^{3+}	0.423	[178]	Pseudostelo di banana	Dy^{3+}	0.308	[56]
Stelo di mais	Nd^{3+}	2.440	[92]	Polvere d'osso	Y^{3+}	1.778	[173]
Residui di banana	Nd^{3+}	0.721	[96]	Banana rachis	Y^{3+}	1.125	[56]
Banana rachis	Nd^{3+}	0.693	[56]	Pseudostelo di banana	Y^{3+}	0.562	[56]
Pseudostelo di banana	Nd^{3+}	0.347	[56]	Buccia di durian	Y^{3+}	0.394	[100]
Buccia di banana	Nd^{3+}	0.326	[96]	Buccia di banana	Y^{3+}	0.394	[56]
Buccia di banana	Nd^{3+}	0.243	[56]	Buccia d'arancia	Y^{3+}	0.350	[91]
Polvere d'osso	Nd^{3+}	0.076	[173]	Polvere di spirulina	Yb^{3+}	0.419	[179]

[a] in mmol g^{-1}.

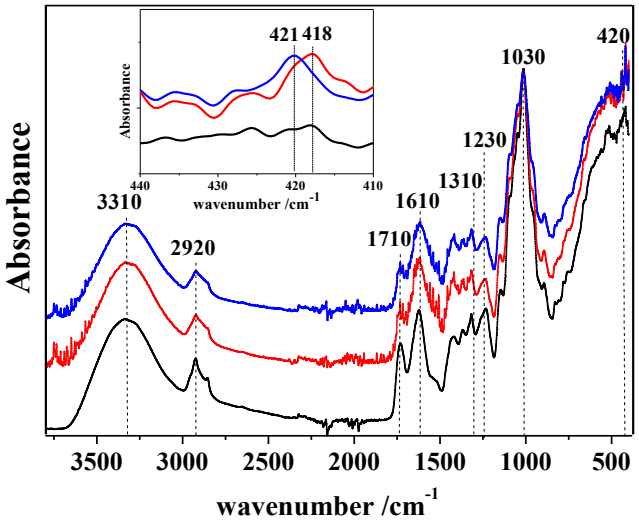
Al fine di rendere più agevole e immediata la lettura comparativa, i valori di q_m riportati in Tabella 3.4.4.2 sono stati analizzati mediante l'istogramma di frequenza riportato in Figura 3.4.4.2. Questa rappresentazione grafica consente di descrivere in modo sintetico la distribuzione statistica delle capacità massime di adsorbimento, evidenziando gli intervalli di valori più ricorrenti e permettendo una distinzione immediata tra prestazioni tipiche e valori estremi, generalmente associati a biosorbenti caratterizzati da una chimica superficiale peculiare o da specifici trattamenti di attivazione. L'istogramma evidenzia una quantità non trascurabile di materiali con capacità molto contenute, collocata nell'intervallo 0 – 0.25 mmol g^{-1}, che comprende biosorbenti quali la polvere d'osso, come riportato per alcuni sistemi a base polveri minerali/biogeniche [173]. La maggior parte dei biosorbenti di origine lignocellulosica, invece, presenta valori di q_m compresi tra circa 0.25 e 0.5 mmol g^{-1} [56, 91, 92, 100, 168, 170, 177, 178]; i dati ottenuti per BP H_2O si collocano pienamente all'interno di questo intervallo, indicando che il esso presenta prestazioni paragonabili a quelle dei materiali appartenenti al gruppo di biosorbenti lignocellulosici, risultando competitivo anche in assenza di funzionalizzazioni chimiche o trattamenti termici. Valori compresi tra 0.5 – 1 mmol g^{-1} sono attribuibili, come si evince dalla Tabella 3.4.4.2, a biomasse attivate chimicamente [89] o termicamente [101], mentre valori più elevati (1 – 2 mmol g^{-1}) sono prevalentemente attribuibili a biosorbenti di natura non lignocellulosica o sottoposti a trattamenti specifici, quali materiali chitinosici derivati da carapaci di crostacei [93] o a biochar attivati ottenuti da fibre vegetali [170]. Gli intervalli di q_m più elevati 2 – 4 [171] e 4 – 8 mmol g^{-1}, scarsamente rappresentati, evidenziano come tali prestazioni siano associate a casi specifici e non rappresentativi del comportamento medio delle biomasse [93].

Figura 3.4.4.2 Istogramma di frequenza dei valori di q_m riportati in letteratura per vari materiali.

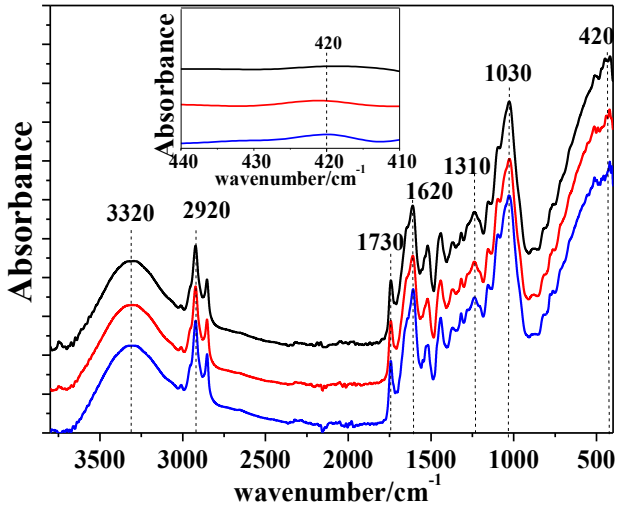


Al fine di confermare sperimentalmente l'avvenuto adsorbimento dei cationi Nd^{3+} e Dy^{3+} sui materiali lignocellulosici e a supporto dell'interpretazione dei risultati ottenuti dalle isoterme di adsorbimento, sono state condotte analisi spettroscopiche e morfologiche sui campioni dopo il contatto con le soluzioni contenenti le terre rare. In particolare, la spettroscopia ATR-FTIR è stata utilizzata come primo strumento di indagine per verificare il coinvolgimento dei gruppi funzionali superficiali, mentre la microscopia elettronica a scansione accoppiata a microanalisi EDX ha fornito una conferma diretta della presenza degli elementi adsorbiti e delle modifiche morfologiche associate al processo. Gli spettri ATR-FTIR, registrati prima e dopo l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} sono riportati in Figura 3.4.4.3 per: a) BP H_2O, b) GP H_2O e c) OP Raw. In tutti i materiali analizzati, il confronto tra gli spettri evidenzia variazioni nell'intensità delle bande associate alle vibrazioni O–H, C–H, C=O, COO^- e C–O–C, indicando un coinvolgimento diretto dei gruppi ossigeno-donatori tipici delle matrici lignocellulosiche nel processo di adsorbimento, come già riportato in letteratura [56]. Oltre alle variazioni di intensità, l'adsorbimento degli ioni delle terre rare induce spostamenti dei massimi di assorbimento attribuibili sia ai gruppi carbossilici protonati sia a quelli deprotonati. Gli scarti in termini di numero d'onda osservati, compresi indicativamente tra 3 e 12 cm^{-1}, riflettono una modifica dell'intorno chimico dei gruppi carbossilato a seguito dell'interazione con i cationi trivalenti. Spostamenti di entità comparabile sono descritti negli studi di Torab-Mostaedi et al. [165], così come nei lavori di Yushin et al. [180] e di Oliveira et al. [102], nei quali il ruolo centrale dei gruppi COO^- nell'adsorbimento dei lantanidi è ampiamente documentato. Un'ulteriore indicazione dell'avvenuta coordinazione è fornita dall'analisi del parametro $\Delta\nu$, definito come la differenza tra i numeri d'onda delle vibrazioni di stiramento asimmetrico e simmetrico dei gruppi carbossilato. Valori di $\Delta\nu$ compresi nell'intervallo 213–216 cm^{-1} sono tipicamente associati alla formazione di complessi carbossilato–REE [89]. Nei campioni di BP H_2O e OP Raw, i valori di $\Delta\nu$ determinati dopo l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} risultano compresi approssimativamente tra 200 e 230 cm^{-1}. Nel caso specifico del pastazzo di bergamotto, l'adsorbimento dei cationi trivalenti è accompagnato anche da un incremento del rapporto di intensità tra le bande attribuibili ai carbossilati, localizzate nella zona tra 1619–1650 cm^{-1}, e quelle associate ai gruppi carbossilici protonati, intorno a 1730–1735 cm^{-1}. Il rapporto $\nu(-COO^-)/\nu(-COOH)$ aumenta sensibilmente dopo il contatto con Nd^{3+} e Dy^{3+} rispetto al materiale tal quale, indicando una maggiore frazione di gruppi carbossilici coinvolti nella coordinazione degli ioni metallici. Ulteriori evidenze spettroscopiche dell'interazione metallo–superficie sono fornite dalla comparsa di nuove bande a bassi numeri d'onda negli spettri dei materiali dopo l'adsorbimento, localizzate intorno a 420 cm^{-1}, attribuibili a vibrazioni di stiramento metallo–ossigeno [56, 181].

a)



b)



c)

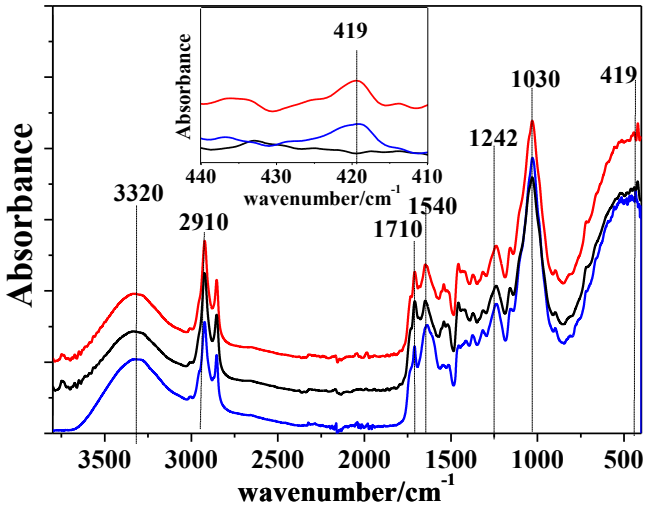


Figura 3.4.4.3. Spettri ATR-FTIR di a) BP H_2O, b) GP H_2O e c) OP Raw prima (linea nera) e dopo l'adsorbimento di Nd^{3+} (linea blu) e Dy^{3+} (linea rossa) a t = 25 °C.

Le evidenze ottenute mediante ATR-FTIR sono state successivamente corroborate dalle analisi SEM-EDX, finalizzate a confermare la presenza degli ioni adsorbiti sulla superfice dei materiali ed a valutare le modifiche morfologiche indotte dal processo. Le immagini SEM dei materiali prima dell'adsorbimento riportate e discusse nella Sezione 3.2.4, mostrano una superficie irregolare e fortemente eterogenea, caratterizzata da strutture fibrose e porose tipiche delle biomasse lignocellulosiche. Dopo l'adsorbimento di Nd^{3+} (Figura 3.4.4.4. a)), la superficie di BP H_2O appare più compatta e meno rugosa, suggerendo una riorganizzazione superficiale associata all'interazione tra il catione metallico e i gruppi funzionali del biosorbente. Nel caso del Dy^{3+} (Figura 3.4.4.4. b)), le modifiche morfologiche risultano meno marcate, con una maggiore persistenza delle strutture fibrillari. In tutti i casi, l'analisi EDX conferma inequivocabilmente la presenza degli elementi adsorbiti sulla superficie del materiale, attraverso l'individuazione dei picchi caratteristici di Nd^{3+} (Figura 3.4.4.4 a)) e Dy^{3+} (Figura 3.4.4.4 b)). Risultati analoghi, sia in termini di segnali elementari sia di variazioni morfologiche, sono stati osservati anche per GP H_2O e OP Raw (Figure 3.4.4.5-6) confermando l'effettivo adsorbimento degli ioni delle terre rare su tutte le biomasse investigate.

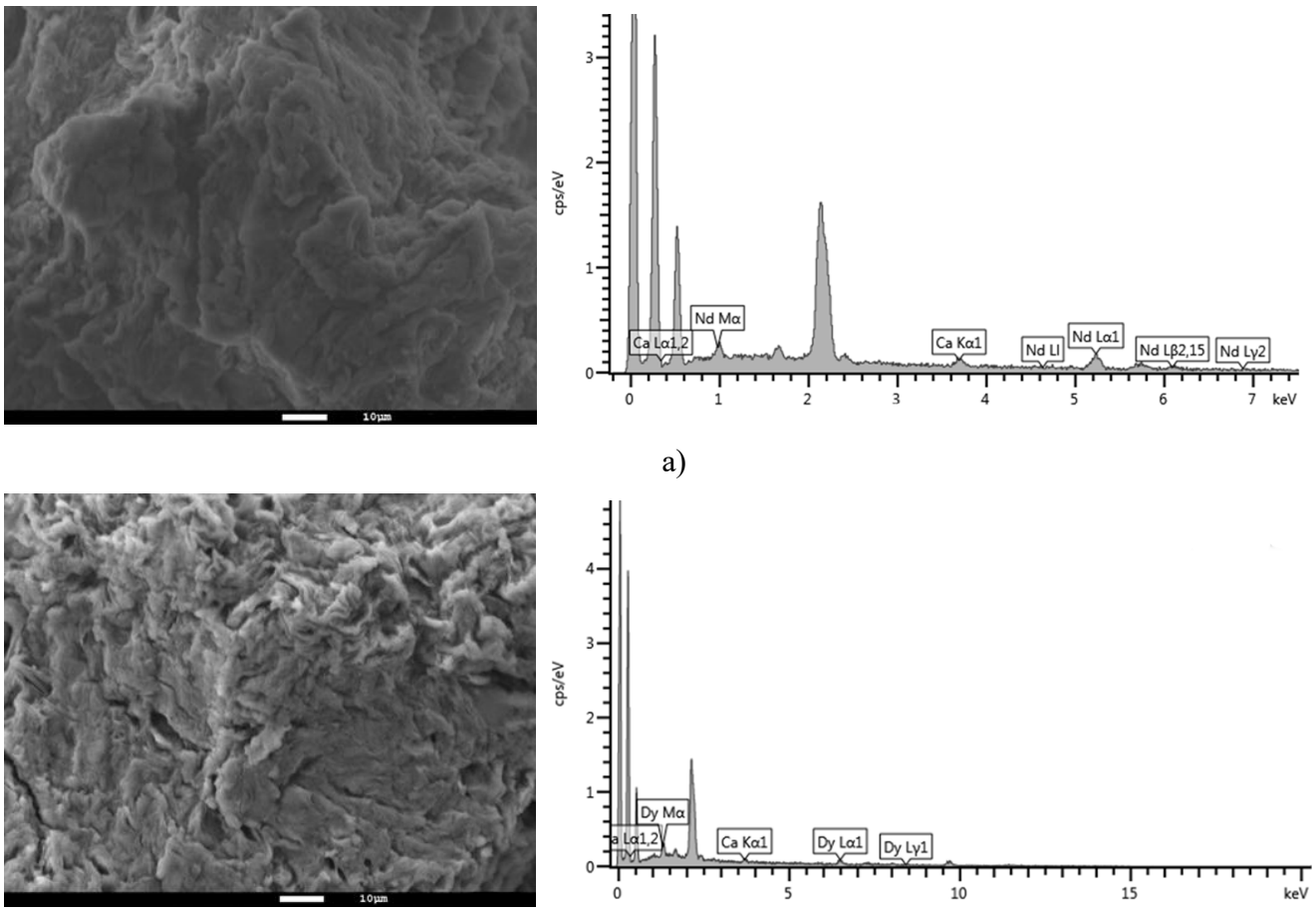


Figura 3.4.4.4. Immagini SEM (sinistra) e analisi EDX (destra) di BP H_2O, dopo l'adsorbimento di a) Nd^{3+} e b) Dy^{3+}.

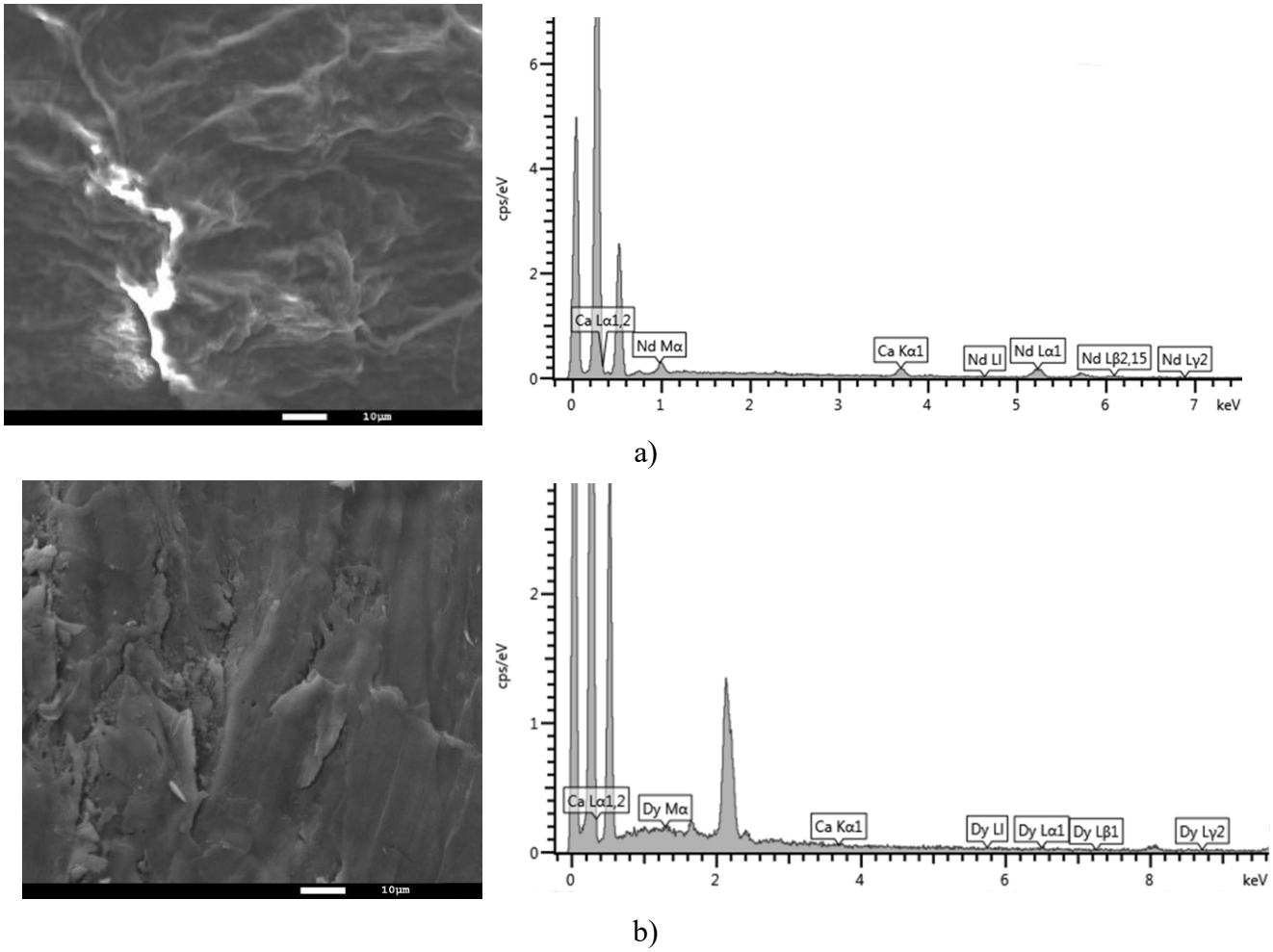


Figura 3.4.4.5. Immagini SEM (sinistra) e analisi EDX (destra) di GP H_2O dopo l'adsorbimento di a) Nd^{3+} e b) Dy^{3+}.

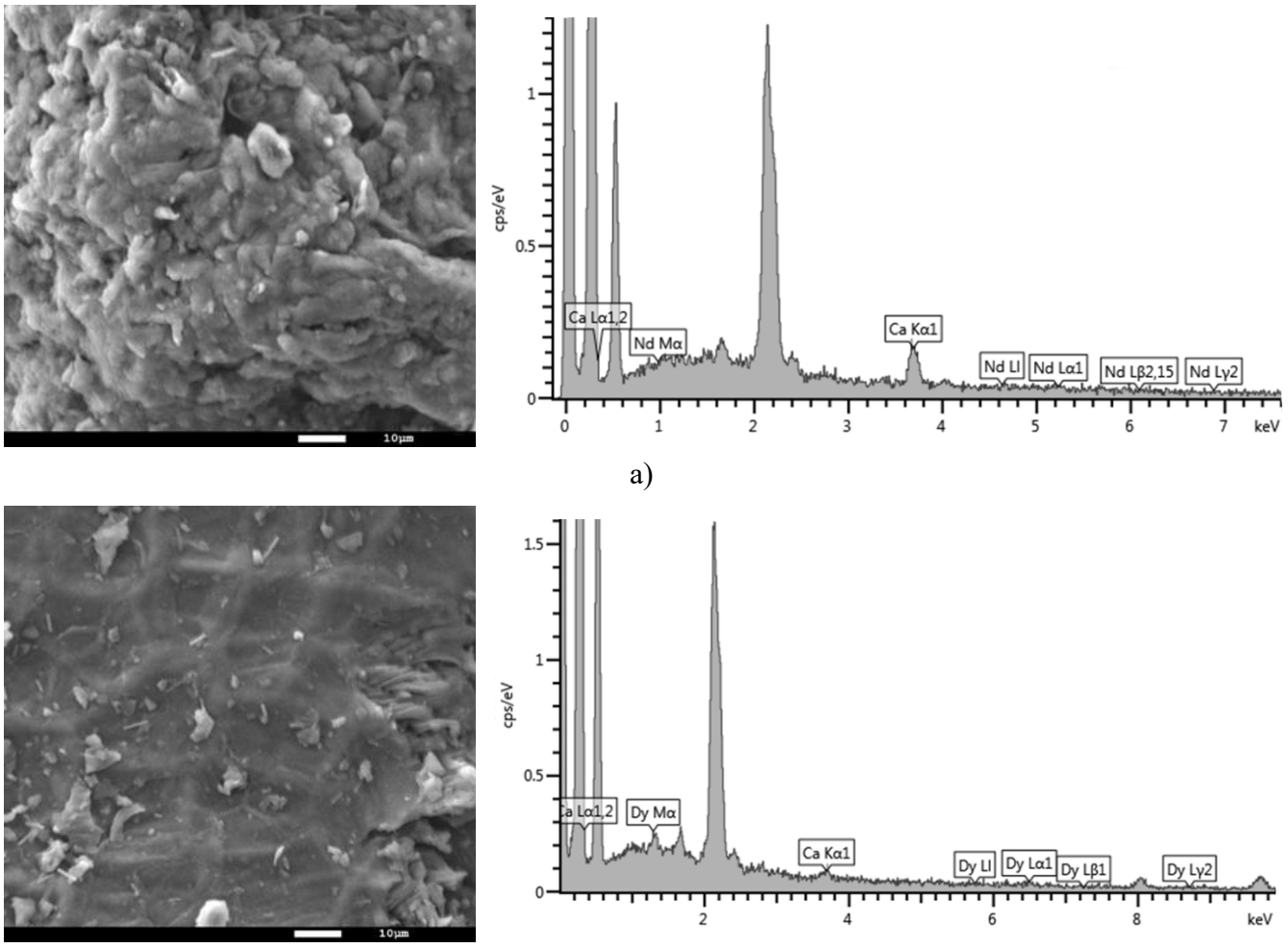
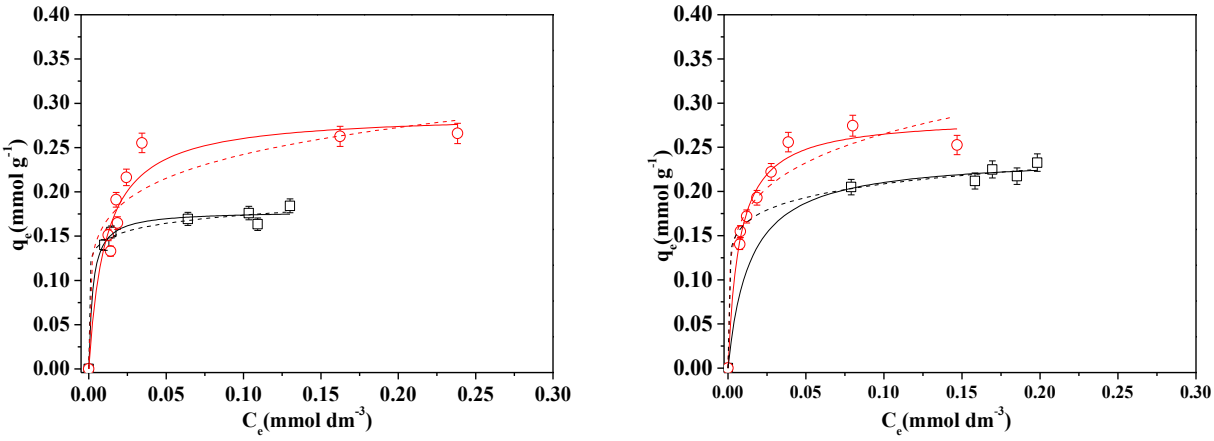


Figura 3.4.4.6. Immagini SEM (sinistra) e analisi EDX (destra) di OP Raw dopo l'adsorbimento di a) Nd^{3+} e b) Dy^{3+}.

Le evidenze spettroscopiche e morfologiche ottenute mediante ATR-FTIR e SEM-EDX hanno confermato l'avvenuto adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} e il coinvolgimento diretto dei gruppi funzionali ossigeno-donatori delle matrici lignocellulosiche. In particolare, le variazioni osservate nelle bande attribuibili ai gruppi carbossilici e la presenza degli elementi delle terre rare sulla superficie del materiale indicano che l'interazione metallo–superficie avviene attraverso siti chimicamente specifici. Coerentemente con tali evidenze, la diminuzione del pH all'equilibrio osservato in maniera più evidente per BP H_2O (Tabella 3.4.4.1) suggerisce che l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} è accompagnato da un rilascio di protoni dalla superficie del biosorbente. Questa osservazione fornisce una conferma quantitativa del ruolo attivo dei gruppi acido–base superficiali già individuati mediante titolazioni potenziometriche e ATR-FTIR, mostrando che il loro coinvolgimento nel processo di adsorbimento si riflette direttamente sull'equilibrio protonico della soluzione. Si delinea così un quadro coerente e univoco in cui l'adsorbimento dei cationi trivalenti su BP H_2O è controllato dalla

chimica acido–base dei gruppi carbossilici superficiali, escludendo un meccanismo puramente elettrostatico. Ne consegue che il pH della soluzione non rappresenti un parametro operativo secondario, ma una variabile chiave nel controllo dell'efficienza del processo di adsorbimento. Sulla base di questa evidenza, considerando che BP H_2O ha mostrato sia la variazione di pH più marcata sia le migliori prestazioni complessive in termini di q_m, l'analisi dell'equilibrio di adsorbimento è stata approfondita in funzione del pH, concentrando lo studio su questo materiale. A tal fine, sono stati condotti esperimenti di equilibrio a t = 25 °C impostando valori di pH iniziale pari a 3.0 e 4.0, con l'obiettivo di quantificare in modo diretto come la progressiva deprotonazione dei siti superficiali si rifletta sui parametri ricavabili dalle isoterme e, in particolare, sulla capacità massima di adsorbimento q_m e sull'affinità dell'interazione metallo–superficie definita dalla costante di Langmuir K_L. I dati sperimentali, espressi come q_e in funzione di C_e, insieme ai fitting secondo i modelli di Langmuir e Freundlich, sono mostrati in Figura 3.4.4.7, mentre i parametri q_m, K_L, K_F e gli indici di qualità del fitting (R^2 e RMSE) sono riassunti in Tabella 3.4.4.3. Anche in queste condizioni, il modello di Langmuir è risultato il migliore per descrivere l'andamento dei dati sperimentali, come indicato dai valori più elevati di R^2 e dai valori più bassi di RMSE.



a) b)

Figura 3.4.4.7. Isoterme di adsorbimento degli ioni (a) Dy^{3+} e (b) Nd^{3+} su BP H_2O a pH_i = 4.0 (○) e 3.0 (□). in soluzione acquosa a t = 25 °C. I dati sperimentali sono stati elaborati mediante i modelli di Langmuir (linea continua) e Freundlich (linea tratteggiata).

Tabella 3.4.4.3. Parametri delle isoterme di Langmuir e di Freundlich per l'adsorbimento degli ioni Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose su BP H_2O a t = 25 °C, con pH_i ~ 3.0 e 4.0, in assenza di mezzo ionico.

M^{3+}	pH_i[a]	pH_e[b]	q_m[c]	K_L[d]	R^2	RMSE[e]	K_F[f]	n	R^2	RMSE[e]
Nd^{3+}	4.0	3.3	0.28 ± 0.01	130 ± 20	0.9793	0.0121	0.41 ± 0.05	5 ± 1	0.9293	0.0223
	3.0	2.9	0.24 ± 0.01	70 ± 30	0.9941	0.0069	0.27 ± 0.02	9 ± 3	0.9948	0.0065
Dy^{3+}	4.0	3.6	0.29 ± 0.02	90 ± 20	0.9372	0.0211	0.36 ± 0.05	6 ± 1	0.8766	0.0296
	3.0	2.9	0.18 ± 0.01	400 ± 100	0.9891	0.0066	0.21 ± 0.01	13 ± 2	0.9884	0.0068

[a] pH iniziale della soluzione contenente gli ioni delle terre rare; [b] valore medio del pH all'equilibrio di adsorbimento; [c] in mmol g^{-1} ± dev. std.; [d] in dm^3 $mmol^{-1}$ ± dev. std.; [e] Root Mean Square Error; [f] (mmol g^{-1}) (dm^3 $mmol^{-1}$)$^{1/n}$.

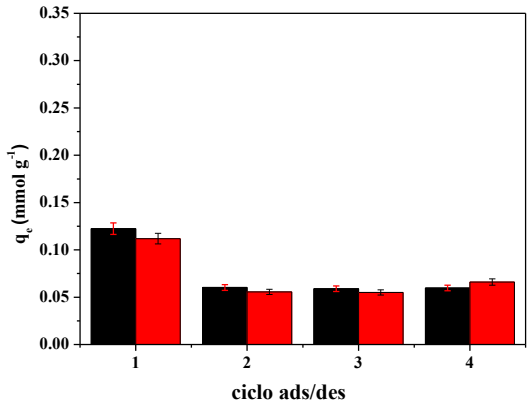
Il confronto dei valori di q_m ottenuti ai diversi valori di pH conferma quanto già evidenziato negli esperimenti batch singoli (Sezione 3.4.2), mostrando un incremento progressivo della capacità di adsorbimento all'aumentare del pH. In particolare, nel passaggio da pH_i~3.0 a 5.0 si osserva un aumento della capacità massima pari a circa il 37 % per Nd^{3+} e al 60 % per Dy^{3+}.Questo andamento è coerente con il comportamento acido-base dei siti attivi del materiale già ampiamente discusso, che risultano progressivamente deprotonati all'aumentare del pH. Di conseguenza, l'interazione tra il metallo e la superficie del biosorbente è favorita quando tali siti si trovano prevalentemente in forma anionica. In termini quantitativi, la frazione di siti deprotonati è pari a circa il 25 % a pH ~ 3.0, al 75 % a pH ~ 4.0 e al 95 % a pH ~ 5.0.

3.5 Desorbimento e riutilizzo dei biosorbenti

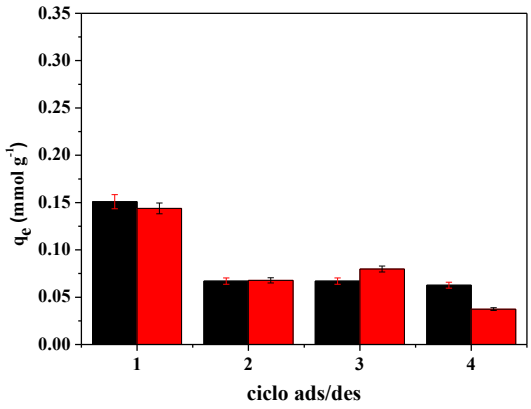
Dopo aver definito le prestazioni di adsorbimento dei materiali nei confronti di Nd^{3+} e Dy^{3+}, è stato verificato se tali capacità fossero mantenute a seguito di cicli consecutivi di rigenerazione, valutando la possibilità di recupero dei cationi e il riutilizzo del biosorbente, aspetti determinanti per l'affidabilità del processo di recupero delle terre rare. In quest'ottica, sono state condotte prove di riutilizzo mediante quattro cicli consecutivi di adsorbimento e desorbimento, al fine di valutare la stabilità dei biosorbenti e la riproducibilità delle prestazioni nei confronti dei cationi Nd^{3+} e Dy^{3+}. La fase di rigenerazione è stata effettuata impiegando una soluzione di HNO_3 0.1002 mol dm^{-3}, scelta per favorire il rilascio dei cationi trivalenti attraverso la protonazione dei gruppi funzionali superficiali coinvolti nel meccanismo di ritenzione. La valutazione del riutilizzo è stata inizialmente

condotta analizzando l'andamento dei valori di q_e determinati nei diversi cicli di adsorbimento/desorbimento, riportati negli istogrammi di Figura 3.5.1 a)–f). In tutti i casi, la capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e è stata calcolata a partire dalla variazione di concentrazione in soluzione secondo l'Eq.(2.6). L'andamento di q_e lungo i quattro cicli consente di valutare direttamente la stabilità dei siti adsorbenti e l'eventuale perdita di prestazione associata ai cicli ripetuti di eluizione acida. Nel caso di RAW OP, i pannelli in Figura 3.5.1 a) e b) mostrano una capacità di adsorbimento relativamente elevata nel primo ciclo, seguita tuttavia da una drastica riduzione già a partire dal secondo, con una perdita complessiva dell'ordine di circa il 60% al termine del quarto ciclo. Questo comportamento indica una progressiva inattivazione dei siti di adsorbimento o una maggiore suscettibilità strutturale del materiale non pre-trattato ai cicli acido–base ripetuti. GP H_2O (Figura 3.5.1 c), d)) presenta una riduzione più contenuta, dell'ordine di circa il 30% dopo il primo ciclo, seguita da un andamento relativamente stabile nei cicli successivi. Ciò suggerisce che il pre-trattamento acquoso migliori la resistenza del materiale alla rigenerazione, pur non eliminando completamente i fenomeni di perdita di capacità adsorbente. Un comportamento nettamente differente è stato osservato per BP H_2O (Figura 3.5.1 e), f), per il quale i valori di q_e risultano sostanzialmente conservati lungo tutti i quattro cicli, con una riduzione complessiva limitata a circa il 9% al termine dell'ultimo ciclo rispetto al primo. Tale risultato evidenzia un'elevata robustezza chimica del materiale a base di pastazzo di bergamotto e una buona reversibilità del processo di adsorbimento. Sulla base dei dati ottenuti durante la fase di rigenerazione, la quantità di metallo rilasciata nella soluzione acida è stata quantificata mediante la capacità di desorbimento q_{des}, definita dall'Eq.(2.21). L'efficienza di recupero è stata quindi calcolata come rapporto percentuale tra q_{des} e q_e secondo l'Eq.(2.22). L'andamento di RE (%) per Nd^{3+} e Dy^{3+} nei quattro cicli consecutivi è riportato in Figura 3.5.2 a), e b). In accordo con quanto osservato dai valori di q_e, BP H_2O ha mostrato il comportamento più stabile e riproducibile: per Dy^{3+} l'efficienza di recupero diminuisce dal 98.8% nel primo ciclo al 90.2% nel quarto (Figura 3.5.1 a)), mentre per Nd^{3+} passa dal 97.0% all'88.9% (Figura 3.5.1 b)). La perdita complessiva risulta pertanto inferiore al 9%, indicando che la quasi totalità del metallo adsorbito viene rilasciata durante la fase di rigenerazione anche dopo cicli ripetuti. GP H_2O evidenzia una diminuzione più marcata, con RE (%) che per Dy^{3+} varia dal 92.2% al 52.0% e per Nd^{3+} dal 96.2% al 35.3 (Figura 3.5.2 a),b), mentre OP Raw mostra la riduzione più pronunciata, con un calo da 91.4% a 45.0% per Dy^{3+} e da 95.3% a 24.8% per Nd^{3+} (Figura 3.5.2 a, b). Tali risultati indicano una progressiva perdita di rigenerabilità associata a ritenzione irreversibile dei cationi o a modifiche chimico-strutturali del biosorbente indotte dai cicli acido–base. I risultati ottenuti sono coerenti con quanto riportato in letteratura. Lapo et al. hanno studiato il desorbimento di Nd^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+} e Tb^{3+} da biomasse di scarto di banana, ottenendo un'efficienza di desorbimento pari al 97%

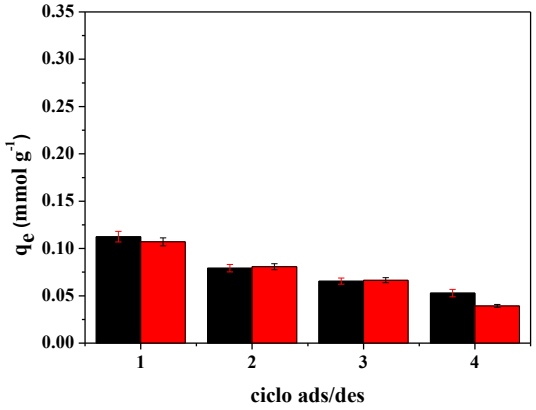
utilizzando EDTA 0.01 mol dm^{-3}, mentre l'impiego di HCl 0.10 mol dm^{-3} ha portato a valori significativamente inferiori, intorno al 40% [56]. Varshini et al. hanno dimostrato la buona riutilizzabilità delle bucce d'arancia per l'adsorbimento di Pr^{3+}, utilizzando NaOH 0.10 mol dm^{-3} come agente desorbente e ottenendo efficienze di desorbimento comprese tra il 94 e il 95% per sette cicli consecutivi [178]. Birungi e Chirwa, studiando biomasse algali di acqua dolce per il recupero di La(III), hanno riportato recuperi fino al 99.6% impiegando HNO_3 0.10 mol dm^{-3} [182]. Analogamente, Hussien ha mostrato che soluzioni diluite di acido nitrico risultano particolarmente efficaci nel desorbimento di La^{3+} da *Pleurotus ostreatus* [183], con efficienze comprese tra il 67 e il 97% a concentrazioni di HNO_3 pari a 0.10 mol dm^{-3}. Nel complesso, l'analisi congiunta dei valori di q_e (Figura 3.5.1) e delle efficienze di recupero RE (%) (Figura 3.5.2) identifica BP H_2O come il materiale più robusto e riutilizzabile tra quelli investigati. La conservazione pressoché completa della capacità di adsorbimento e l'elevata efficienza di rigenerazione anche dopo quattro cicli rendono questo biosorbente particolarmente idoneo a processi ciclici di recupero di Nd^{3+} e Dy^{3+} da soluzioni acquose, in linea con i principi dell'economia circolare e con le esigenze di trasferibilità del processo.



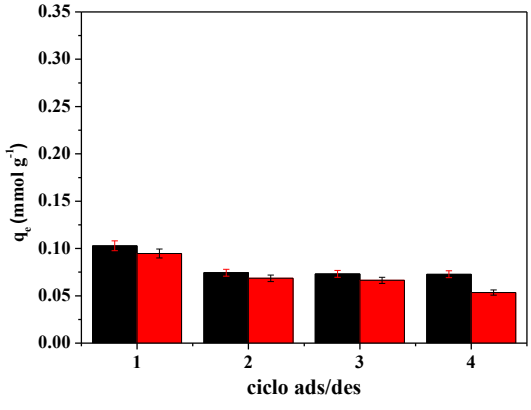
a) Nd^{3+}, OP Raw



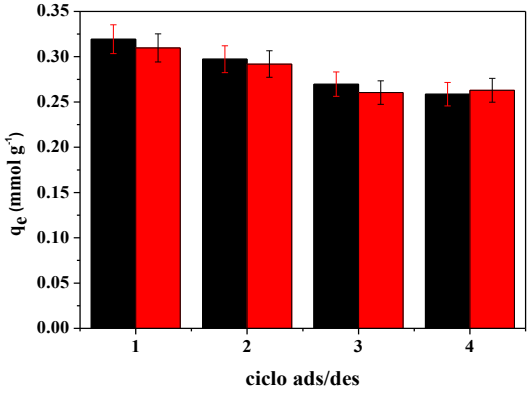
b) Dy^{3+}, OP Raw



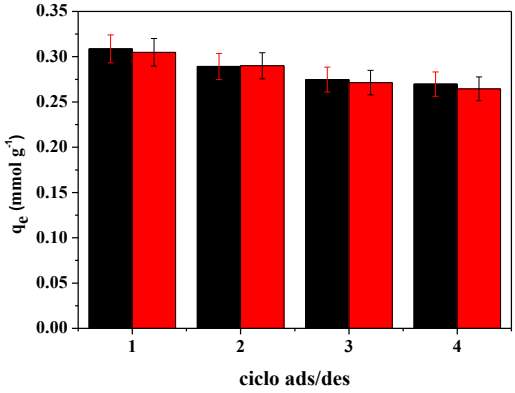
c) Nd^{3+}, GP H_2O



d) Dy^{3+}, GP H_2O

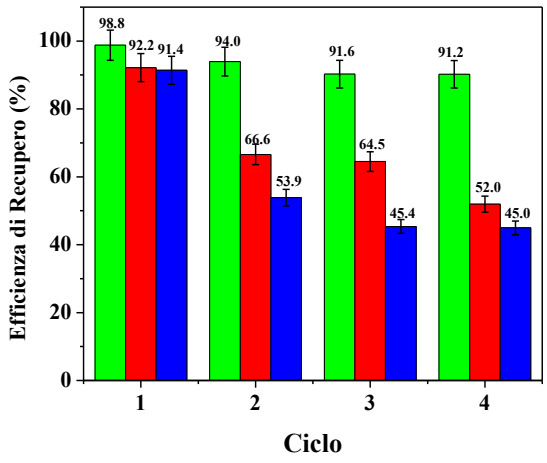


e) Nd^{3+}, BP H_2O

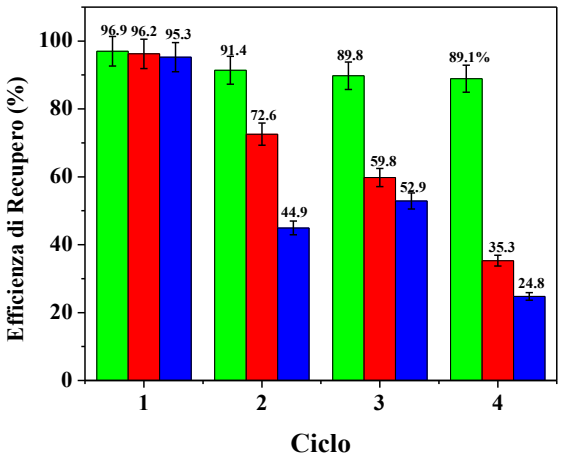


f) Dy^{3+}, BP H_2O

Figura 3.5.1. Valori di q_e determinati nei diversi cicli di adsorbimento(nero)/desorbimento(rosso) per: (a) Nd^{3+} su OP Raw, (b) Dy^{3+} su OP Raw, (c) Nd^{3+} su GP H_2O, (d) Dy^{3+} su GP H_2O, (e) Nd^{3+} su BP H_2O e (f) Dy^{3+} su BP H_2O.



a)



b)

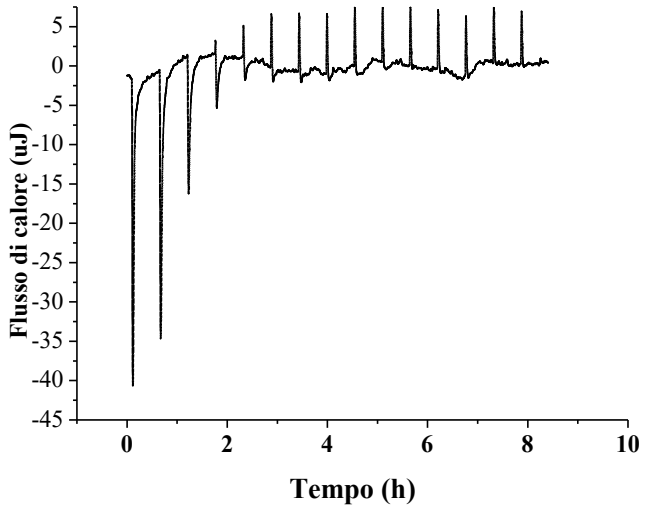
Figura 3.5.2. Efficienza di recupero RE (%) di (a) Dy^{3+} e (b) Nd^{3+} in quattro cicli consecutivi di adsorbimento/desorbimento utilizzando BP H_2O (verde), GP H_2O (rosso) e OP Raw (blu) come biosorbenti.

3.6 Parametri termodinamici di adsorbimento

Alla luce dei risultati discussi nelle sezioni precedenti, BP H_2O è risultato il biosorbente più performante nei confronti di Nd^{3+} e Dy^{3+}. Di conseguenza, questo materiale è stato selezionato per un'analisi più approfondita del processo di adsorbimento, finalizzata alla determinazione dei

parametri termodinamici e alla valutazione del contributo energetico associato all'interazione metallo–superficie. A tal fine, l'interazione tra BP H_2O e i cationi metallici è stata investigata mediante calorimetria isotermica di titolazione (ITC), tecnica che consente la determinazione diretta del calore scambiato durante il processo di adsorbimento. Rispetto all'approccio indiretto basato sull'equazione di van't Hoff, ampiamente adottato in letteratura per sistemi analoghi, la tecnica ITC permette di ottenere parametri termodinamici robusti ed indipendenti dalla variazione in temperatura delle costanti di equilibrio, evitando assunzioni che possono risultare critiche in sistemi complessi dominati da contributi entropici [128]. Sebbene la ITC sia ampiamente utilizzata per lo studio degli equilibri chimici in soluzione, in letteratura non risultano studi che abbiano applicato tale tecnica alla determinazione diretta dei parametri termodinamici di interazione tra un adsorbente solido e cationi metallici. In alcuni studi riportati in letteratura [147, 170, 184], l'entalpia di adsorbimento è infatti ricavata esclusivamente in modo indiretto, con risultati talvolta non pienamente coerenti. Le limitazioni di tale approccio sono state evidenziate nello studio di Lanas et al. [129], nel quale viene mostrata la possibile discrepanza tra parametri termodinamici derivati da analisi di Van't Hoff e quelli ottenuti mediante misure calorimetriche dirette. Tali discrepanze sono attribuibili alle assunzioni intrinseche dell'approccio indiretto, in particolare nei sistemi eterogenei in cui il contributo entropico risulta dominante. Nel corso delle titolazioni calorimetriche eseguite come descritto nella Sezione 2.6.1, l'interazione tra i cationi Nd^{3+} o Dy^{3+} e il biosorbente BP H_2O è accompagnata da variazioni misurabili del flusso di calore, registrate in funzione del tempo su scale temporali dell'ordine di alcune ore. Tali segnali riflettono il contributo entalpico associato alle interazioni metallo–sito attivo che si instaurano a seguito di ciascuna iniezione della soluzione metallica e rappresentano il segnale calorimetrico misurato direttamente, dal quale viene determinata l'entalpia del processo di adsorbimento. I termogrammi riportati in Figura 3.6.1 a), b) mostrano, rispettivamente per Dy^{3+} e Nd^{3+}, una sequenza di picchi associati a ciascuna iniezione della soluzione contenente i cationi metallici. L'integrazione dei segnali calorimetrici fornisce il calore scambiato per singolo evento di adsorbimento, che rappresenta il dato sperimentale utilizzato per la determinazione della variazione di entalpia molare di adsorbimento.

a)



b)

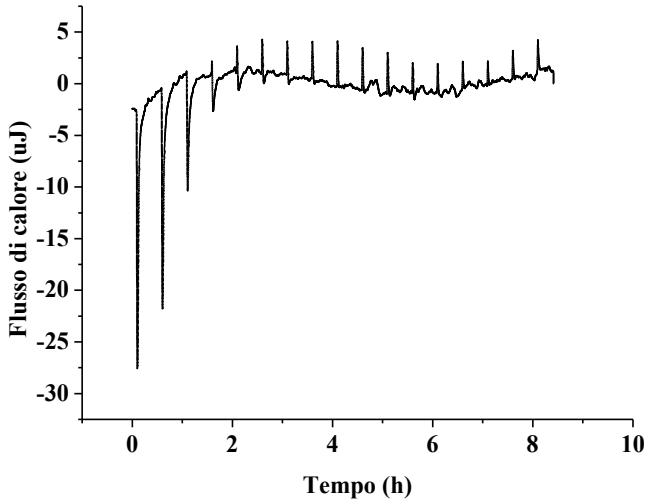


Figura 3.6.1. Profili di flusso di calore in funzione del tempo ottenuti mediante calorimetria isotermica di titolazione per l'adsorbimento di (a) Dy^{3+} e (b) Nd^{3+} su BP H_2O eseguite a t = 25 °C.

La determinazione dei parametri termodinamici è stata condotta secondo la procedura descritta nella Sezione 2.10.8, ricavando direttamente la variazione di entalpia molare di adsorbimento dalle misure di calorimetria a titolazione isotermica, corrette per il contributo di diluizione dell'elettrolita, come descritto dall'Eq.(2.23). La variazione di energia libera standard e la corrispondente variazione di entropia sono state quindi calcolate a partire dalla costante di equilibrio del processo e dalla relazione termodinamica fondamentale, secondo le Eq.(2.24) e (2.25), consentendo di distinguere in modo rigoroso i contributi entalpici ed entropici al processo di adsorbimento. I valori dei parametri termodinamici ottenuti per Nd^{3+} e Dy^{3+} su BP H_2O, insieme ai dati di confronto disponibili in letteratura per sistemi analoghi e differenti metodologie di determinazione, sono riportati in Tabella 3.6.1. In entrambi i casi, i valori di ΔG risultano negativi e compresi tra −48 e −46 kJ mol^{-1}, indicando che l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} su BP H_2O è un processo termodinamicamente spontaneo alle

condizioni sperimentali investigate, ma associato a un contributo entalpico positivo. Il carattere endotermico del processo suggerisce che l'adsorbimento risulti termodinamicamente favorito all'aumentare della temperatura. In particolare, le entalpie di adsorbimento risultano pari a circa +35 kJ mol^{-1} per Nd^{3+} e +65 kJ mol^{-1} per Dy^{3+}, valori nettamente superiori a quelli tipicamente associati a fenomeni di adsorbimento fisico e confrontabili con quelli riportati per processi di interazione più specifici. La spontaneità del processo è quindi attribuibile a un contributo entropico dominante, come confermato dagli elevati valori di ΔS, pari a circa +278 J mol^{-1} K^{-1} per Nd^{3+} e +371 J mol^{-1} K^{-1} per Dy^{3+}. Un simile quadro è coerente con un meccanismo di adsorbimento che coinvolge la parziale disidratazione degli acquo-complessi dei lantanidi e la formazione di complessi di superficie a sfera interna. Come discusso nello studio di Choppin [114], la formazione di complessi a sfera interna per cationi 4f comporta una perturbazione significativa della sfera di idratazione primaria, tale da rendere il contributo entropico prevalente rispetto al termine entalpico di coordinazione metallo–legante. Il confronto tra Nd^{3+} e Dy^{3+} mostra differenze nei parametri termodinamici, coerenti con quanto osservato nelle sezioni dedicate alle isoterme di adsorbimento e alle costanti di Langmuir. La maggiore densità di carica e la sfera di idratazione più compatta di Dy^{3+} comportano un costo entalpico più elevato per la disidratazione, ma generano al contempo un incremento entropico più pronunciato, associato a una più ampia riorganizzazione del solvente e dei siti superficiali coinvolti. Ne risulta un bilancio termodinamico complessivamente favorevole, in accordo con i maggiori valori di capacità di adsorbimento e con le costanti di equilibrio determinate sperimentalmente. L'elevato contributo entropico osservato può essere razionalizzato considerando che, sebbene l'adsorbimento del catione metallico comporti una riduzione dei suoi gradi di libertà traslazionali in soluzione, tale effetto è compensato dal rilascio di molecole d'acqua precedentemente organizzate nella sfera di idratazione primaria e secondaria. Per cationi fortemente idratati quali Nd^{3+} e Dy^{3+}, l'energia richiesta per la parziale disidratazione degli acquo-complessi è compensata dall'aumento dei microstati associati alle molecole di solvente liberate e alla redistribuzione protonica sulla superficie del biosorbente durante il meccanismo di scambio ionico. In questa prospettiva, la spontaneità del processo non deriva da una forte stabilizzazione entalpica del legame metallo–superficie, ma dall'evoluzione del sistema verso uno stato caratterizzato da una maggiore complessità configurazionale. Le differenze osservate tra Nd^{3+} e Dy^{3+} trovano così una spiegazione unitaria anche su base statistico-termodinamica. La maggiore densità di carica e la sfera di idratazione più compatta di Dy^{3+} comportano un costo entalpico più elevato per la disidratazione, ma generano al contempo un incremento entropico più pronunciato, associato a una più ampia riorganizzazione del solvente e dei siti superficiali coinvolti. Ne risulta un bilancio termodinamico complessivamente favorevole, in accordo con i maggiori valori di capacità di adsorbimento e con le costanti di equilibrio determinate

sperimentalmente. Il confronto con i dati di letteratura riportati in Tabella 3.6.1 mostra che i valori di entalpia ottenuti sono comparabili con quelli osservati per biomasse lignocellulosiche, come nel caso di buccia di mandarancio e fibre di cactus [89, 164], e inferiori a quelli riportati per materiali inorganici rigidi come la zeolite ZSM-5 [184]. In questi ultimi casi, le elevate entalpie sono accompagnate da variazioni entropiche negative, indicative di un meccanismo di adsorbimento più ordinato e meno favorevole dal punto di vista configurazionale. I valori di ΔG, compresi tra circa −48 e −46 kJ mol⁻¹, indicano che l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} su BP H_2O non può essere descritto come un semplice processo di adsorbimento fisico elettrostatico, ma neppure come una chemiadsorbimento covalente in senso stretto. Secondo i criteri riportati nel testo di Atkins e De Paula [98], tali valori sono compatibili con un meccanismo misto, in cui contributi elettrostatici e interazioni di coordinazione debole cooperano nel determinare la stabilità del complesso di superficie. Questa interpretazione risulta coerente con l'assenza di marcati spostamenti delle bande FT-IR dopo adsorbimento, con la natura ossigenata dei gruppi funzionali della biomassa e con il comportamento da acido hard dei lantanidi [185].

Tabella 3.6.1. Parametri termodinamici (ΔH, ΔG, ΔS) relativi all'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} su BP H_2O determinati mediante ITC e confronto con dati di letteratura per l'adsorbimento di terre rare su differenti biosorbenti.

REEs	Adsorbente	ΔH° [a]	ΔG° [a]	ΔS° [b]	Metodo	Rif.
Nd^{3+}	BP H_2O	+35 ± 8 [c]	−48 ± 17 [c]	+278 ± 63 [c]	ITC	-
Dy^{3+}	BP H_2O	+65 ± 16	−46 ± 6	+371 ± 58	ITC	-
La^{3+}	Buccia di mandarancio	+28.6	−23.3	+170.9	van't Hoff	[89]
Ce^{3+}	Buccia di mandarancio	+38.3	−24.1	+206.2	van't Hoff	[89]
Eu^{3+}	Fibre di cactus	+39.7	−31.1	+237	van't Hoff	[164]
Eu^{3+}	Fibre di cactus fosforilate	+80.9	−38.2	+397	van't Hoff	[164]
Eu^{3+}	Fibre di cactus rivestite con MnO_2	+73.6	−29.5	+342	van't Hoff	[164]
Yb^{3+}	Spirulina essiccata	+0.4	−3.1	+11.7	van't Hoff	[179]
Ce^{3+}	Zeolite ZSM-5	+98.2	−31.7	−223.1	van't Hoff	[184]
La^{3+}	Zeolite ZSM-5	+73.3	−27.5	−155.5	van't Hoff	[184]
Nd^{3+}	Zeolite ZSM-5	+96.8	−33.7	−211.6	van't Hoff	[184]

[a] kJ mol⁻¹; [b] J mol⁻¹ K⁻¹; [c]dev. std.

Nel loro insieme, i risultati termodinamici ottenuti mediante ITC si integrano in modo coerente con i dati cinetici e di equilibrio discussi nelle sezioni precedenti. La cinetica di pseudo-secondo ordine, indicativa di un processo controllato dall'interazione chimica tra soluto e superficie, trova un riscontro diretto nei valori energetici misurati. L'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} su BP H_2O emerge quindi come un processo guidato dall'entropia, associato a scambio ionico e formazione di complessi di superficie a sfera interna con gruppi carbossilici e ossidrilici, in cui la parziale disidratazione dei cationi rappresenta l'elemento chiave di connessione tra cinetica, equilibrio e termodinamica.

3.7. Recupero terre rare da AMD simulate

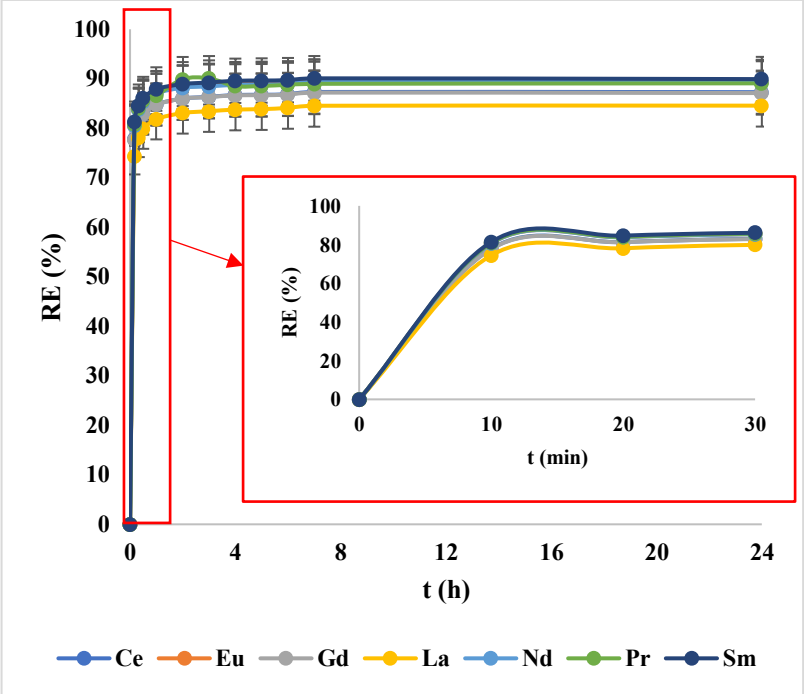
I risultati ottenuti nei test in batch hanno permesso di definire in modo quantitativo le condizioni operative ottimali (pH, rapporto solido/liquido, tempi di equilibrio) e di determinare i parametri cinetici, di equilibrio e termodinamici per l'adsorbimento di Nd^{3+} e Dy^{3+} su BP H_2O. Le isoterme e le prove calorimetriche hanno fornito un quadro coerente delle prestazioni del materiale in sistemi controllati, evidenziando capacità di rimozione significative in condizioni statiche. Tuttavia, i test in batch rappresentano un sistema chiuso, nel quale l'equilibrio viene raggiunto in assenza di flusso continuo e con limitata rappresentatività rispetto a matrici reali complesse. Per valutare il comportamento del biosorbente in condizioni più prossime ad un'applicazione industriale, si è reso necessario il passaggio a esperimenti di adsorbimento dinamico in colonna. Tale attività, svolta presso l'Universitat Politècnica de Catalunya sotto la supervisione del Prof. J. L. Cortina, ha consentito di analizzare il sistema in regime di flusso continuo, determinando curve di breakthrough, capacità dinamica e risposta in presenza di competizione ionica in soluzioni simulanti AMD.

3.7.1 Cinetiche di rimozione delle terre rare in batch

Le cinetiche di rimozione delle terre rare sono state analizzate esprimendo i risultati in termini di efficienza di rimozione percentuale in funzione del tempo, calcolata a partire dalle concentrazioni misurate in soluzione secondo l'Eq.(2.12). Le condizioni operative degli esperimenti, quali la composizione delle soluzioni Feed 1 e Feed 2, rapporto solido/liquido, pH e temperatura sono descritte nella Sezione 2.7.1. L'andamento temporale dell'efficienza di rimozione è stato valutato separatamente per le LREEs e le HREEs, al fine di evidenziare eventuali differenze nel comportamento cinetico all'interno della serie dei lantanidi e l'effetto della composizione della matrice acquosa. Per entrambe le soluzioni investigate, l'evoluzione temporale del processo di adsorbimento mostra due stadi cinetici ben definiti (Figure 3.7.1.1, 3.7.1.2). In una prima fase iniziale si osserva un incremento molto rapido dell'efficienza di estrazione, seguito da una fase più lenta in cui il sistema tende progressivamente verso un valore di plateau, indicativo del raggiungimento di condizioni prossime all'equilibrio operativo. La maggior parte della rimozione avviene nei primi minuti di contatto, suggerendo un'elevata accessibilità iniziale dei siti attivi superficiali del biosorbente. Nel caso della soluzione Feed 1, contenente esclusivamente i cationi delle terre rare (Figura 3.7.1.1 a-b), le LREEs raggiungono rapidamente valori di rimozione elevati, con efficienze finali generalmente comprese tra circa 85 e 90%. La fase di crescita iniziale è particolarmente pronunciata entro i primi 10 – 30 min, oltre i quali l'aumento dell'efficienza risulta marginale. Anche

le HREEs mostrano un incremento rapido nelle fasi iniziali, con valori di plateau leggermente inferiori rispetto alle LREEs, tipicamente nell'intervallo 80 – 85%.

a)



b)

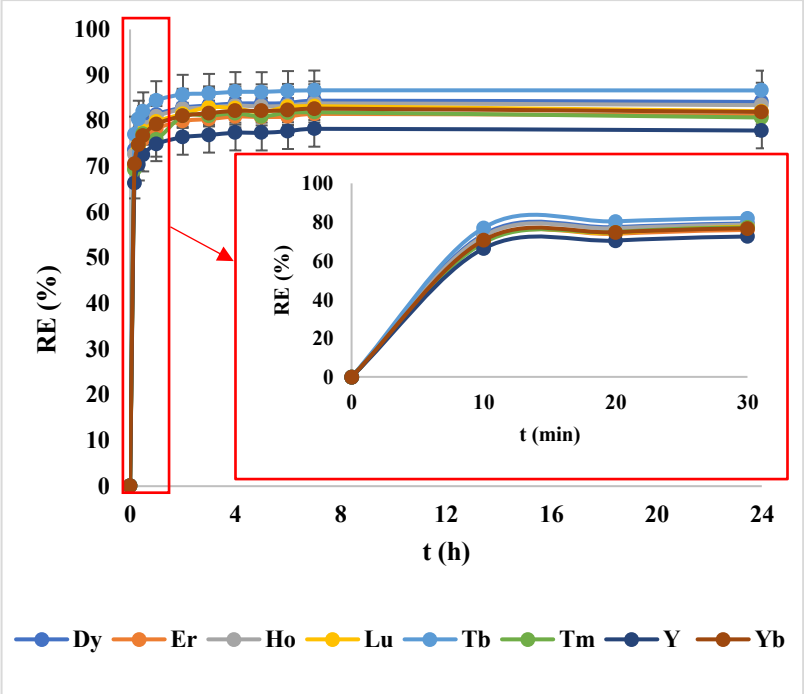
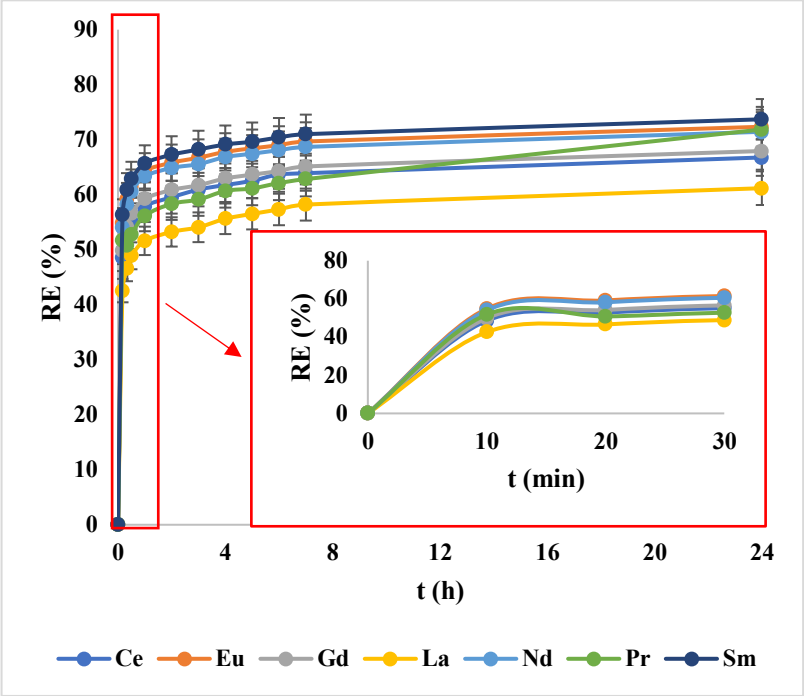


Figura 3.7.1.1 Cinetiche di rimozione delle terre rare in condizioni batch sulla biomassa BP H_2O per la soluzione Feed 1, espresse come efficienza di estrazione (%) in funzione del tempo, a t = 25 °C: (a) LREEs; (b) HREEs.

Nel caso della soluzione Feed 2, in cui le terre rare sono presenti in una matrice multicomponente contenente cationi interferenti (Figura 3.7.1.2 a-b), il profilo cinetico mantiene la stessa struttura qualitativa, ma con efficienze di estrazione sensibilmente ridotte. Le LREEs raggiungono valori di

plateau compresi indicativamente tra 60 e 75%, mentre per le HREEs l'efficienza finale si colloca prevalentemente nell'intervallo 60 – 67%. La presenza degli interferenti determina quindi una diminuzione significativa della rimozione complessiva, pur senza modificare in modo sostanziale la rapidità della fase iniziale del processo.

a)



b)

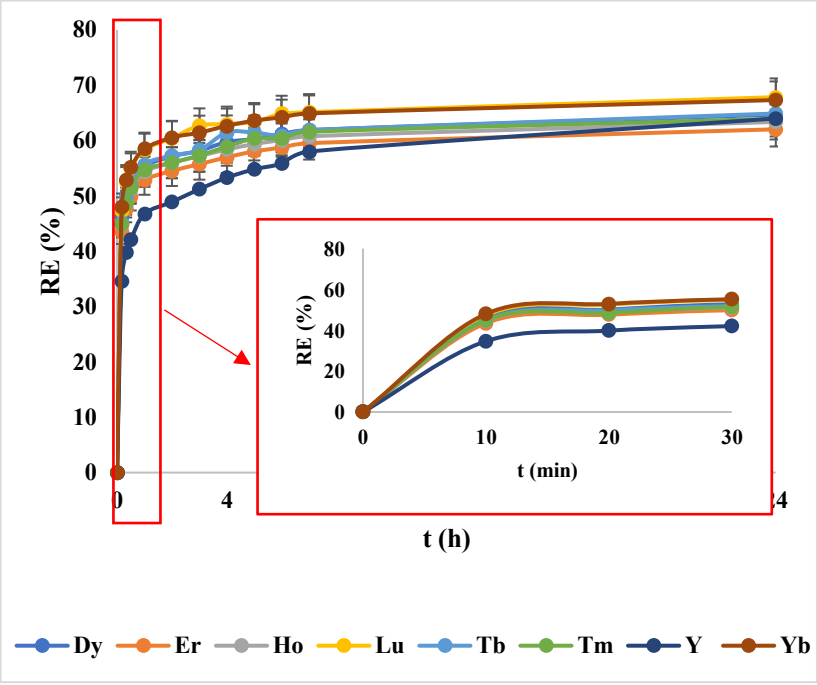


Figura 3.7.1.2 Cinetiche di rimozione delle terre rare in condizioni batch per la soluzione Feed 2 (REEs in presenza di cationi interferenti), espresse come efficienza di estrazione (%) in funzione del tempo, a *t* = 25 °C: (a) LREEs; (b) HREEs.

Il confronto tra Feed 1 e Feed 2 evidenzia che l'effetto degli interferenti si manifesta principalmente come una riduzione della frazione di siti effettivamente disponibili per l'adsorbimento delle terre rare, piuttosto che come un rallentamento marcato della cinetica iniziale. In entrambe le matrici, infatti, l'adsorbimento risulta dominato da una fase rapida nei primi minuti di contatto, seguita da una progressiva saturazione dei siti attivi e da fenomeni di diffusione intraparticellare e riorganizzazione del materiale idratato. Nel loro insieme, questi risultati indicano che BP H_2O è in grado di raggiungere condizioni prossime all'equilibrio su scale temporali brevi, anche in presenza di una matrice multicomponente complessa. Tale comportamento cinetico risulta particolarmente rilevante in prospettiva applicativa, poiché supporta l'utilizzo del materiale in sistemi in flusso continuo, nei quali tempi di residenza relativamente ridotti possono comunque garantire elevate efficienze di rimozione. L'andamento cinetico osservato risulta in buon accordo con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi basati sul trattamento di soluzioni simulanti acque acide di miniera e matrici post-precipitazione di Fe(III) e Al(III), nei quali la rimozione delle terre rare è generalmente dominata da una fase iniziale rapida, seguita da un progressivo avvicinamento a condizioni di equilibrio operativo entro poche ore di contatto [22].

3.7.2 Setup della colonna e ottimizzazione dell'impaccamento

Come discusso nella sezione sperimentale, la progettazione del sistema in colonna ha rappresentato una fase critica dell'intero studio, principalmente a causa della natura fibrosa e fortemente idrofilica del biosorbente BP. L'idratazione del materiale in ambiente acquoso induce infatti un marcato rigonfiamento, con conseguente variazione della porosità del letto e incremento della resistenza idraulica sotto flusso, rendendo inadeguate le procedure di impaccamento comunemente adottate per materiali granulari rigidi o resine sintetiche. I test preliminari hanno evidenziato come configurazioni basate sull'utilizzo del biosorbente tal quale, anche se confinato tra strati di materiale inerte, portassero rapidamente a una riduzione della permeabilità del letto e a condizioni di instabilità meccanica. Analogamente, la semplice miscelazione del biosorbente con sabbia, pur migliorando temporaneamente la distribuzione del flusso, non è risultata sufficiente a compensare gli effetti del rigonfiamento del materiale alle masse inizialmente investigate. Alla luce di queste evidenze, la strategia di impaccamento è stata progressivamente riorientata verso una riduzione della frazione attiva e un incremento del ruolo strutturale del materiale inerte. In particolare, l'adozione di una miscela BP/sabbia a granulometria controllata (0.5 mm), con un elevato rapporto in massa sabbia/biosorbente, ha consentito di limitare l'espansione del materiale organico, stabilizzare il letto

e garantire una distribuzione più uniforme del flusso lungo l'asse della colonna. Tale miscela è stata ulteriormente confinata tra strati di sabbia a granulometria crescente, con funzione di supporto meccanico e di attenuazione delle discontinuità idrauliche alle estremità del letto. La configurazione finale così ottenuta ha mostrato un comportamento idraulico stabile per l'intera durata delle prove dinamiche, senza evidenza di collassi strutturali, trascinamento di particolato fine o variazioni significative della portata imposta. Inoltre, la riproducibilità dell'impaccamento tra colonne preparate in modo indipendente ha permesso di confrontare in modo affidabile i risultati ottenuti nei successivi test di adsorbimento e desorbimento. Sulla base di tali considerazioni, questa configurazione è stata selezionata come setup definitivo per tutti gli esperimenti in colonna discussi nelle sezioni seguenti (Figura 3.7.2.1).

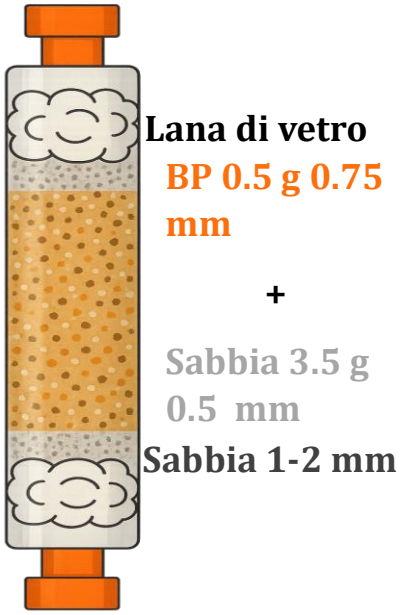


Figura 3.7.2.1 Configurazione finale della colonna.

3.7.3 Determinazione del pore volume

La determinazione del *pore volume* (PV) è stata effettuata al fine di caratterizzare quantitativamente il volume di fluido idraulicamente accessibile all'interno del letto adsorbente e di disporre di un parametro di riferimento per la normalizzazione dei successivi test dinamici. Il PV è stato ricavato a partire dall'andamento temporale della conducibilità elettrica dell'eluato durante l'immissione di una soluzione tracciante di NaCl a portata costante come descritto nella Sezione 2.7.3. Per tutte le colonne analizzate (indicate con differenti colori in inglese: red, yellow, green e blue), l'andamento della conducibilità in funzione del tempo evidenzia una transizione ben definita tra la fase iniziale, caratterizzata da valori prossimi a quelli dell'acqua deionizzata, e una regione stazionaria associata

al completo ingresso della soluzione tracciante nel letto (Figura 3.7.3.1). La forma regolare delle curve e la buona sovrapposizione dei profili indicano un avanzamento omogeneo del fronte del tracciante, senza evidenza di canalizzazioni preferenziali o di volumi morti macroscopici. Il tempo caratteristico t_b (tempo di breakthrough) associato all'avanzamento medio del fronte è stato individuato come il tempo corrispondente al raggiungimento del 50% del valore di conducibilità a regime. I valori di t_b ottenuti per le quattro colonne operative risultano compresi tra 10.6 e 11.3 min, a una portata (Q) costante pari a 0.5 cm³ min⁻¹.

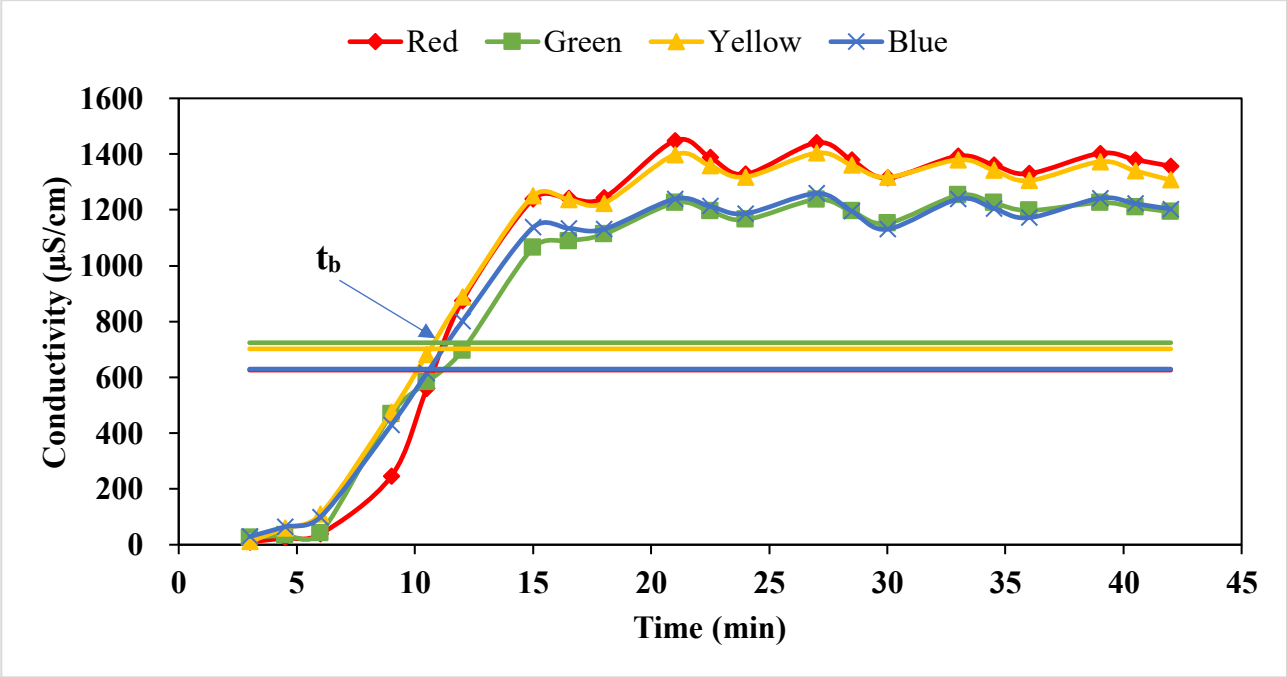


Figura 3.7.3.1 Andamento della conducibilità elettrica dell'eluato in funzione del tempo.

A partire da tali valori, il pore volume è stato calcolato come prodotto tra la portata operativa e il tempo caratteristico. I valori di PV determinati per ciascuna colonna sono riportati in Tabella 3.7.3.1. Il valore medio del pore volume risulta pari a 5.47 ± 0.18 cm³. Tale dispersione contenuta conferma la buona riproducibilità dell'impaccamento nella configurazione finale e la stabilità idraulica del sistema, nonostante le leggere differenze nella massa di biosorbente impiegata nelle diverse colonne. Il pore volume così determinato è stato adottato come parametro di normalizzazione per l'analisi dei test dinamici di adsorbimento e desorbimento, consentendo l'espressione dei risultati in funzione del numero di volumi di poro trattati. L'utilizzo del PV come unità di riferimento permette un confronto diretto e coerente tra prove condotte su colonne differenti e costituisce la base quantitativa per l'interpretazione delle curve di breakthrough discusse nelle sezioni successive.

Tabella 3.7.3.1 Parametri utilizzati per la determinazione del pore volume delle colonne.

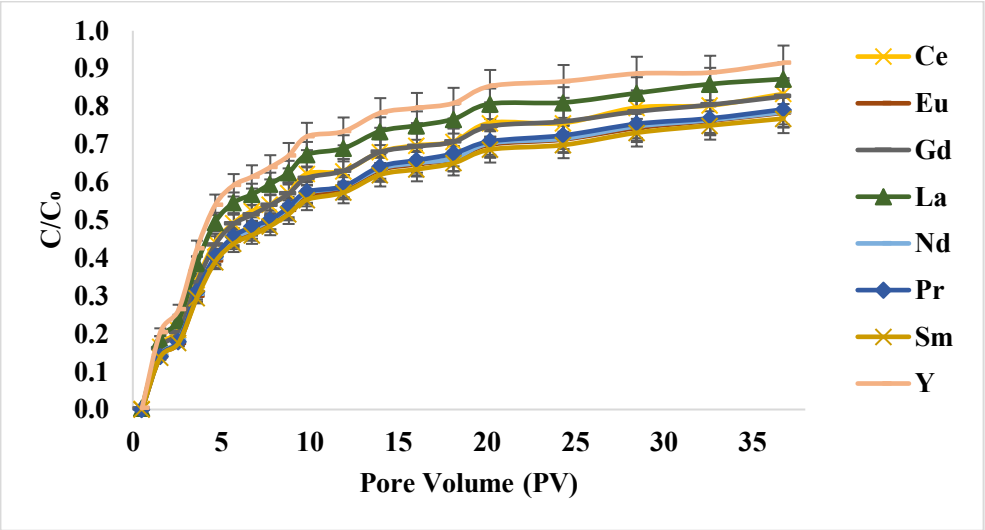
Colonna	t_b (min)	Q ($cm^3\ min^{-1}$)	PV (cm^3)
Red	11.2	0.5	5.60
Green	11.3	0.5	5.65
Yellow	10.65	0.5	5.33
Blue	10.6	0.5	5.30
Media	–	–	5.47

3.7.4 Adsorbimento dinamico in colonna

Le prove di adsorbimento dinamico sono state condotte in colonna su BP H_2O secondo le condizioni operative riportate in Sezione 2.7.4. In particolare, due colonne replicate sono state alimentate con la soluzione contenente esclusivamente terre rare (Feed 1), mentre ulteriori due colonne replicate sono state alimentate con la soluzione contenente terre rare in presenza di cationi interferenti (Feed 2), al fine di valutare l'influenza della competizione ionica sul comportamento dinamico del sistema e verificarne la riproducibilità sperimentale. I risultati sono espressi come concentrazione normalizzata C/C_0 in funzione del numero di PV trattati, calcolato secondo l'Eq.(2.26), al fine di descrivere l'evoluzione del processo in termini direttamente correlati al volume cumulativo di soluzione che alimenta la colonna. La concentrazione normalizzata è definita come rapporto tra la concentrazione misurata in uscita e quella in ingresso, secondo l'Eq.(2.27). La capacità dinamica $q_{din,i}$ è stata determinata mediante integrazione dell'area sottesa dalla curva di breakthrough secondo l'Eq.(2.28) e normalizzata rispetto alla massa di biosorbente impiegata, secondo l'Eq.(2.29). Le curve riportate in Figura 3.7.4.1, distinte tra terre rare leggere (LREEs, a)) e terre rare pesanti (HREEs, b)), mostrano un incremento immediato della concentrazione normalizzata C/C_0 già entro i primi 1–2 PV trattati, evidenziando l'assenza di una fase prolungata di ritenzione quantitativa all'uscita della colonna nelle condizioni operative adottate. L'aumento risulta particolarmente rapido nelle prime frazioni raccolte, indicando che il fronte di trasferimento di massa si sviluppa fin dalle fasi iniziali del processo [186]. L'andamento complessivo dei profili si mantiene regolare lungo l'intero intervallo di volumi investigato, senza discontinuità o oscillazioni anomale, a conferma della stabilità delle condizioni idrauliche e della riproducibilità del sistema. Nel range sperimentale considerato, i valori di C/C_0 crescono progressivamente e tendono ad avvicinarsi a un comportamento asintotico senza tuttavia raggiungere la condizione $C/C_0 = 1$; la saturazione completa del letto non è quindi osservata entro il volume cumulativo trattato. L'analisi qualitativa dei profili evidenzia differenze specie-specifiche più che una separazione netta tra LREEs e HREEs. In particolare, Y, Tm e Lu mostrano un incremento più rapido di C/C_0 e raggiungono più precocemente valori elevati di concentrazione

normalizzata; anche Tb, Er, Ho e Yb presentano un avanzamento relativamente rapido di saturazione del letto. Al contrario, Nd, Ce, Sm ed Eu mantengono valori inferiori di C/C_0 per un intervallo più ampio, indicando una ritenzione dinamica più prolungata nel regime investigato, mentre Dy e Gd mostrano un comportamento intermedio.

a)



b)

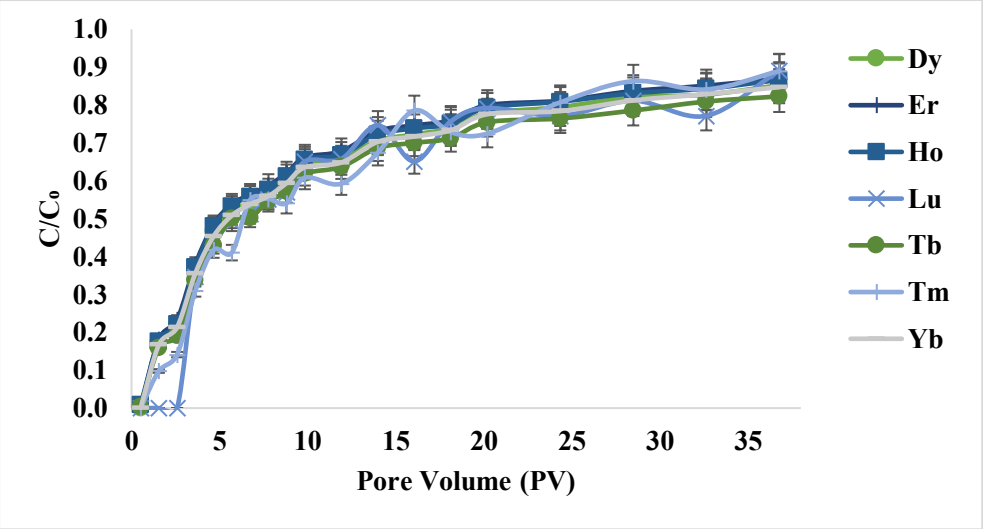


Figura 3.7.4.1 Curve di breakthrough per la colonna BP H_2O con la soluzione, contenente cationi delle terre rare Feed 1, riportando C/C_0 in funzione del numero di pore volume (PV): a) terre rare leggere (LREEs); b) terre rare pesanti (HREEs) a t = 25 °C.

Le differenze osservate nei profili di C/C_0 trovano riscontro nei valori di capacità dinamica riportati in Tabella 3.7.4.1, che quantificano il contributo complessivo di ciascun elemento nel regime dinamico considerato. Nd (5.93 ± 0.30 mg g^{-1}) e Ce (5.46 ± 0.27 mg g^{-1}) risultano gli elementi con contributo più elevato al carico totale adsorbito, seguiti da La (4.25 ± 0.21 mg g^{-1}), Sm (3.36 ± 0.17 mg g^{-1}) e Gd (2.49 ± 0.12 mg g^{-1}). Dy presenta una capacità pari a 1.75 ± 0.05 mg g^{-1}, superiore a quella delle altre HREE quali Tb, Er, Ho e Yb, mentre Tm e Lu mostrano valori molto bassi, coerenti

con il loro rapido avanzamento del breakthrough e il limitato contributo al carico complessivo rimosso in condizioni dinamiche. È importante sottolineare che la rapidità iniziale di incremento di C/C_0 non è direttamente correlata in modo univoco al valore finale di q_{din}. Il caso di Y è significativo: pur mostrando un avanzamento precoce del breakthrough, presenta una capacità dinamica elevata (5.80 ± 0.29 mg g^{-1}), indicando un caricamento iniziale significativo del letto seguito da una saturazione più rapida nel regime investigato. Al contrario, Tm e Lu combinano un incremento rapido di C/C_0 con valori molto bassi di q_{din}, evidenziando un contributo effettivamente marginale al carico complessivo. Infine, è opportuno precisare che i valori di q_{din} non rappresentano esclusivamente l'affinità intrinseca del biosorbente verso i singoli lantanidi. Essi risentono anche delle concentrazioni iniziali degli elementi nella soluzione di alimentazione. In un sistema multicomponente operante in regime dinamico, la capacità osservata è infatti il risultato combinato dell'interazione chimico-fisica tra lo ione metallico e i siti attivi del materiale e della quantità di soluto effettivamente disponibile per il caricamento del letto prima del raggiungimento del breakthrough.

Tabella 3.7.4.1 Capacità di adsorbimento dinamiche (q_{din}) per le terre rare della colonna di BP H_2O alimentata con la soluzione Feed 1 a t =25 °C.

REEs	q_{din} (mg g^{-1})
Y	5.80 ± 0.29
La	4.25 ± 0.21
Tb	0.43 ± 0.02
Ho	0.27 ± 0.01
Er	0.50 ± 0.03
Yb	0.26 ± 0.01
Ce	5.46 ± 0.27
Gd	2.49 ± 0.12
Tm	0.05 ± 0.01
Dy	1.75± 0.05
Lu	0.02 ± 0.01
Pr	0.98 ± 0.05
Nd	5.93 ± 0.30
Sm	3.36 ± 0.17
Eu	0.48 ± 0.02

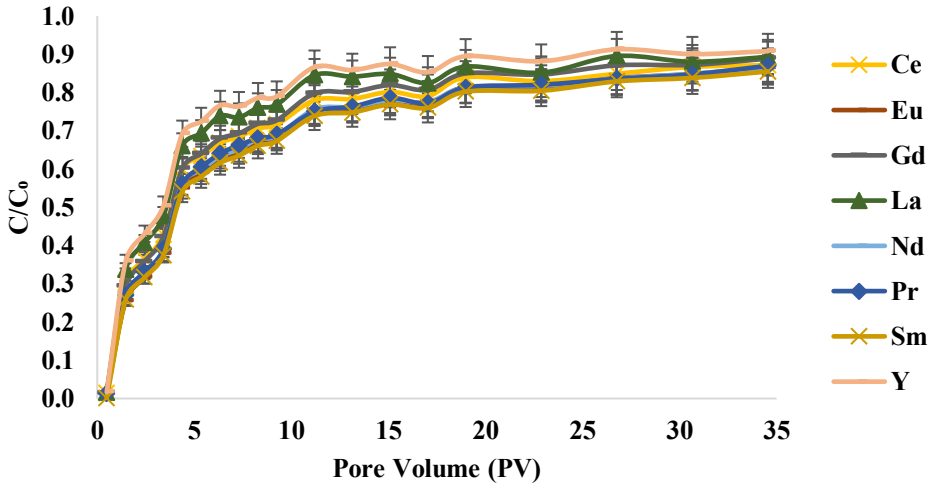
± dev. std.

Di conseguenza, specie presenti a concentrazioni iniziali più elevate possono esibire valori di q_{din} maggiori anche in presenza di un incremento relativamente rapido di C/C_0, mentre elementi presenti a concentrazioni inferiori contribuiscono in misura limitata al carico totale adsorbito pur mostrando andamenti dinamici qualitativamente comparabili. Dopo aver definito il comportamento dinamico del biosorbente BP H_2O in assenza di specie concorrenti, le prove in colonna sono state replicate utilizzando una soluzione multicomponente contenente le terre rare in presenza di cationi

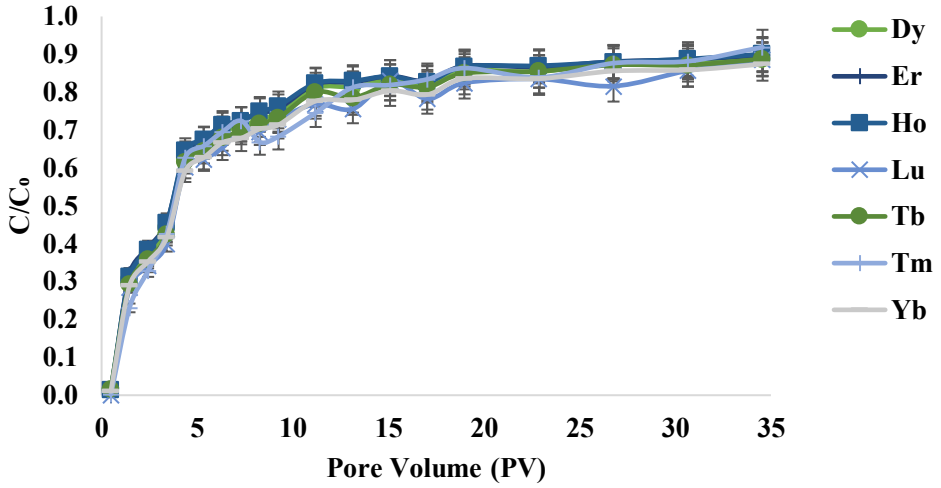
interferenti (Feed 2), al fine di valutare l'effetto della competizione ionica sul funzionamento del sistema in condizioni più rappresentative di matrici reali. Anche in questo caso, i test sono stati condotti su colonne replicate, mostrando un'elevata riproducibilità del comportamento dinamico. Le curve di breakthrough ottenute per la soluzione Feed 2 sono riportate in Figura 3.7.4.2 a)-c)), distinguendo tra a) terre rare leggere (LREEs), b) terre rare pesanti (HREEs) e c) cationi interferenti. In presenza degli interferenti, le curve delle terre rare risultano fortemente compresse e mostrano un incremento rapido di C/C_0 già nelle prime frazioni raccolte. In particolare, sia per LREEs che per HREEs i valori di C/C_0 aumentano in modo marcato entro i primi 3 – 5 PV e tendono poi ad avvicinarsi progressivamente a un andamento asintotico senza mai raggiungere la condizione $C/C_0 = 1$. A differenza della condizione priva di interferenti, la separazione tra i profili delle singole terre rare risulta meno pronunciata nella regione iniziale del breakthrough, con curve parzialmente sovrapposte sia per le LREEs sia per le HREEs.

Le differenze tra gli elementi emergono principalmente nelle porzioni successive dei profili e nella loro area complessiva, indicando che, in condizioni competitive, la valutazione quantitativa delle prestazioni deve basarsi sulla capacità dinamica integrata piuttosto che su parametri puntuali della curva. I profili dei cationi interferenti (Figura 3.7.4.2 c)) mostrano un comportamento nettamente diverso rispetto alle terre rare, con C/C_0 prossimo all'unità già entro i primi 1 – 2 PV per Ca, Mg, Mn, Na e Sr, indicativo di una ritenzione trascurabile. Co e Ni mostrano un breakthrough leggermente più ritardato, mentre Zn e Ge presentano una ritenzione iniziale moderata ma comunque significativamente inferiore rispetto ai lantanidi. Nel complesso, il confronto diretto tra REEs e interferenti conferma una ritenzione preferenziale dei lantanidi da parte di BP H_2O anche in condizioni multicomponente.

a)



b)



c)

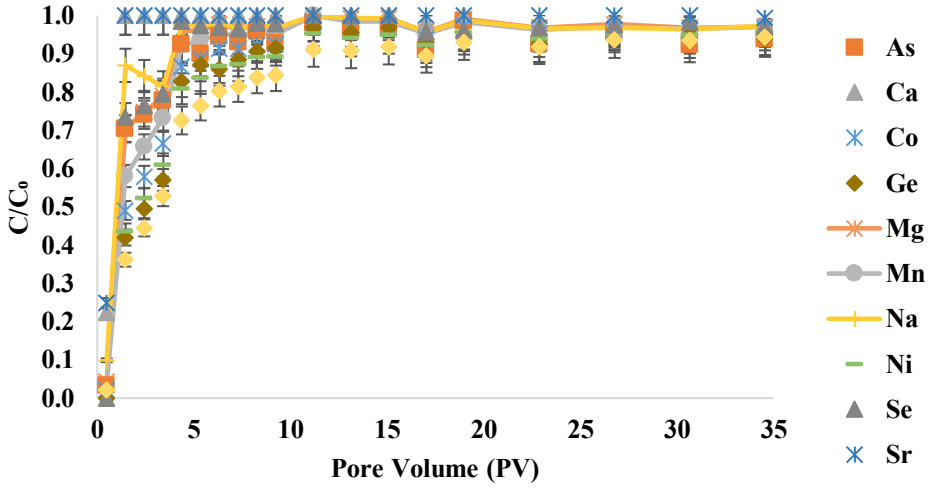


Figura 3.7.4.2 Curve di breakthrough della colonna BP H_2O con la soluzione Feed 2 (REEs + interferenti), espresse come C/C_0 in funzione del numero di pore volume trattati (PV): a) LREEs; b) HREEs; c) cationi interferenti, t = 25 °C.

Le differenze osservate nei profili di C/C_0 trovano riscontro nei valori di capacità dinamica riportati in Tabella 3.7.4.2, che quantificano il contributo complessivo di ciascun elemento nel regime dinamico considerato. Y (4.18 ± 0.21 mg g^{-1}), Nd (4.07 ± 0.03 mg g^{-1}) e Ce (3.80 ± 0.20 mg g^{-1}) risultano tra gli elementi con contributo più elevato al carico totale adsorbito, seguiti da La (2.93 ± 0.15 mg g^{-1}) e Yb (2.28 ± 0.11 mg g^{-1}). Gd (1.69 ± 0.08 mg g^{-1}) e Dy (1.21 ± 0.06 mg g^{-1}) mostrano valori intermedi, mentre Tb, Ho, Tm, Lu, Pr, Sm, Er ed Eu presentano capacità dinamiche inferiori, indicando un contributo più contenuto al carico complessivo adsorbito nel range investigato. È importante sottolineare che, anche in Feed 2, la rapidità iniziale di incremento di C/C_0 non è direttamente correlata in modo univoco al valore finale di q_{din}. Nel sistema competitivo, le curve risultano infatti molto ravvicinate nella regione iniziale, mentre le differenze nelle capacità dinamiche derivano principalmente dall'integrazione dell'intero profilo. Inoltre, i valori di q_{din} non riflettono

esclusivamente l'affinità intrinseca del biosorbente nei confronti delle singole specie, ma dipendono anche dalle concentrazioni iniziali relative e dalla competizione simultanea per i siti attivi e per la porosità accessibile.

Tabella 3.7.4.2 Capacità di adsorbimento dinamiche (q_{din}) per le terre rare della colonna di BP H_2O alimentata con la soluzione Feed 2 a t =25 °C.

REEs	q_{din} **(mg g^{-1})**
Y	4.18 ± 0.21
La	2.93 ± 0.15
Tb	0.30 ± 0.0.2
Ho	0.37 ± 0.03
Er	0.31 ± 0.02
Yb	2.28 ± 0.11
Ce	3.80 ± 0.30
Gd	1.69 ± 0.08
Tm	0.28 ± 0.01
Dy	1.21 ± 0.06
Lu	0.19 ± 0.01
Pr	0.34 ± 0.02
Nd	4.07 ± 0.03
Sm	0.21 ± 0.01
Eu	0.03 ± 0.01

± dev. Std.

Al fine di evidenziare le differenze tra le due condizioni operative, i valori di q_{din} ottenuti per Feed 1 e Feed 2 sono stati riportati nell'istogramma di Figura 3.7.4.3 da cui è possibile osservare una riduzione sistematica della capacità dinamica in presenza di interferenti, già emersa dall'analisi separata delle due tabelle. La diminuzione dei valori risulta più evidente per gli elementi caratterizzati da capacità elevate nel sistema privo di interferenza, mentre per le specie a contributo marginale le differenze rimangono contenute in termini assoluti. L'istogramma conferma quindi che la competizione ionica incide principalmente sull'entità del carico trattenuto, senza modificare il comportamento qualitativo del sistema né la ritenzione preferenziale nei confronti delle terre rare rispetto ai cationi interferenti.

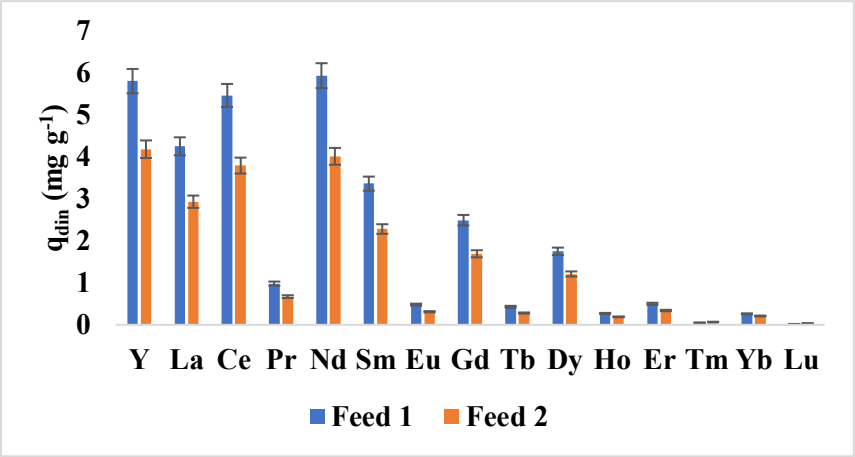


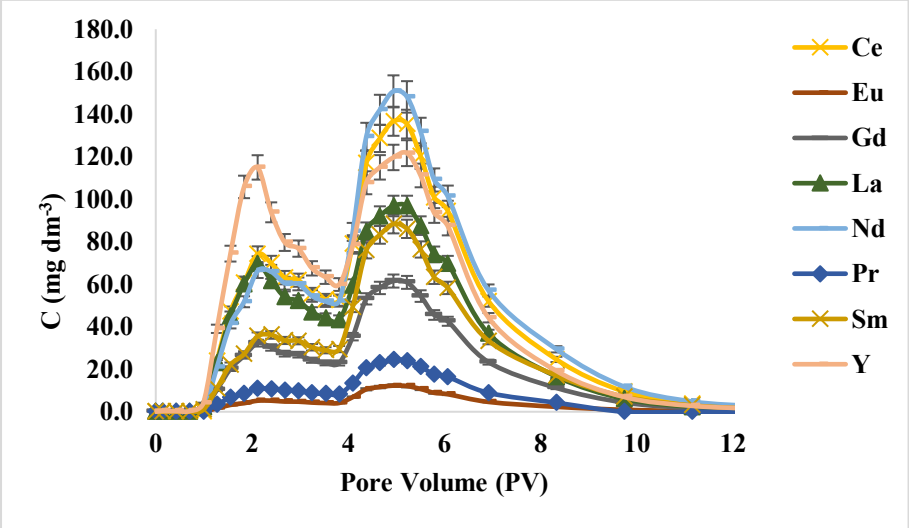
Figura 3.7.4.3 Confronto delle capacità di adsorbimento dinamiche (q_{din}) delle terre rare ottenute in colonna per Feed 1 (solo REEs) e Feed 2 (REEs + interferenti).

Al fine di contestualizzare i risultati ottenuti, sono state confrontate le prestazioni dinamiche di BP H_2O con dati di letteratura relativi a sistemi operanti su matrici simulanti le AMD. In assenza di studi disponibili su biomasse applicate in colonna a soluzioni multicomponente complesse contenenti simultaneamente lantanidi e cationi interferenti, il confronto è stato effettuato con i sistemi a scambio ionico descritti da Hermassi [187] e Roa [38], che rappresentano attualmente il riferimento più indicato per il trattamento dinamico di acque acide di miniera dopo la rimozione preliminare di Fe e Al. I dati sperimentali discussi evidenziano per BP H_2O un breakthrough precoce delle REEs, con incremento di C/C_0 già entro 1–2 PV. Tale comportamento riflette una capacità dinamica limitata e una rapida saturazione dei siti attivi, coerente con la natura eterogenea del materiale lignocellulosico e con la distribuzione non uniforme dei gruppi carbossilici responsabili dello scambio ionico. Nei sistemi a resina solfonica riportati in letteratura, la ritenzione delle terre rare si estende invece per intervalli significativamente maggiori, compresi tra 35 e 50 PV [38], in condizioni specifiche, fino a 150 PV per il La^{3+} [22, 187]. La maggiore durata della fase di ritenzione è attribuibile alla più elevata densità di gruppi funzionali ionici omogenei e alla stabilità strutturale del polimero reticolato, che consente un utilizzo più efficiente del letto adsorbente prima della saturazione. La diversa natura chimica e strutturale dei sistemi rende infatti non sovrapponibili i meccanismi di interazione; tuttavia, in mancanza di dati su biomasse operanti in matrici di pari complessità, le resine sintetiche rappresentano il termine di riferimento più adeguato a valutare il livello prestazionale raggiunto dal biosorbente e per individuare in modo oggettivo i principali aspetti ancora migliorabili nei materiali di origine agro-industriale.

3.7.5 Desorbimento in colonna: profili di rilascio, recupero e fattore di concentrazione

La fase di desorbimento è stata condotta in accordo con le condizioni operative descritte in Sezione 2.7.5. I profili di rilascio sono stati ottenuti monitorando la concentrazione del metallo nell'eluato in funzione dei pore volume trattati (PV), così da descrivere quantitativamente l'evoluzione del processo lungo il letto adsorbente. L'elaborazione dei dati è stata effettuata applicando le relazioni riportate in Sezione 2.10.8; in particolare, la massa complessivamente desorbita è stata calcolata mediante integrazione della concentrazione dell'eluato secondo l'Eq.(2.30), la percentuale di recupero è stata determinata secondo l'Eq.(2.31), mentre il fattore di concentrazione è stato ricavato dall'Eq.(2.32). Per il calcolo del fattore di concentrazione, l'integrazione è stata limitata all'eluato raccolto fino a 5 PV, al fine di considerare la frazione più significativa del rilascio in termini di concentrazione media. I profili di desorbimento relativi alla soluzione contenente esclusivamente terre rare (Feed 1) sono riportati in Figura 3.7.5.1 a) per le LREE e in Figura 3.7.5.1 b) per le HREE, espressi come concentrazione nell'eluato (mg dm^{-3}) in funzione dei PV trattati. Nel tratto iniziale, compreso tra 0 e 2 PV, l'eluizione è stata effettuata impiegando una soluzione di H_2SO_4 0.05 mol dm^{-3}; oltre i 2 PV la concentrazione dell'acido è stata incrementata a 0.10 mol dm^{-3}.

a)



b)

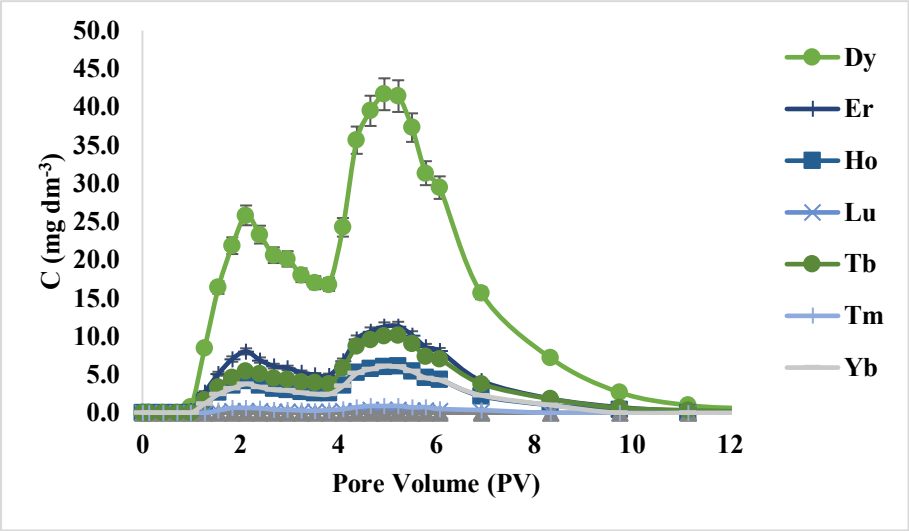


Figura 3.7.5.1. Profili di desorbimento per Feed 1, espressi come concentrazione nell'eluato (mg dm^{-3}) in funzione di PV: a) LREE; b) HREE.

L'analisi dei profili di rilascio evidenzia la presenza di due contributi distinti al processo di desorbimento. Nel primo intervallo, compreso tra 0 e 2 PV, in presenza di H_2SO_4 0.05 mol dm^{-3}, si osserva un rilascio iniziale di entità moderata, attribuibile alla rimozione delle specie più debolmente trattenute e alla parziale protonazione dei siti superficiali coinvolti nel meccanismo di scambio ionico. In questa fase i massimi risultano relativamente contenuti e distribuiti su un intervallo di PV più ampio, indicando un processo governato principalmente dagli equilibri di superficie e, in parte, da limitazioni di diffusione all'interno della matrice solida. L'incremento della concentrazione acida a 0.10 mol dm^{-3} per PV superiori a 2 determina un aumento netto delle concentrazioni nell'eluato, con la comparsa di un secondo massimo più pronunciato e generalmente più stretto. Tale comportamento è coerente con una più completa protonazione dei gruppi carbossilici superficiali e con l'aumento della forza ionica della soluzione, che riduce l'affinità effettiva tra i cationi trivalenti e i siti ossigenati della biomassa, favorendone il trasferimento in fase liquida. Il secondo massimo rappresenta quindi il contributo predominante alla massa totale desorbita. Il confronto tra LREE e HREE mette in evidenza differenze sistematiche nei profili di rilascio. Le LREE mostrano generalmente massimi di concentrazione più elevati per valori di PV maggiori di 2, indicando un rilascio complessivamente più efficiente nelle condizioni operative adottate, ma conseguenza della maggiore quantità trattenuta nella fase di adsorbimento. Alcune HREE, in particolare Lu e Tm, presentano invece profili meno intensi e code più pronunciate, suggerendo un desorbimento meno completo entro l'intervallo considerato (0 – 5 PV) e una maggiore persistenza di interazioni con i siti attivi. La quantificazione del rilascio è riportata in Tabella 3.7.5.1, nella quale sono indicati il fattore di concentrazione (CF), e la percentuale di recupero. I valori di CF risultano compresi tra 1.6 per Tm e 3.0 per Sm, con la maggior parte degli elementi nell'intervallo 2.1 – 2.8. Tali risultati evidenziano che la fase di eluizione

consente un incremento della concentrazione del metallo compreso tra un fattore 2 e 3 rispetto alla soluzione Feed 1, mantenendo al contempo un recupero sostanzialmente quantitativo per la quasi totalità delle specie considerate. La percentuale di recupero supera il 99% per la maggior parte dei lantanidi, confermando l'elevata efficacia dell'eluizione con H_2SO_4 nella rigenerazione del materiale adsorbente. Valori inferiori sono stati osservati per Lu (76.2%) e Tm (64.7%), in accordo con l'intensità più contenuta dei rispettivi massimi nei profili di rilascio e con la presenza di una frazione di metallo verosimilmente ancora trattenuta nel letto oltre l'intervallo considerato di 5 PV.

Tabella 3.7.5.1. Fattore di concentrazione (CF) e percentuale di recupero (R%) delle terre rare desorbite da BP H_2O Feed 1.

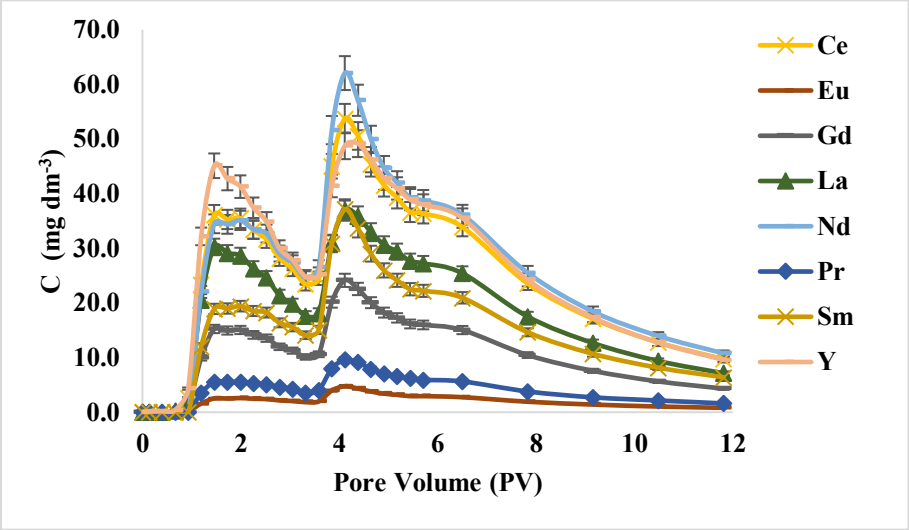
REEs	CF	Recupero (%)
Ce	2.6	> 99
Dy	2.3	> 99
Er	2.1	> 99
Eu	2.8	> 99
Gd	2.6	> 99
Ho	2.1	> 99
La	2.2	> 99
Lu	1.9	76.2
Nd	2.8	> 99
Pr	2.6	> 99
Sm	3.0	> 99
Tb	2.5	> 99
Tm	1.6	64.7
Y	1.8	> 99
Yb	2.2	> 99

I risultati indicano che la strategia adottata consente una discreta concentrazione delle terre rare nella fase di eluizione, come evidenziato dai valori di CF superiori all'unità e dagli elevati recuperi percentuali; tuttavia, le sovrapposizioni dei profili di rilascio e l'assenza di differenze marcate nei massimi di concentrazione tra LREE e HREE dimostrano che, nelle condizioni operative impiegate, il sistema non permette una separazione selettiva tra terre rare leggere e pesanti, ma opera esclusivamente come stadio di recupero e rigenerazione del letto adsorbente. Definito il comportamento del sistema in assenza di specie interferenti (Feed 1), l'analisi è stata estesa alla soluzione contenente terre rare e interferenti (Feed 2), al fine di valutare l'effetto della competizione ionica sui profili di rilascio e sui parametri quantitativi di recupero e concentrazione. I profili ottenuti sono riportati in Figura 3.7.5.2 a) per le LREE, in Figura 3.7.5.2 b) per le HREE e in Figura 3.7.5.2 c) per i cationi interferenti, espressi come concentrazione nell'eluato (mg dm^{-3}) in funzione dei PV trattati. Analogamente a quanto descritto per Feed 1, tra 0 e 2 PV l'eluizione è stata condotta con

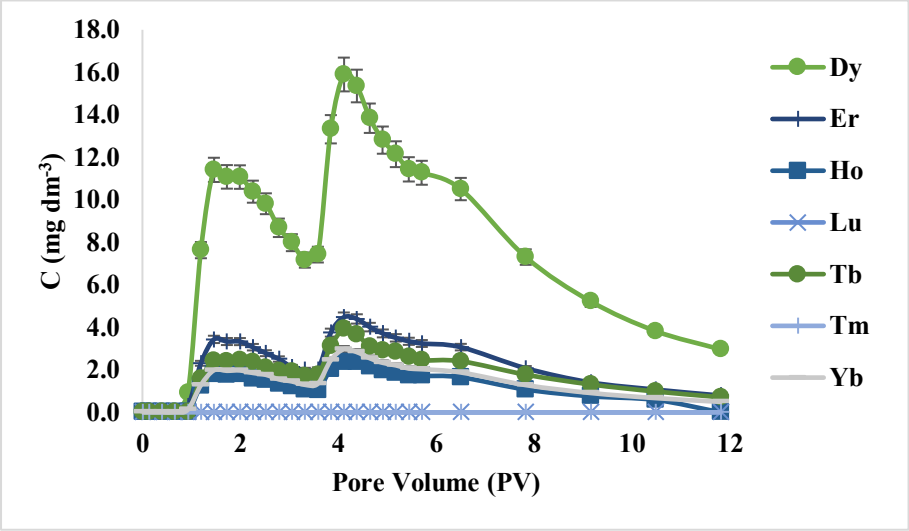
H_2SO_4 0.05 mol dm^{-3}, mentre oltre 2 PV la concentrazione dell'acido è stata incrementata a 0.10 mol dm^{-3}. Per le terre rare si osserva nuovamente un rilascio articolato in due contributi, con un primo tratto a minore intensità nell'intervallo 0 – 2 PV e un secondo contributo predominante per PV superiori a 2, in corrispondenza dell'aumento della forza protonica. Tuttavia, il confronto tra Feed 1 e Feed 2 evidenzia che la differenza principale non risiede nella forma dei profili, che rimane qualitativamente analoga, bensì nella diversa quantità di metallo precedentemente trattenuta durante la fase di adsorbimento. In presenza di interferenti, i massimi di concentrazione risultano inferiori e più distribuiti lungo l'asse dei PV, con picchi meno marcati e code più estese, in accordo con la minore capacità dinamica osservata. Le HREE presentano profili generalmente meno intensi e più larghi rispetto alle LREE, con un rilascio più graduale per specie quali Lu e Tm, coerentemente con i valori di recupero inferiori riportati in Tabella 3.7.5.2. I cationi interferenti mostrano concentrazioni nell'eluato più basse e profili privi di massimi pronunciati. Questo comportamento è coerente con quanto già evidenziato nella fase di adsorbimento, in cui la loro ritenzione risultava limitata rispetto ai lantanidi.

L'analisi quantitativa dei parametri di rilascio per Feed 2, riportata in Tabella 3.7.5.2, consente di valutare in modo diretto l'effetto della presenza di interferenti sulla capacità di concentrazione e sul recupero complessivo delle terre rare. I valori del fattore di concentrazione risultano compresi tra 1.2 per Tm e 2.2 per Sm, con la maggior parte degli elementi distribuita nell'intervallo 1.4 – 2.0. Tali valori sono sistematicamente inferiori rispetto a quelli ottenuti per Feed 1, per il quale il CF si collocava prevalentemente tra 2.0 e 3.0. Questo andamento evidenzia una ridotta capacità del sistema di concentrare le terre rare nell'eluato quando l'adsorbimento avviene in presenza degli interferenti, in coerenza con la minore quantità inizialmente trattenuta nel letto. Anche la percentuale di recupero risulta inferiore rispetto al sistema privo di interferenti, variando tra 59.7% per Tm e 96.7% per Y, senza che alcuna specie raggiunga il recupero pressoché quantitativo osservato per Feed 1. Per diversi cationi, quali Ho (85.3%), Pr (84.8%) e Lu (76.2%), il rilascio entro 5 PV risulta parziale, indicando la presenza di una frazione di metallo ancora trattenuta nel letto o distribuita nelle code di eluizione oltre l'intervallo di integrazione considerato.

a)



b)



c)

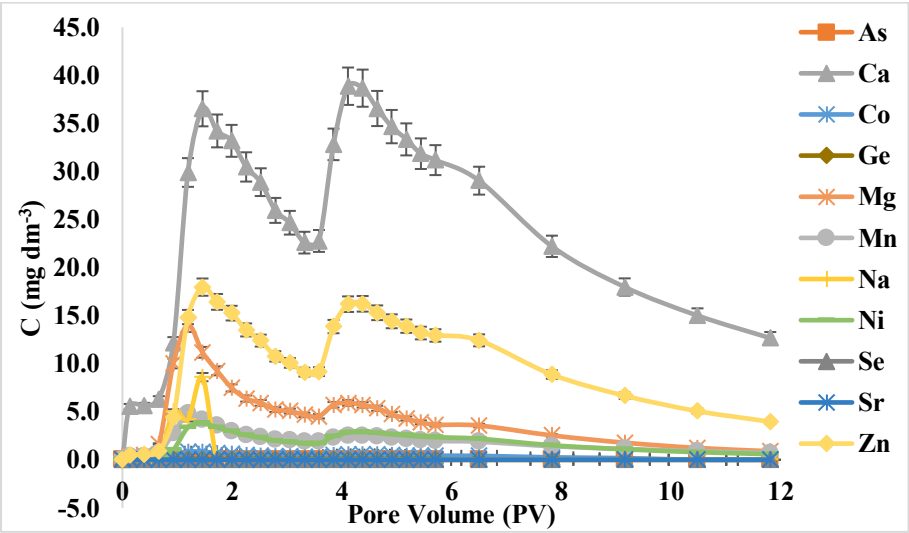


Figura 3.7.5.2. Profili di desorbimento per Feed 2, espressi come concentrazione nell'eluato (mg dm^{-3}) in funzione dei PV trattati: a) LREEs; b) HREEs; c) cationi interferenti.

Tabella 3.7.5.2. Fattore di concentrazione (CF) e percentuale di recupero (R%) delle terre rare desorbite da BP H_2O Feed 2.

REEs	CF	Recupero (%)
Ce	1.9	93.8
Dy	1.6	92.0
Er	1.6	94.4
Eu	2.0	90.6
Gd	1.7	93.0
Ho	1.4	85.3
La	1.5	94.6
Lu	1.4	76.2
Nd	2.0	92.6
Pr	1.9	84.8
Sm	2.2	93.6
Tb	1.7	91.1
Tm	1.2	59.7
Y	1.3	96.7
Yb	1.8	90.9

I dati quantitativi evidenziano che la presenza degli interferenti comporta una riduzione del fattore di concentrazione, un abbassamento della percentuale di recupero entro 5 PV e una distribuzione più ampia del rilascio lungo l'asse dei PV. L'eluizione risulta pertanto più graduale rispetto al sistema contenente esclusivamente terre rare, pur mantenendo un recupero superiore al 90% per la maggior parte degli elementi. Per valutare i risultati ottenuti nel presente studio in maniera critica, le prestazioni dinamiche di BP H_2O sono state messe a confronto con dati di letteratura relativi a materiali convenzionali applicati al trattamento di matrici simulanti AMD. Nel lavoro di Hermassi et al., l'impiego di H_2SO_4 fino a concentrazione 10 mol dm^{-3} su resine solfoniche consente di ottenere CF tra 30 e 40, mentre con miscele EDTA/NH_4Cl si raggiungono valori fino a 260 per La^{3+} e 160 per Ce^{3+}; inoltre, oltre il 95% delle REE viene desorbito in 1 PV [187]. Le differenze sono davvero significative rispetto all'eluizione condotta con H_2SO_4 0.05 – 0.10 mol dm^{-3} che ha consentito di determinare fattori di concentrazione compresi tra 1.6 e 3.0 in assenza di interferenti e tra 1.2 e 2.2 nel sistema multicomponente. La differenza quantitativa osservata è probabilmente attribuibile sia alla maggiore densità e omogeneità dei gruppi funzionali nelle resine polimeriche sia all'utilizzo di H_2SO_4 10 mol dm^{-3}, finalizzato alla massimizzazione della concentrazione dell'eluato in ambito industriale, che non risulta compatibile con un materiale lignocellulosico per ragioni di stabilità strutturale. I CF più contenuti ottenuti con BP H_2O devono pertanto essere interpretati come conseguenza diretta delle condizioni operative adottate e della natura del materiale impiegato, in confronto alle resine a scambio ionico.

3.7.6 Studio della precipitazione delle terre rare da soluzione acquosa

La fase di precipitazione delle terre rare è stata investigata come stadio conclusivo del percorso di concentrazione e recupero in soluzione, con l'obiettivo di valutare l'efficienza di rimozione dei lantanidi, la selettività tra LREE e HREE e l'eventuale co-precipitazione di cationi interferenti. Le condizioni operative sono state descritte in Sezione 2.7.6. Le prove di precipitazione sono state impostate calcolando la quantità di reagente sulla base delle moli di lantanidi presenti in soluzione e della stechiometria delle reazioni di formazione degli idrossidi e dei carbonati, come riportato in Tabella 3.7.6.1. Il numero di moli di ciascun lantanide inizialmente presente in soluzione è stato determinato secondo l'Eq.(2.33), a partire dalla concentrazione iniziale espressa in mg dm^{-3} e dal volume della soluzione trattata. Assumendo la formazione di $Ln(OH)_3$ nel caso dell'idrossido e di $Ln_2(CO_3)_3$ nel caso del carbonato, la quantità di precipitante teorico è stata calcolata rispettivamente mediante le Eq.(2.34) e (2.35). Il volume teorico di soluzione precipitante necessario è stato quindi determinato secondo l'Eq.(2.36), in funzione della concentrazione molare reale del reagente, e il volume totale è stato ottenuto come somma dei contributi dei singoli lantanidi, secondo l'Eq.(2.37).

Tabella 3.7.6.1. Volumi di reagente precipitante aggiunti, valori di pH finale (pH_f) e massa di solido ottenuto nelle condizioni investigate usando NaOH (1.0 e 0.1 mol dm^{-3}) e Na_2CO_3 (1.0 mol dm^{-3}).

Campione	Precipitante	pH_f	Volume aggiunto (cm^3)	Massa solido (mg)
A	NaOH (1.0 mol dm^{-3})	3.8	5.1	—
B	NaOH (1.0 mol dm^{-3})	8.2	7.7	195.6
C	NaOH (1.0 mol dm^{-3})	8.9	8.0	203.6
D	NaOH (1.0 mol dm^{-3})	10.3	10.0	250.2
E	NaOH (1.0 mol dm^{-3})	7.4	7.5	169.0
G	NaOH (0.1 mol dm^{-3})	9.1	80	201.4
H	NaOH (0.1 mol dm^{-3})	8.3	75	167.2
I	NaOH (0.1 mol dm^{-3})	6.5	70	159.4
A	Na_2CO_3 + (5 cm^3 NaOH 1.0 mol dm^{-3})	7.5	1.0	120.1
B	Na_2CO_3 + (5 cm^3 NaOH 1.0 mol dm^{-3})	9.9	2.9	220.7
C	Na_2CO_3 + (5 cm^3 NaOH 1.0 mol dm^{-3})	9.0	1.9	188.8
D	Na_2CO_3	7.8	3.9	127.1
E	Na_2CO_3	9.8	4.8	159.1

L'evoluzione temporale della precipitazione è stata analizzata rappresentando la concentrazione residua in forma normalizzata secondo l'Eq.(2.39). L'analisi dell'andamento temporale riportato in Figura 3.7.6.1 a)-e), per le soluzioni trattate con NaOH 1.0 mol dm^{-3}, evidenzia che la diminuzione di C/C_0 avviene in maniera istantanea nei primi 5 minuti; fa eccezione il caso a) che non raggiunge il valore di pH_f sufficiente al verificarsi della precipitazione delle specie solide. Un andamento analogo è stato osservato nel sistema Na_2CO_3 1.0 mol dm^{-3} riportato in Figura 3.7.6.1 f)-l); anche in questo caso la precipitazione non è dipendente dal tempo, in quanto già nei primi minuti si osserva la totale precipitazione delle terre rare.

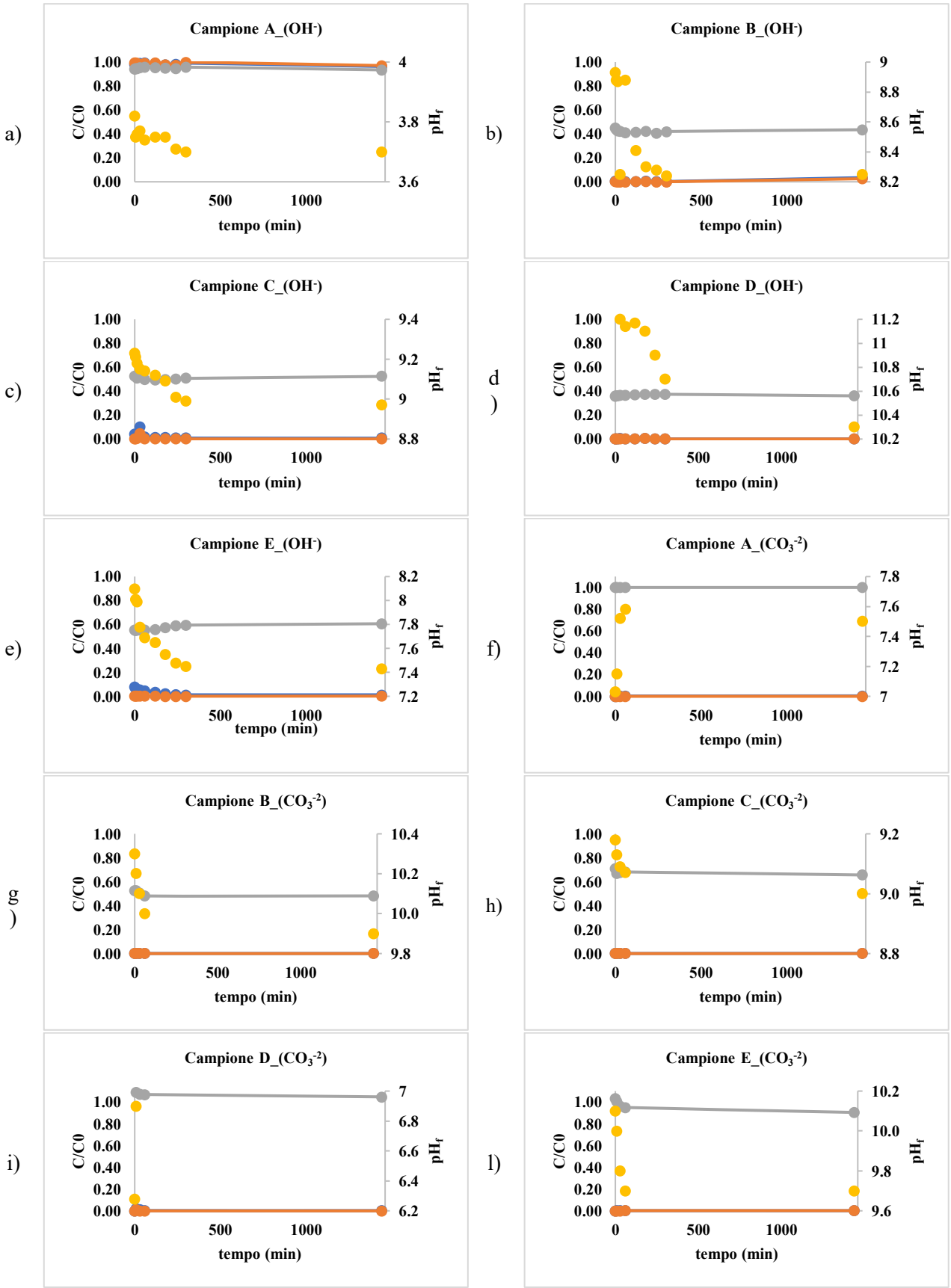
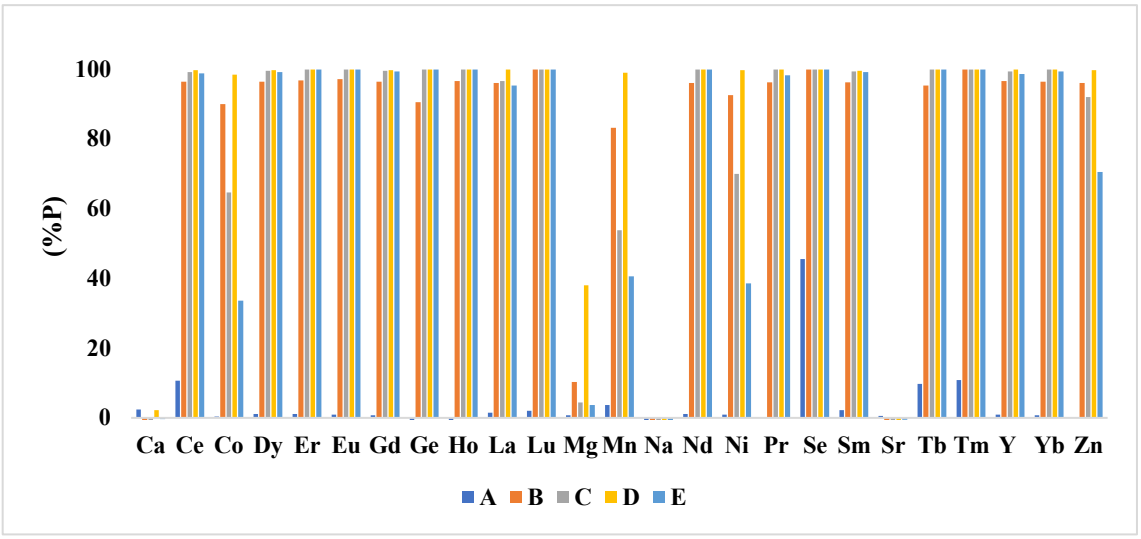


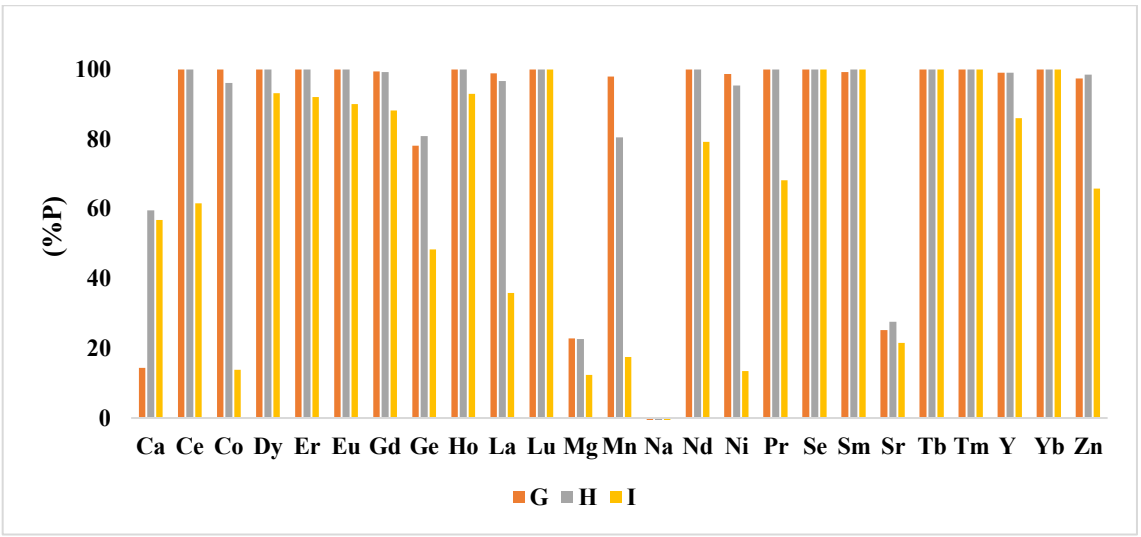
Figura 3.7.6.1. Andamento temporale di C/C_0 e del pH_f durante i test di precipitazione condotti con NaOH 1.0 mol dm^{-3} (a - e) e Na_2CO_3 1.0 mol dm^{-3} (f - l) nelle condizioni riportate in Tabella 3.7.6.1. Le curve sono riportate come medie di classe per LREEs (blu), HREEs (arancione) e cationi interferenti (grigio).

Alla luce dell'evidenza sperimentale secondo cui la precipitazione delle terre rare si realizza nei primi minuti di contatto e non risulta limitata da fenomeni cinetici nelle condizioni investigate (Figura 3.7.6.1), l'analisi è stata orientata verso una valutazione quantitativa dell'efficienza di rimozione e della selettività dei diversi precipitanti. La frazione percentuale di cationi metallici rimossa dalla fase acquosa è stata quindi calcolata mediante l'Eq.(2.39), parametro utilizzato per la costruzione degli istogrammi comparativi riportati in Figura 3.7.6.2 a) (NaOH 1.0 mol dm^{-3}), b) (NaOH 0.1 mol dm^{-3}) e c) (Na_2CO_3 1.0 mol dm^{-3}). Nel primo caso, la rimozione delle terre rare mostra una marcata dipendenza dal pH finale e dal volume di base aggiunto. Alla condizione A (pH ~ 3.8) la precipitazione risulta trascurabile. A pH ~ 8.2 (campione B) la rimozione diviene elevata per la maggior parte dei REEs (> 95%), mentre nelle condizioni C e D (pH ~ 8.9 e 10.3) si osserva una precipitazione pressoché quantitativa di Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Tm, Y e Yb. Tuttavia, l'incremento del pH fino a 10.3 (campione D) comporta una co-precipitazione significativa di interferenti quali Mn, Ni, Zn e Co, con percentuali prossime al 100%, accompagnata da un aumento della massa totale di solido fino a 250.2 mg (Tabella 3.7.6.1), indicativo di una minore selettività complessiva. Il campione E (pH ~ 7.4), pur presentando percentuali di rimozione dei REEs lievemente inferiori rispetto a quelle di C e D per alcuni elementi, evidenzia una sensibile riduzione della co-precipitazione di Mn, Ni e Co, configurandosi come il miglior compromesso tra efficienza e selettività all'interno di questo sistema. Nel sistema NaOH 0.1 mol dm^{-3} (Figura 3.7.6.2 b); condizioni G, H, I) la precipitazione delle terre rare risulta pressoché quantitativa nelle condizioni G (pH ~ 9.1) e H (pH ~ 8.3), con percentuali prossime al 100% per la quasi totalità dei lantanidi. Nel caso del campione I (pH ~ 6.5) si osserva invece una diminuzione marcata della rimozione per alcuni elementi, in particolare Ce e La, evidenziando che a questo valore di pH la parziale precipitazione delle terre rare leggere. Nel sistema Na_2CO_3 1.0 mol dm^{-3} (Figura 3.7.6.2 c)) la rimozione delle terre rare risulta elevata nelle condizioni a pH finale ≥ 9.0 (campioni B ed E), con percentuali prossime alla completezza per la maggior parte dei REEs. Tuttavia, tali condizioni sono associate a una maggiore co-precipitazione di interferenti, in particolare di Ca e metalli di transizione, coerentemente con la formazione di carbonati poco solubili e con possibili fenomeni di co-precipitazione. La condizione D (pH ~ 7.8) consente invece la precipitazione pressoché quantitativa dei lantanidi limitando in modo significativo la co-precipitazione di Co, Mn e Ni, evidenziando una migliore selettività rispetto alle condizioni a pH più elevato.

a)



b)



c)

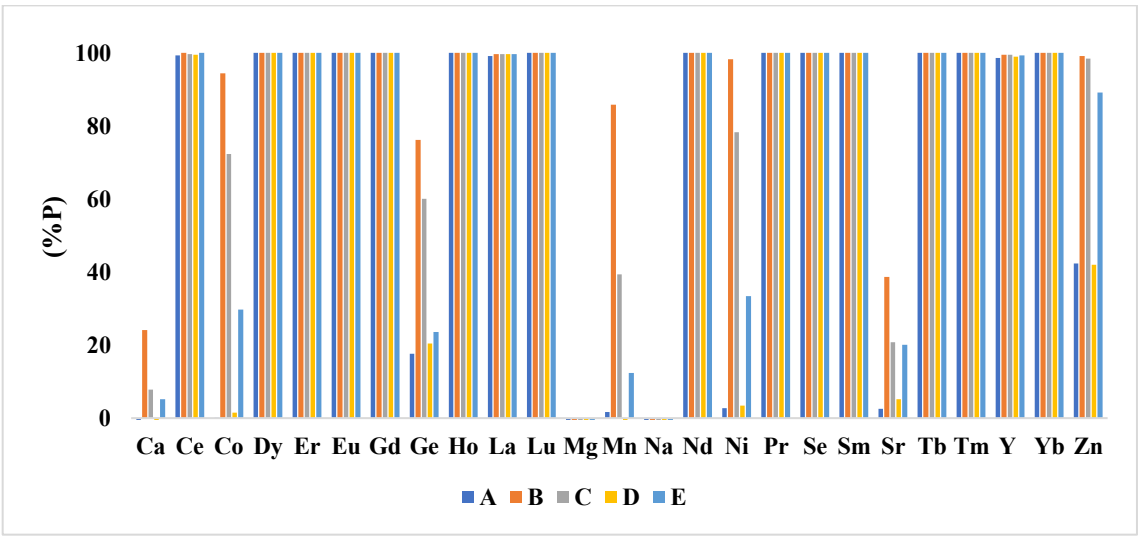


Figura 3.7.6.2. Frazione percentuale di cationi metallici rimossa dalla fase acquosa (%P), a seguito del trattamento di 300 cm³ di soluzione a t = 25 °C, per i diversi sistemi precipitanti: a) NaOH 1.0 mol dm^{-3}; b) NaOH 0.1 mol dm^{-3}; c) Na_2CO_3 1.0 mol dm^{-3}.

Al fine di valutare la purezza dei precipitati ottenuti nelle condizioni individuate come ottimali per ciascun sistema precipitante, i solidi selezionati, rappresentativi dei sistemi con NaOH 0.10 mol dm^{-3} (campione G), NaOH 1.0 mol dm^{-3} (campione E) e Na_2CO_3 1.0 mol dm^{-3} (campione D), sono stati sottoposti a digestione acida in 0.1 dm^3 di HNO_3 al 2%. Le quantità degli elementi solubilizzati sono state quindi utilizzate per determinare la purezza in terre rare secondo l'Eq.(2.40), i cui risultati sono riportati in Figura 3.7.6.3. Per il campione G (13.8 mg), la purezza REEs risulta pari al 75.5%; tale valore indica che, rispetto alla somma totale dei metalli solubilizzati dopo la digestione, circa un quarto della frazione metallica è costituito da cationi interferenti, evidenziando un rapporto REEs/interferenti meno favorevole rispetto agli altri sistemi. Questo risultato è coerente con quanto osservato nella Figura 3.7.6.2 b), dove la frazione percentuale di cationi metallici rimossa dalla fase acquosa evidenziava, oltre alla precipitazione delle terre rare, una co-precipitazione non trascurabile di specie concorrenti. Il campione E (14.7 mg), presenta una purezza REEs pari all'81.2%. L'aumento rispetto al sistema con NaOH 0.10 mol dm^{-3} indica un miglioramento del rapporto REEs/interferenti all'interno della frazione metallica solubilizzata, evidenziando una maggiore selettività complessiva del precipitato. Permane tuttavia una co-precipitazione apprezzabile di alcuni metalli interferenti, che limita l'ulteriore incremento della purezza. Tale comportamento risulta coerente con quanto osservato in Figura 3.7.6.2 a). La purezza più elevata si osserva per il campione D (15.5 mg) con un valore pari a 95.4%. Tale risultato indica che, rispetto alla somma totale dei metalli solubilizzati dopo digestione, la frazione attribuibile alle terre rare è la più elevata tra i sistemi investigati.

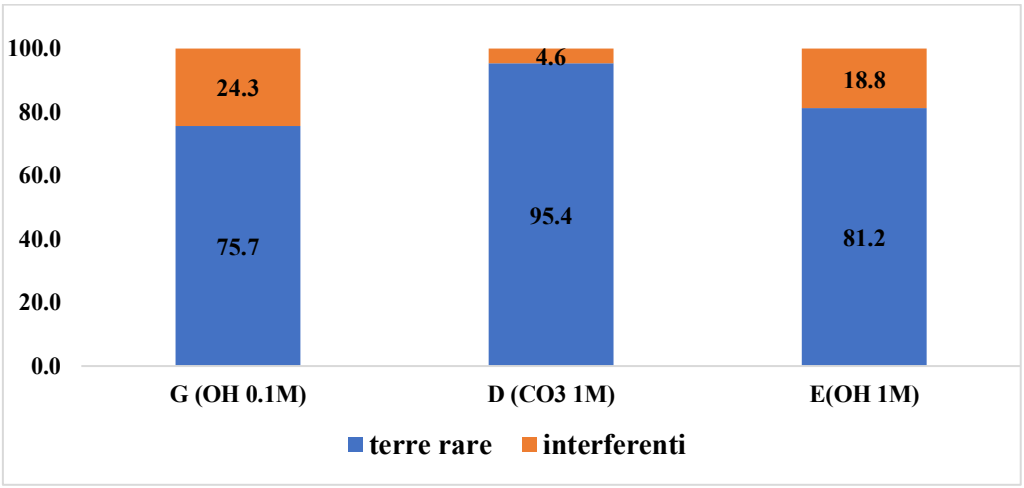


Figura 3.7.6.3. Purezza in terre rare dei solidi ottenuti nei campioni G (NaOH 0.1 mol dm^{-3}), E (NaOH 1 mol dm^{-3}) e D (Na_2CO_3 1 mol dm^{-3}), determinata dopo digestione acida in HNO_3 2%

Nessuna delle condizioni analizzate ha però permesso di separare selettivamente le terre rare leggere da quelle pesanti a causa delle caratteristiche di questi elementi ampiamente discusse nel presente lavoro di tesi. I risultati ottenuti in questa fase devono essere considerati preliminari e strettamente

riferiti alla soluzione sintetica post-desorbimento impiegata in questo studio, che non contiene, come detto, Fe e Al. Non è possibile estendere tali evidenze a matrici AMD reali; saranno necessarie ulteriori prove su sistemi più complessi per valutarne la reale trasferibilità applicativa.

3.8 Adsorbimento in batch dei metalli dei catodi NMC su BP H_2O

I risultati ottenuti nello studio del biosorbimento dei lantanidi hanno mostrato che, tra i materiali investigati, BP H_2O è il più performante e con una certa potenzialità di applicazione industriale. Sulla base di queste evidenze, l'attività sperimentale è stata estesa ai metalli dei catodi di batterie agli ioni di litio di tipo NMC, in particolare nichel, manganese, cobalto e litio. Nichel, manganese e cobalto sono cationi bivalenti di transizione che presentano caratteristiche chimico-fisiche compatibili con i meccanismi di interazione già osservati per i lantanidi, mentre, insieme al litio, rivestono un ruolo strategico nei materiali per la transizione energetica. I lisciviati derivanti dal trattamento idrometallurgico dei catodi NMC costituiscono, come già discusso, una matrice complessa, caratterizzata dalla presenza simultanea di più cationi metallici e da condizioni chimiche in grado di influenzare i processi di adsorbimento. Lo studio condotto è stato quindi impostato secondo una progressione controllata di complessità delle matrici, passando da sistemi monocomponente a soluzioni multicomponente sintetiche, fino a lisciviati reali. In tale contesto, l'obiettivo non è stato il recupero diretto dei metalli mediante adsorbimento come processo primario, ma la valutazione di BP H_2O come stadio di affinamento a valle dei trattamenti idrometallurgici, finalizzato ad aumentare l'efficienza complessiva del recupero dei metalli. La prima fase sperimentale ha riguardato lo studio dell'adsorbimento di singoli cationi metallici su BP H_2O mediante prove in batch condotte su soluzioni sintetiche monocomponente nelle condizioni riportate in Tabella 3.8.1, secondo la procedura descritta nella Sezione 2.8.3, in modo da ottenere gli opportuni rapporti metallo/siti superficiali, impostazione sperimentale che ha consentito di esplorare sia condizioni di eccesso di metallo sia condizioni di eccesso di siti attivi, assumendo per il biosorbente una densità di siti superficiali pari a 1.10 mmol g^{-1}, in accordo con la caratterizzazione acido–base del materiale discussa nella Sezione 3.3.1. I risultati delle isoterme di adsorbimento, espressi come capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e in funzione della concentrazione all'equilibrio C_e, sono mostrati in Figura 3.8.1 per Mn^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+}. In tutti i casi, la capacità di adsorbimento aumenta con la concentrazione del catione in soluzione fino al raggiungimento di un plateau nell'intervallo 0.4 – 0.6 mmol dm^{-3}, indicativo della saturazione progressiva dei siti attivi disponibili sul biosorbente. Il recupero di Li^+ è risultato trascurabile sull'intero intervallo di concentrazione investigato e, per tale motivo, non è stato ulteriormente discusso. I dati sperimentali relativi a Ni^{2+}, Mn^{2+} e Co^{2+} sono stati

interpretati mediante i modelli isotermici di Langmuir Eq.(2.17) e Freundlich Eq.(2.16), ottenendo un buon accordo complessivo tra dati sperimentali e modelli teorici.

Tabella 3.8.1. Dettagli sperimentali dei test in batch condotti su soluzioni sintetiche monocomponente.

		Li^+			Ni^{2+}			Co^{2+}			Mn^{2+}		
Batch	**V[a]**	**m[b]**	C_0 [c]	C_e [c]	**m[b]**	C_0 [c]	C_e [c]	**m[b]**	C_0 [c]	C_e [c]	**m[b]**	C_0 [c]	C_e [c]
1	0.1	0.02154	0.254	0.252	0.02065	0.033	0.013	0.02049	0.037	0.011	0.02076	0.039	0.011
2	0.1	0.02075	1.438	1.437	0.02080	0.206	0.122	0.02146	0.213	0.156	0.0207	0.202	0.128
3	0.1	0.02130	2.834	2.836	0.02177	0.422	0.330	0.02257	0.417	0.348	0.02172	0.459	0.376
4	0.1	0.02056	5.076	5.081	0.02237	0.759	0.649	0.02053	0.750	0.684	0.02069	0.829	0.744
5	0.1	0.02219	7.360	7.357	0.02104	1.075	0.973	0.02156	1.066	0.987	0.02019	1.193	1.114
6	0.1	0.02068	9.517	9.519	0.02019	1.375	1.278	0.02021	1.384	1.307	0.02283	1.539	1.440
7	0.1	0.02276	11.294	11.297	0.02098	1.624	1.523	0.02022	1.691	1.615	0.02166	1.840	1.733

[a] dm^3; [b] g; [c] mmol dm^{-3}

I parametri di fitting, inclusi i valori di R^2 e gli errori quadratici medi (RMSE), sono riassunti in Tabella 3.8.2. Il modello di Langmuir descrive in modo più accurato i dati sperimentali per Ni^{2+} e Mn^{2+}, mentre per Co^{2+} il modello di Freundlich fornisce una migliore rappresentazione dell'andamento sperimentale. Come atteso per un biosorbente di origine naturale, i valori della capacità massima di adsorbimento q_m e della costante di affinità K_L risultano comparabili per i tre cationi bivalenti nei sistemi monocomponente, suggerendo interazioni prevalentemente non selettive tra i cationi metallici e i gruppi funzionali superficiali del BP H_2O. Questo comportamento è coerente con la chimica superficiale del materiale, dominata da gruppi carbossilici, la cui interazione con cationi monovalenti fortemente idratati risulta generalmente sfavorita, come ampiamente riportato in letteratura per biosorbenti lignocellulosici e gruppi carbossilato [121]. Sono tuttavia osservabili differenze secondarie tra i cationi bivalenti. In particolare, pur in assenza di differenze statisticamente significative nei valori di affinità, la capacità massima di adsorbimento segue l'ordine $Ni^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+}$. Tale andamento è coerente con le differenze nelle proprietà chimico-fisiche dei cationi in soluzione, in particolare con il minore raggio ionico idratato e la maggiore densità di carica di Ni^{2+} rispetto a Co^{2+} e Mn^{2+} [188].

a)

b)

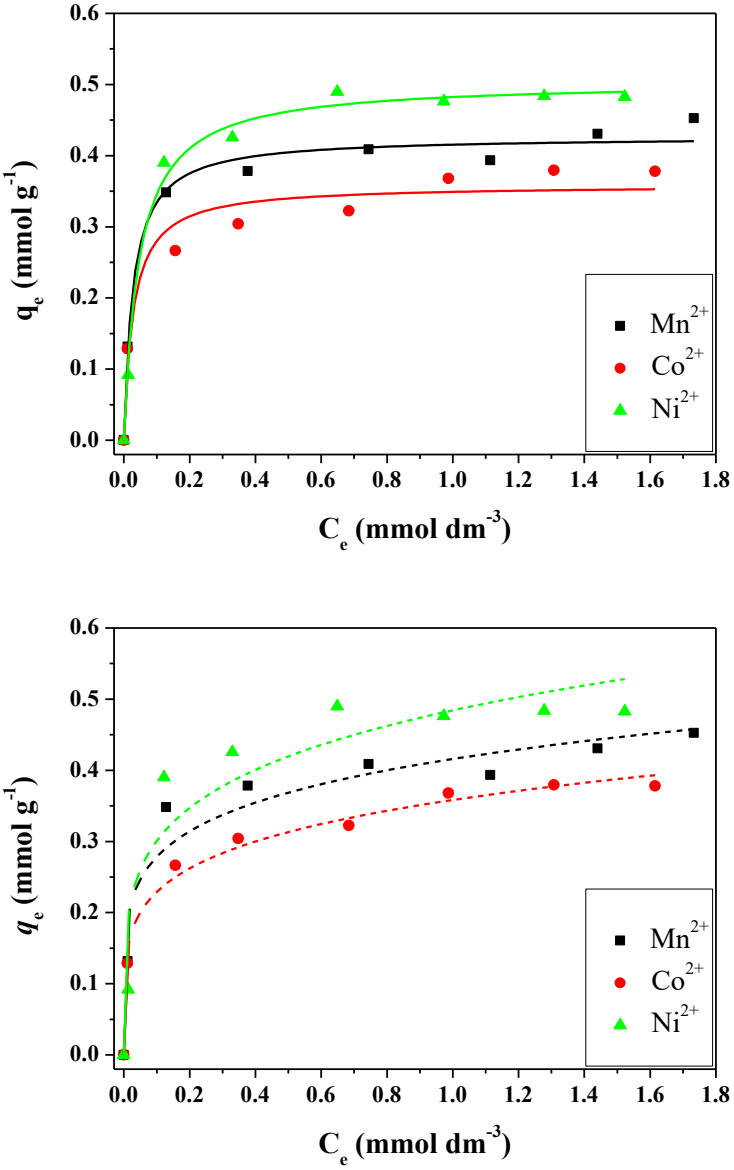


Figura 3.8.1. Isoterme di adsorbimento degli ioni Mn^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+} in soluzioni monocomponente su BP H_2O a pH ~ 5 e t = 25 °C. I dati sperimentali sono stati elaborati mediante i modelli di Langmuir (a) e Freundlich (b).

Tabella 3.8.2. Parametri dei modelli di Langmuir e Freundlich ottenuti per l'adsorbimento di cationi M^{2+} su BP H_2O in soluzioni monocomponente (pH ~ 5, t = 25 °C).

M^2	q_m [a]	K_L [b]	R^2	RMSE[c]	K_F [d]	n	R^2	RMSE[c]
Mn^{2+}	0.43 ± 0.01	36 ± 7	0.986	0.018	0.42 ± 0.02	6 ± 1	0.944	0.036
Co^{2+}	0.36 ± 0.02	36 ± 14	0.951	0.028	0.36 ± 0.01	5.1 ± 0.4	0.989	0.013
Ni^{2+}	0.50± 0.01	22 ± 3	0.992	0.016	0.48 ± 0.02	5 ± 1	0.896	0.058

[a] in mmol g^{-1} ± dev. st.; [b]in dm^3 mmol^{-1} ± dev. st.; [c]errore quadratico medio; [d] in dm$^{3/n}$ g^{-1} mmol$^{(1-1/n)}$ ± dev. std.

Dopo l'analisi dei sistemi monocomponente, lo studio è stato esteso ad una soluzione multicomponente sintetica, preparato secondo la procedura descritta nella Sezione 2.8.2. I dettagli operativi delle prove di adsorbimento in batch sono riportati in Tabella 3.8.3.

Tabella 3.8.3. Dettagli sperimentali dei test in batch condotti sulla soluzione multicomponente sintetica.

			Li^+		Ni^{2+}		Co^{2+}		Mn^{2+}	
Batch	**m**[a]	**V**[b]	C_0 [c]	C_e [c]	C_0 [c]	C_e [c]	C_0 [c]	C_e [c]	C_0 [c]	C_e [c]
1	0.0200	0.0300	0.339	0.348	0.155	0.074	0.070	0.054	0.053	0.036
2	0.0200	0.0300	0.791	0.793	0.361	0.263	0.163	0.133	0.123	0.104
3	0.0201	0.0300	1.016	1.015	0.464	0.361	0.209	0.187	0.158	0.137
4	0.0201	0.0300	1.242	1.243	0.568	0.474	0.256	0.226	0.194	0.171
5	0.0201	0.0300	1.468	1.467	0.671	0.573	0.302	0.276	0.229	0.205
6	0.0200	0.0300	1.694	1.695	0.774	0.676	0.349	0.316	0.264	0.233
7	0.0200	0.0300	2.146	2.146	0.980	0.887	0.441	0.415	0.334	0.303
8	0.0202	0.0300	2.541	2.542	1.161	1.064	0.523	0.491	0.396	0.364
9	0.0201	0.0300	2.823	2.824	1.290	1.184	0.581	0.551	0.440	0.406
10	0.0200	0.0300	3.501	3.502	1.600	1.503	0.720	0.692	0.545	0.513
11	0.0201	0.0300	3.953	3.950	1.806	1.703	0.813	0.785	0.616	0.584
12	0.0200	0.0300	4.404	4.399	2.013	1.921	0.906	0.873	0.686	0.651
13	0.0201	0.0300	5.082	5.084	2.322	2.219	1.046	1.015	0.792	0.759
14	0.0202	0.0300	5.647	5.649	2.580	2.476	1.162	1.128	0.880	0.849
15	0.0202	0.0300	8.470	8.476	3.870	3.766	1.743	1.715	1.320	1.285
16	0.0202	0.0300	10.729	10.728	4.902	4.796	2.207	2.178	1.672	1.637

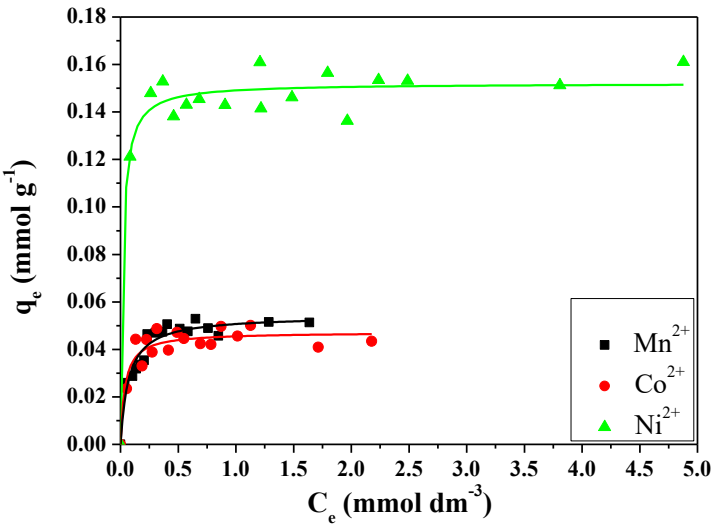
[a] g; [b] dm^3; [c] mmol dm^{-3}

La presenza simultanea di Ni^{2+}, Mn^{2+} e Co^{2+}, caratterizzati da affinità comparabili nei confronti dei siti attivi del biosorbente, rende l'interpretazione degli equilibri di adsorbimento più complessa rispetto ai sistemi monocomponente. In assenza di una marcata selettività chimica, la competizione tra cationi per l'occupazione dei siti superficiali risulta fortemente influenzata dalla loro concentrazione relativa in soluzione. Tuttavia, l'equilibrio stabilito in ciascun sistema multicomponente rimane non univoco, poiché Ni^{2+}, Mn^{2+} e Co^{2+} presentano affinità simili verso i gruppi funzionali superficiali del BP H_2O. In tale contesto, la maggiore concentrazione iniziale di Ni^{2+} rispetto a Co^{2+} e Mn^{2+} favorisce statisticamente la sua interazione con i siti attivi del biosorbente. I risultati sperimentali, espressi come capacità di adsorbimento all'equilibrio q_e in funzione della concentrazione residua C_e, sono riportati in Figura 3.8.2 e sono stati interpretati mediante i modelli isotermici di Langmuir e Freundlich; i parametri di fitting sono riassunti in Tabella 3.8.4. In queste condizioni, BP H_2O mostra la capacità di adsorbimento più elevata nei confronti di Ni^{2+}, con un valore di q_m pari a 0.152 mmol g^{-1}, mentre Mn^{2+} e Co^{2+} risultano adsorbiti in misura simile, con valori di q_m pari rispettivamente a 0.054 e 0.047 mmol g^{-1}.

I valori di capacità massima sono correlati ai rapporti di concentrazione relativa dei cationi nella soluzione multicomponente sintetica, indicando che, in assenza di una selettività intrinseca del

biosorbente, l'adsorbimento competitivo è governato principalmente dalla disponibilità relativa degli ioni in soluzione. In accordo con tale interpretazione, le capacità massime ottenute nei sistemi multicomponente risultano sistematicamente inferiori rispetto a quelle misurate nei sistemi monocomponente, come conseguenza diretta degli effetti di competizione per l'occupazione dei siti attivi. Le differenze osservate nelle tendenze di affinità tra sistemi monocomponente e multicomponente possono inoltre riflettere limiti sperimentali legati alla distribuzione dei punti lungo l'isoterma, in particolare la carenza di dati a basse concentrazioni, soprattutto per Ni^{2+}, che rende meno robusta la stima dei valori di K_L nella regione iniziale dell'isoterma.

a)



b)

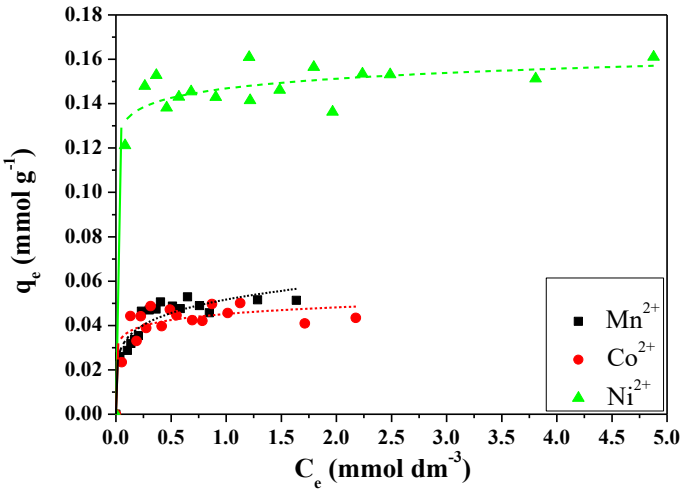


Figura 3.8.2. Isoterme di adsorbimento degli ioni Mn^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+} nella soluzione multicomponente sintetica su BP H_2O a pH ~ 5.0 e t = 25 °C. I dati sperimentali sono stati elaborati mediante i modelli di Langmuir (a) e Freundlich (b).

Tabella 3.8.4. Parametri dei modelli di Langmuir e Freundlich ottenuti per l'adsorbimento di cationi M^{2+} su BP H_2O in soluzioni multicomponente sintetica (pH = 5, t = 25 °C).

M²	q_m [a]	K_L [b]	**R²**	**RMSE**[c]	K_F [d]	**n**	**R²**	**RMSE**[c]
Mn^{2+}	0.054 ± 0.002	14 ± 3	0.919	0.004	0.052 ± 0.001	6 ± 1	0.891	0.004
Co^{2+}	0.047 ± 0.002	26 ± 9	0.867	0.004	0.045 ± 0.002	11 ± 4	0.799	0.005
Ni^{2+}	0.152± 0.002	50 ± 16	0.962	0.007	0.147 ± 0.001	23 ± 7	0.956	0.007

[a] in mmol g^{-1} ± dev. st.; [b]in dm^3 $mmol^{-1}$ ± dev. st.; [c]errore quadratico medio; [d]in $dm^{3/n}$ g^{-1} $mmol^{(1-1/n)}$ ± dev. std.

Dopo l'analisi delle isoterme di adsorbimento in soluzioni multicomponente sintetiche, lo studio è stato ulteriormente esteso a un sistema di maggiore rilevanza applicativa, rappresentato da un lisciviato reale ottenuto a partire da catodi esausti di batterie agli ioni di litio di tipo NMC622 RJ-EtGly descritto nella Sezione 2.8.3. Le isoterme di adsorbimento sono state determinate utilizzando il lisciviato reale. I dettagli operativi delle prove in batch sono riportati in Tabella 3.8.5.

Tabella 3.8.5. Dettagli sperimentali dei test in batch condotti sulla soluzione multicomponente reale ottenuta dal lisciviato del catodo NMC622.

			Li^+		Ni^{2+}		Co^{2+}		Mn^{2+}	
Batch	**m**[a]	**V**[b]	C_0[c]	C_e[c]	C_0[c]	C_e[c]	C_0[c]	C_e[c]	C_0[c]	C_e[c]
1	0.0200	0.0300	0.168	0.169	0.083	0.038	0.038	0.019	0.058	0.032
2	0.0200	0.0300	0.393	0.392	0.194	0.121	0.088	0.059	0.135	0.103
3	0.0200	0.0300	0.505	0.507	0.249	0.160	0.114	0.080	0.173	0.138
4	0.0200	0.0300	0.617	0.619	0.305	0.204	0.139	0.102	0.212	0.172
5	0.0200	0.0300	0.729	0.725	0.360	0.240	0.164	0.122	0.250	0.205
6	0.0200	0.0300	0.842	0.840	0.415	0.284	0.189	0.144	0.289	0.234
7	0.0200	0.0300	1.066	1.069	0.526	0.371	0.240	0.189	0.366	0.302
8	0.0202	0.0300	1.262	1.265	0.623	0.456	0.284	0.234	0.433	0.363
9	0.0200	0.0300	1.403	1.399	0.692	0.502	0.316	0.263	0.482	0.399
10	0.0200	0.0300	1.739	1.735	0.859	0.658	0.391	0.336	0.597	0.519
11	0.0202	0.0300	1.964	1.959	0.969	0.746	0.442	0.390	0.674	0.588
12	0.0200	0.0300	2.188	2.188	1.080	0.848	0.492	0.442	0.751	0.669
13	0.0202	0.0301	2.539	2.546	1.253	1.027	0.571	0.516	0.872	0.798
14	0.0200	0.0300	2.805	2.801	1.385	1.155	0.631	0.578	0.963	0.883
15	0.0203	0.0300	4.208	4.203	2.077	1.806	0.947	0.885	1.445	1.361
16	0.0201	0.0300	5.330	5.333	2.631	2.351	1.200	1.132	1.830	1.751

[a] g; [b] dm^3; [c] mmol dm^{-3}

I dati sperimentali ottenuti per il lisciviato reale sono stati elaborati mediante i modelli di Langmuir e Freundlich, che hanno fornito una buona descrizione complessiva dell'equilibrio di adsorbimento, con una migliore rappresentazione da parte del modello di Langmuir, in accordo con quanto già osservato nei sistemi multicomponente sintetici. Le isoterme di adsorbimento, espresse come capacità all'equilibrio q_e in funzione della concentrazione residua C_e, sono riportate in Figura 3.8.3, mentre i parametri di fitting sono riassunti in Tabella 3.8.6. In condizioni di lisciviato reale, BP H_2O mostra una capacità di adsorbimento significativa nei confronti dei metalli target, con Ni^{2+} che presenta il valore più elevato di capacità massima (q_m = 0.488 mmol g^{-1}), circa tre–quattro volte superiore rispetto a quelli ottenuti per Co^{2+} e Mn^{2+}. Questo andamento risulta coerente con le tendenze di selettività osservate nella soluzione multicomponente sintetica e conferma il ruolo dominante del nichel nei processi di adsorbimento competitivi su BP H_2O.

a)

b)

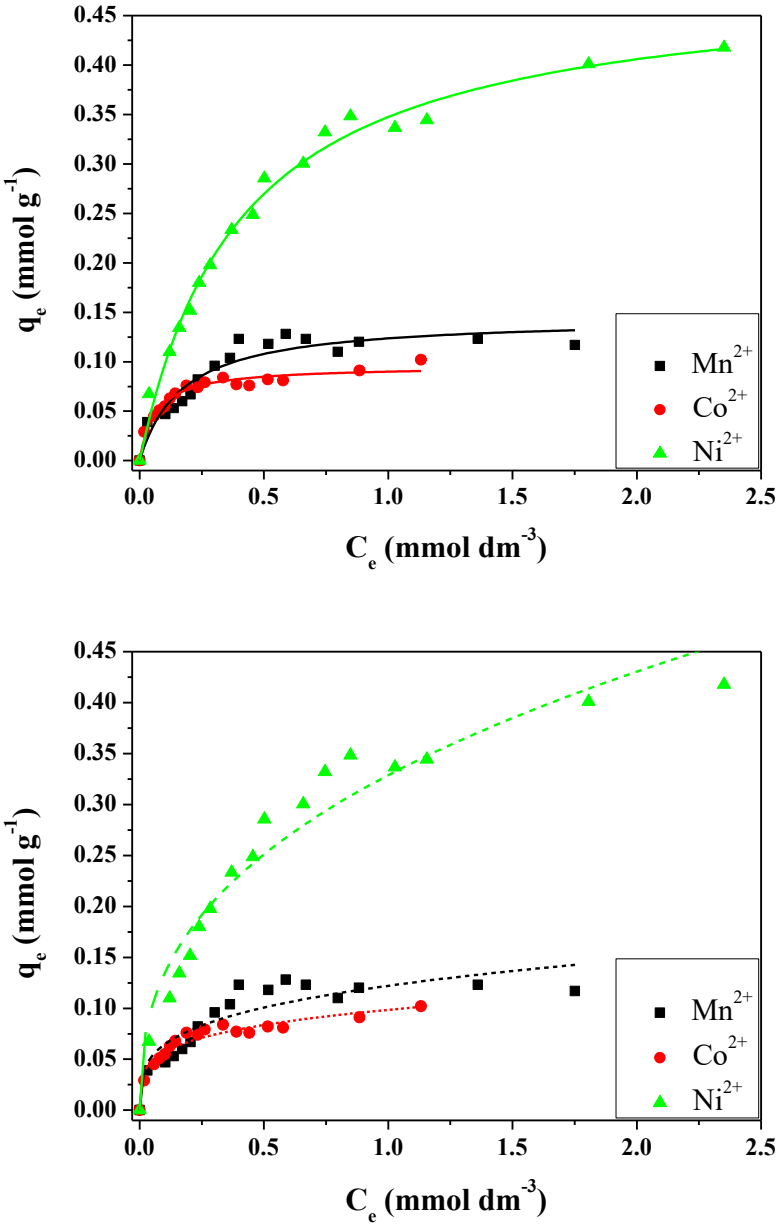


Figura 3.8.3. Isoterme di adsorbimento di Mn^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+} dal lisciviato reale di catodi NMC622 su BP H_2O (pH ~ 5.0, t = 25 °C), elaborate mediante i modelli di Langmuir (a) e Freundlich (b).

Tabella 3.8.6. Parametri di Langmuir e Freundlich per l'adsorbimento di cationi M^{2+} dal lisciviato reale di un catodo NMC su BP H_2O (pH~ 5, t = 25 °C).

M^2	q_m [a]	K_L [b]	R^2	RMSE[c]	K_F [d]	n	R^2	RMSE[c]
Mn^{2+}	0.145 ± 0.009	6 ± 1	0.907	0.011	0.122 ± 0.006	3.6 ± 0.6	0.824	0.015
Co^{2+}	0.096 ± 0.003	16± 2	0.960	0.005	0.099 ± 0.003	4.2 ± 0.4	0.947	0.006
Ni^{2+}	0.488± 0.001	2.5 ± 2	0.990	0.012	0.329 ± 0.008	2.6 ± 0.2	0.954	0.025

[a] in mmol g^{-1} ± dev. st.; [b]in dm^3 $mmol^{-1}$ ± dev. st.; [c]errore quadratico medio; [d] in $dm^{3/n}$ g^{-1} $mmol^{(1-1/n)}$ ± dev. std.

La scelta del pH ~ 5.0 è coerente con le proprietà acido–base di BP H_2O, già discusse nelle Sezioni 3.3 e 3.4.4 e con la speciazione dei cationi metallici. Nell'intervallo di pH ~ 4.0 – 6.0, i gruppi carbossilici risultano prevalentemente deprotonati e Mn^{2+}, Ni^{2+} e Co^{2+} rimangono stabili come acquo-ioni, definendo una finestra operativa robusta e compatibile sia con condizioni industriali in cui il controllo stringente del pH non è sempre garantito, che con la speciazione dei cationi metallici [188]. Un aspetto rilevante emerso dall'analisi dei risultati riguarda il confronto tra le capacità di adsorbimento ottenute nel lisciviato reale e quelle misurate nella soluzione multicomponente sintetica. I valori di q_m risultano significativamente più elevati nel sistema reale, suggerendo che fattori chimici e fisici intrinseci alla matrice del lisciviato contribuiscano a migliorare le prestazioni di adsorbimento. Una prima ipotesi riguarda il possibile ruolo degli ioni cloruro presenti nella soluzione sintetica, derivanti dall'uso di sali clorurati. La formazione di specie quali $MnCl^+$, potrebbe teoricamente indebolire l'interazione con i siti attivi del biosorbente. Tuttavia, calcoli di speciazione condotti mediante il software *PyES* [189] utilizzando costanti di equilibrio tratte dal database *JESS* [190], indicano che tali complessi rappresentano meno del 5 – 6% delle specie metalliche totali in soluzione; pertanto, la complessazione con cloruro non è sufficiente a spiegare l'incremento delle capacità osservate nel lisciviato reale. Un fattore più rilevante appare invece la differenza di forza ionica tra i due sistemi. Il lisciviato reale presenta una forza ionica pari a circa 0.175 mol dm^{-3}, quasi tre volte superiore rispetto a quella della soluzione multicomponente sintetica (0.06 mol dm^{-3}), principalmente a causa dell'aggiunta di HNO_3 durante la lisciviazione e di NaOH per la neutralizzazione. L'aumento della forza ionica può influenzare sia l'affinità dei cationi metallici per i gruppi funzionali superficiali, sia la compressione del doppio strato elettrico [191, 192]. Tali effetti possono facilitare l'avvicinamento dei cationi ai siti attivi del biosorbente, contribuendo all'aumento della capacità di adsorbimento, sebbene non risultino da soli sufficienti a giustificarne l'entità. In un contesto caratterizzato da elevata forza ionica e dalla presenza simultanea di più cationi metallici in concentrazioni comparabili, diventa pertanto necessario introdurre un parametro in grado di descrivere in modo quantitativo le preferenze relative del biosorbente nei confronti dei diversi ioni in competizione. In tali condizioni, la sola analisi delle capacità massime di adsorbimento non è sufficiente a descrivere il comportamento competitivo del sistema, rendendo necessario un parametro in grado di quantificare le preferenze relative del biosorbente verso i diversi cationi. A tal fine, la selettività di BP H_2O è stata analizzata mediante il calcolo dei coefficienti di distribuzione K_d, secondo l'approccio proposto da Park et al. [193]. I coefficienti K_d sono stati calcolati in tre regioni rappresentative delle isoterme di adsorbimento (basso, intermedio ed elevato carico) secondo la relazione $K_{d,i} = (C_{0,i} - C_{e,i})\, V/m\, C_{e,i}$, dove $c_{0,i}$ e $c_{e,i}$ rappresentano rispettivamente la

concentrazione iniziale e all'equilibrio del metallo i-esimo (mmol dm^{-3}), V indica il volume della soluzione (dm^3) e m la massa di biosorbente (g). Nei sistemi multicomponente sintetici, i dati di K_d riportati in Tabella 3.8.7 a basse concentrazioni seguono l'ordine $Ni^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+}$, mentre a valori intermedi ed elevati tendono a convergere, confermando l'assenza di una forte selettività. Nel lisciviato reale, i valori di K_d per Ni^{2+} rimangono sistematicamente superiori rispetto a quelli di Co^{2+} e Mn^{2+} sull'intero intervallo di concentrazione considerato, indicando una moderata preferenza per il nichel in condizioni reali, attribuibile alle sue proprietà chimico-fisiche e agli effetti di matrice sopra discussi. Nel complesso, in termini di capacità e selettività, le prestazioni di BP H_2O risultano pienamente confrontabili con quelle di materiali convenzionali ampiamente riportati in letteratura, quali resine a scambio ionico e carboni attivi, come discusso nelle review [194, 195].

Tabella 3.8.7. Coefficienti di distribuzione K_d per Ni^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+} per la soluzione multicomponente sintetica e per il lisciviato reale.

Soluzione multicomponente sintetica						
Batch	$C_{e,Ni}$ [a]	$C_{e,Co}$ [a]	$C_{e,Mn}$ [a]	$K_{d,Ni}$ [b]	$K_{d,Co}$ [b]	$K_{d,Mn}$ [b]
1	0.074	0.054	0.036	1.642	0.444	0.708
8	1.064	0.491	0.364	0.135	0.097	0.131
16	4.796	2.178	1.637	0.033	0.020	0.032
Soluzione multicomponente reale						
Batch	$C_{e,Ni}$ [a]	$C_{e,Co}$ [a]	$C_{e,Mn}$ [a]	$K_{d,Ni}$ [b]	$K_{d,Co}$ [b]	$K_{d,Mn}$ [b]
1	0.038	0.019	0.032	1.776	1.500	1.219
8	0.456	0.234	0.363	0.544	0.317	0.286
16	2.351	1.132	1.751	0.178	0.090	0.067

[a] mmol dm^{-3}; [b] dm^3 g^{-1}.

Il confronto quantitativo con adsorbenti convenzionali e biomasse riportato in Tabella 3.8.8 evidenzia come BP H_2O mostri capacità di adsorbimento competitive rispetto a materiali quali carboni attivati, carboni mesoporosi e biosorbenti lignocellulosici [196, 197]. In particolare, la capacità ottenuta per Ni^{2+} nel lisciviato reale risulta comparabile a quella di carboni mesoporosi ingegnerizzati ad alte prestazioni, mentre il valore relativo a Mn^{2+} supera diversi carboni attivi non modificati riportati in letteratura, confermando il potenziale del pastazzo di bergamotto come sorbente sostenibile per applicazioni di affinamento e purificazione dei lisciviati da batterie agli ioni di litio.

Tabella 3.8.8. Valori di letteratura della capacità massima di adsorbimento (q_m, mmol g^{-1}) per Co^{2+}, Ni^{2+} e Mn^{2+} su diversi adsorbenti convenzionali.

Materiale adsorbente	M^{2+}	q_m (mmol g^{-1})	Rif.
Carbone mesoporoso ordinato (PCK)	Co^{2+}	0.0272	[198]
Dolomite	Co^{2+}	0.0475	[199]
Carbone attivo microporoso F-400	Co^{2+}	0.0509	[198]
Adsorbente "lithium ion-sieve"	Co^{2+}	0.0014	[195]
Carbone mesoporoso attivato	Co^{2+}	0.3868	[197]
Carbone attivo da gusci di mandorla	Ni^{2+}	0.0835	[200]
Carbone attivo trattato con acido	Ni^{2+}	0.0988	[196]
Adsorbente "lithium ion-sieve"	Ni^{2+}	0.0051	[195]
Carbone mesoporoso attivato	Ni^{2+}	0.4124	[197]
Carbone attivo da foglie di Birbira	Mn^{2+}	0.0619	[201]
Carbone attivo modificato con ossido di ferro	Mn^{2+}	0.5462	[202]
Carbone attivo trattato con acido	Mn^{2+}	0.0273	[196]
BP H_2O	Ni^{2+}	0.488	-
BP H_2O	Co^{2+}	0.096	-
BP H_2O	Mn^{2+}	0.145	-

3.9 Valutazione ambientale ed economica della preparazione di BP H_2O

Al fine di valutare in modo integrato la sostenibilità ambientale ed economica del processo di preparazione del biosorbente BP H_2O, è stata condotta un'analisi basata sull'approccio Life Cycle Thinking, articolata nelle tre fasi di Life Cycle Inventory (LCI), Life Cycle Assessment (LCA) e Techno-Economic Analysis (TEA). L'analisi è riferita all'unità funzionale di 1 kg di biosorbente secco ed è limitata alle sole fasi di preparazione del materiale, in coerenza con i confini di sistema definiti nella Sezione 2.9. I flussi di materia ed energia quantificati nel LCI costituiscono la base comune per la valutazione degli impatti ambientali mediante LCA e per la successiva stima dei costi di produzione tramite TEA, garantendo coerenza metodologica tra le tre analisi.

3.9.1 Life Cycle Inventory (LCI)

La costruzione del Life Cycle Inventory (LCI) per la preparazione del biosorbente BP H_2O è stata condotta in accordo con le norme ISO 14040 e ISO 14044 [203]. L'inventario è riferito all'unità funzionale di 1 kg di BP H_2O ed è limitato alle sole fasi di preparazione del materiale. I flussi inventariali includono esclusivamente consumi di materia ed energia associati alle operazioni unitarie del protocollo di laboratorio e sono stati quantificati a partire dai dati sperimentali, secondo le

procedure di calcolo e le equazioni riportate nella Sezione 2.10.11. In particolare, il consumo energetico totale del processo è stato ottenuto come somma dei contributi delle singole operazioni di pretrattamento, calcolati mediante le Eq.(2.43))–(2.48), mentre il consumo complessivo di acqua deionizzata è stato stimato sulla base dell'Eq.(2.50). Nel caso dello scenario di riferimento B1, che riproduce le condizioni sperimentali di laboratorio, l'analisi dei contributi inventariali riportati in Tabella 3.9.1.1 evidenzia come il consumo energetico complessivo sia fortemente sbilanciato sulle fasi di essiccazione. La prima e la seconda disidratazione rappresentano infatti la quota dominante dell'energia elettrica totale, mentre le operazioni di macinazione, agitazione e centrifugazione forniscono contributi nettamente inferiori. Questo risultato riflette la scarsa efficienza dei processi di essiccazione in scala di laboratorio, caratterizzati da lunghi tempi di funzionamento e da un utilizzo parziale della potenza nominale dei forni. Il consumo idrico risulta invece interamente associato alle operazioni di lavaggio del materiale, che richiedono un elevato numero di cicli di contatto solido–liquido e successiva centrifugazione.

Tabella 3.9.1.1 Dettaglio dei consumi di materia ed energia per lo scenario B1.

Operazione	Potenza[a]	Tempo[b]	ϕ[c]	Cicli	Consumo elettrico[d]	Consumo idrico[e]
Disidratazione (I)	1.2	48	0.156	1	8.99	–
Macinazione	0.15	1.5	–	1	0.225	–
Agitazione	0.008	1	–	34	0.272	
Centrifugazione	0.9	0.17	0.03	420	1.9	167
Disidratazione (II)	1.2	24	0.156	1	4.49	–
Totale	–	–	–	–	15.88	167

[a] kW; [b] h; [c] fattore di utilizzo dello strumento; [d] (Wh; [e] dm^3.

Lo scenario S1 consente di isolare l'effetto di una maggiore efficienza delle fasi di essiccazione sul bilancio inventariale complessivo. Come mostrato in Tabella 3.9.1.2, il ricalcolo dei consumi energetici delle due disidratazioni, assumendo un consumo specifico complessivo pari a 1.40 kWh kg^{-1}, determina una riduzione marcata dell'energia elettrica totale rispetto allo scenario B1, a parità di tutte le altre operazioni unitarie. Tale valore è coerente con i consumi specifici riportati in letteratura per forni industriali ad alta efficienza operanti in condizioni controllate [204]. Il confronto diretto tra i due scenari mette quindi in evidenza come l'essiccazione rappresenti il principale punto critico del processo in termini energetici e come un miglioramento tecnologico mirato su questa fase sia sufficiente a ridurre in modo significativo i consumi complessivi, senza intervenire sul resto del protocollo.

Tabella 3.9.1.2 Consumi di materia ed energia per lo scenario S1.

Operazione	Potenza[a]	Tempo[b]	ϕ[c]	Cicli	Consumo elettrico[d]	Consumo idrico[e]
Disidratazione (I)	4.2	7	0.07	1	2.06	–
Macinazione	0.15	1.5	–	1	0.225	–
Agitazione	0.008	1	–	34	0.272	
Centrifugazione	0.9	0.17	0.03	420	1.9	167
Disidratazione (II)	4.2	3	0.07	1	0.88	–
Totale	–	–	–	–	5.34	167

[a] kW; [b] h; [c] fattore di utilizzo dello strumento; [d] kWh; [e] dm^3.

Lo scenario S2 introduce l'effetto del riutilizzo del biosorbente BP H_2O (Eq. 2.51) su quattro cicli consecutivi di adsorbimento–desorbimento. In questo caso, i contributi inventariali associati alla fase di preparazione vengono ripartiti sul numero di cicli effettivi di utilizzo del materiale (Eq. 2.52). I valori complessivi di energia elettrica, acqua deionizzata e acido nitrico riportati in Tabella 3.9.1.3 mostrano come la normalizzazione dei consumi sull'unità funzionale equivalente porti a una riduzione significativa dei flussi energetici e idrici, nonostante l'introduzione del reagente nella fase di rigenerazione. Il contributo dell'acido nitrico risulta quantitativamente limitato rispetto ai benefici ottenuti dalla ripartizione dei consumi di preparazione, confermando il ruolo centrale del riutilizzo del biosorbente nel migliorare le prestazioni ambientali del sistema.

Tabella 3.9.1.3 Consumi di materia ed energia per lo scenario S2.

Operazione	Energia elettrica[a]	Consumo idrico[b]	HNO_3 [b]
Pre-trattamento (B1)/4	3.04	41.67	–
Rigenerazione	–	–	0.75
Totale	3.04	41.67	0.75

[a] kWh; [b] dm^3.

Lo scenario S3 combina le ipotesi adottate negli scenari S1 e S2, integrando una maggiore efficienza delle fasi di essiccazione con il riutilizzo del materiale su più cicli (2.53). I contributi inventariali riportati in Tabella 3.9.1.4 rappresentano la condizione più favorevole tra quelle analizzate, con un consumo energetico fortemente ridotto e un consumo idrico identico a quello dello scenario S2, legato esclusivamente alle operazioni di lavaggio e rigenerazione. Questo scenario può essere interpretato come una configurazione ottimizzata del processo, utile per valutare il potenziale di riduzione dei consumi in una prospettiva di trasferimento a scala più ampia.

Tabella 3.9.1.4 Consumi di materia ed energia per lo scenario S3.

Operazione	Energia elettrica[a]	Consumo idrico[b]	HNO_3 [b]
Scenario (S1)/4	0.39	41.67	–
Rigenerazione	–	–	0.75
Totale	0.39	41.67	0.75

[a] kWh; [b] dm^3.

Mettendo insieme i contributi dei quattro scenari è stata costruita un Life Cycle Inventory unificato, riportato in Tabella 3.9.1.5, che costituisce la base per le successive valutazioni di impatto ambientale ed economico.

Tabella 3.9.1.5 Life Cycle Inventory per la produzione di BP H_2O.

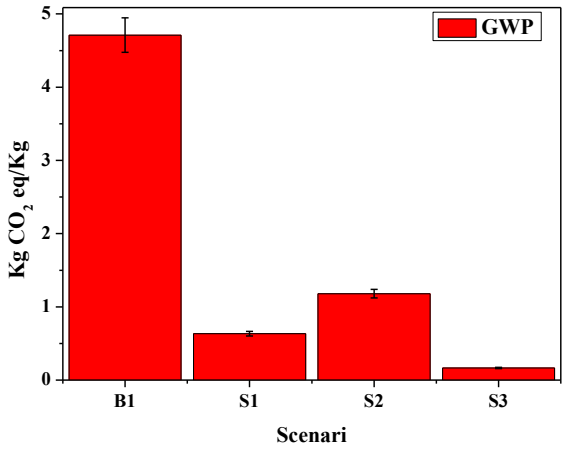
Operazione	B1	S1	S2	S3	Unità
Energia elettrica totale	15.88	1.60	3.04	0.39	kWh
Acqua deionizzata	167	167	41.67	41.67	dm^3
Acido nitrico (0.1 mol dm^{-3})	0	0	0.75	0.75	dm^3
Output: BP H_2O	1	1	1	1	kg

Il confronto complessivo tra gli scenari B1, S1, S2 e S3 evidenzia una riduzione progressiva e coerente dei flussi inventariali passando dal caso di laboratorio alle configurazioni più ottimizzate. In particolare, l'analisi mostra che l'aumento dell'efficienza delle fasi di essiccazione e la ripartizione dei contributi di preparazione su più cicli di utilizzo del biosorbente rappresentano le due leve principali per la riduzione dei consumi energetici e idrici normalizzati sull'unità funzionale.

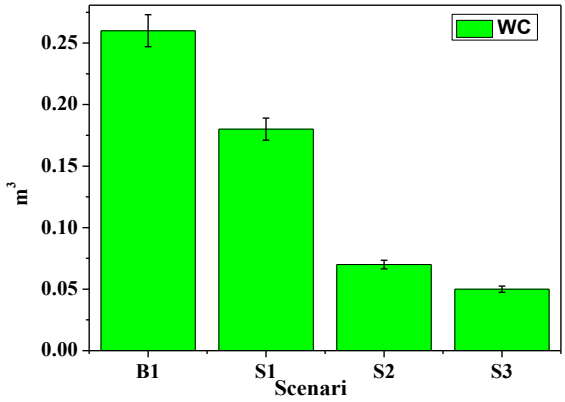
3.9.2 Life Cycle Assessment (LCA)

La Life Cycle Assessment (LCA) è stata condotta a partire dal Life Cycle Inventory riportato in Tabella 3.9.1.5, applicando il metodo EF 3.0 ai quattro scenari considerati. I risultati della valutazione ambientale sono presentati facendo riferimento alle principali categorie di impatto considerate in questo studio, ovvero il potenziale di riscaldamento globale (Global Warming), il consumo idrico (Water Consumption) e la domanda energetica cumulativa (Cumulative Energy Demand). L'andamento comparativo degli indicatori ambientali per la produzione di 1 kg di biosorbente nei quattro scenari analizzati è riportato in Figura 3.9.2.1 mediante istogrammi, dove a) indica il potenziale di riscaldamento globale, b) il consumo idrico e c) la domanda energetica cumulativa. I valori numerici corrispondenti sono riportati nelle tabelle di risultato. Come mostrato nella Figura 3.9.2.1, lo scenario di riferimento B1 presenta i valori di impatto più elevati per tutte le categorie considerate, con un potenziale di riscaldamento globale pari a 4.22 kg CO_2 eq, un consumo idrico di 0.26 m^3 e una domanda energetica cumulativa di 43.6 MJ. Questo comportamento è coerente con la struttura del Life Cycle Inventory dello scenario B1, in cui il consumo energetico associato alle fasi di essiccazione risulta dominante, riflettendo l'inefficienza del processo di disidratazione adottato a scala laboratoriale. L'implementazione di una procedura di essiccazione più efficiente nello scenario S1 determina una riduzione significativa degli impatti ambientali in tutte le categorie analizzate. In questo caso, il potenziale di riscaldamento globale, il consumo idrico e la domanda energetica cumulativa si riducono rispettivamente a 0.55 kg CO_2 eq, 0.18 m^3 e 5.6 MJ. Il confronto diretto tra a) e c) della Figura 3.9.2.1 evidenzia una diminuzione marcata sia delle emissioni sia della domanda energetica, confermando che l'ottimizzazione dell'essiccazione rappresenta il principale fattore di mitigazione ambientale del processo di preparazione del biosorbente. Lo scenario S2, mostra un miglioramento rispetto allo scenario B1, sebbene meno pronunciato rispetto a quello ottenuto mediante la sola ottimizzazione energetica. I valori di impatto risultano infatti inferiori al caso reale, ma rimangono superiori a quelli osservati per S1. L'andamento osservato è legato alla ripartizione dei contributi di preparazione su più cicli di utilizzo e al consumo di acido introdotto nella fase di rigenerazione. Lo scenario S3, che combina l'essiccazione efficiente con la rigenerazione del biosorbente, presenta il profilo ambientale più favorevole tra quelli analizzati. Come evidenziato in Figura 3.9.2.1 a)–c), il potenziale di riscaldamento globale, il consumo idrico e la domanda energetica cumulativa si riducono rispettivamente a 0.14 kg CO_2 eq, 0.05 m^3 e 1.4 MJ, evidenziando una drastica riduzione degli impatti rispetto allo scenario di riferimento.

a)



b)



c)

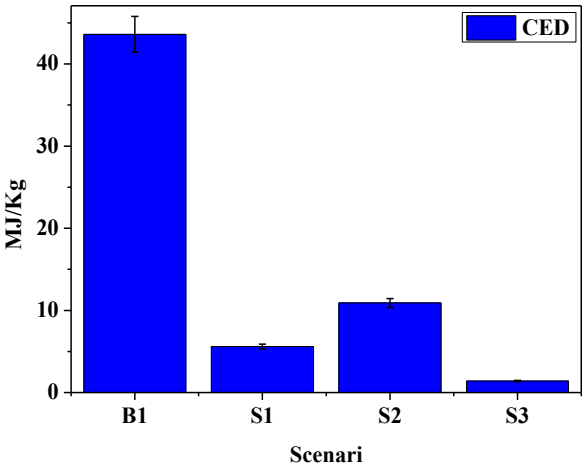


Figura 3.9.2.1 Andamento del potenziale di riscaldamento globale (a), del consumo idrico (b) e della domanda energetica cumulativa (c) per la produzione di 1 kg di biosorbente BP H_2O nei quattro scenari considerati.

Un aspetto rilevante che emerge dall'analisi comparativa della Figura 3.9.2.1 è la stretta correlazione tra l'andamento del potenziale di riscaldamento globale e quello della domanda energetica

cumulativa. Tale corrispondenza indica che il consumo di energia elettrica rappresenta il principale contributo alle emissioni climalteranti del processo, mentre i contributi associati all'uso di acqua e reagenti chimici risultano quantitativamente secondari per tutte le configurazioni considerate. Nel loro insieme, i risultati della LCA mostrano che la sostenibilità ambientale della preparazione di BP H_2O è fortemente governata dall'efficienza energetica delle fasi di essiccazione e, in misura minore, dalla possibilità di riutilizzare il biosorbente su più cicli. Questa evidenza costituisce la base per la successiva analisi economica, in cui gli stessi flussi inventariali vengono valutati in termini di costo di produzione.

3.9.3 Techno-Economic Analysis (TEA)

A valle della valutazione ambientale, i flussi fisici riportati nel Life Cycle Inventory unificato (Tabella 3.9.1.5) sono stati utilizzati per sviluppare una Techno-Economic Analysis (TEA) preliminare, finalizzata alla stima del costo di produzione per unità funzionale del biosorbente BP H_2O nelle diverse configurazioni di processo considerate. L'analisi è riferita a 1 kg di biosorbente secco e mantiene invariati confini di sistema e ipotesi di base adottate per LCI e LCA, garantendo la piena coerenza tra le valutazioni ambientali ed economiche. I costi sono stati calcolati convertendo i consumi di elettricità, acqua deionizzata e reagenti chimici in termini economici, applicando i costi unitari definiti nella Sezione 2.10.11. Non sono inclusi costi di manodopera, ammortamento delle apparecchiature o costi indiretti, in quanto non rappresentativi di un processo a scala industriale e caratterizzati da elevata incertezza in una fase di sviluppo preliminare. I risultati della TEA per i quattro scenari analizzati sono riassunti in Tabella 3.9.3.1, mentre la loro rappresentazione comparativa è mostrata in Figura 3.9.3.1, che riporta il bar plot dei costi totali di produzione associati a ciascuna configurazione di processo.

Tabella 3.9.3.1 Risultati della Techno-Economic Analysis (TEA) per la produzione di 1 kg di biosorbente BP H_2O nei quattro scenari considerati (B1, S1, S2 e S3), inclusi contributi associati ai consumi di elettricità, acqua deionizzata e reagenti chimici e del costo totale di produzione.

Scenario	Costo elettricità (€)[a]	Costo acqua (€)[b]	Costo HNO_3 (€)[c]	Costo totale (€ kg^{-1})
B1	4.76	10.00	0.00	**14.76**
S1	0.47	10.00	0.00	**10.47**
S2	0.91	2.50	0.38	**3.79**
S3	0.12	2.50	0.38	**2.99**

[a] Energia elettrica: 0.30 € kWh^{-1}, costo medio di fornitura per clienti non domestici in bassa tensione (ARERA, *Relazione annuale 2023–2024*); [b] acqua deionizzata: 0.06 € dm^{-3}, stimata da inventario di laboratorio (60 € per 1000 dm^3 di capacità filtro); [c] acido nitrico: costo da catalogo Merck, 100 € per 1 dm^3 di HNO_3 10 mol dm^{-3}, equivalente a 0.5 € per 0.1 mol dm^{-3}.

Come evidenziato dalla Figura 3.9.3.1, lo scenario di riferimento B1 presenta il costo di produzione più elevato (14.76 € kg^{-1}), coerentemente con l'elevato consumo di elettricità e acqua associato al processo di preparazione a scala laboratoriale. In questo scenario, il contributo dominante al costo totale è rappresentato dal consumo idrico e dall'energia richiesta per le fasi di essiccazione, in accordo con quanto osservato anche nella Life Cycle Assessment. Lo scenario S1, che introduce un processo di essiccazione più efficiente, consente di ridurre il costo di produzione a 10.47 € kg^{-1}. La riduzione è imputabile quasi esclusivamente al minor consumo di energia elettrica, mentre il contributo economico dell'acqua rimane invariato rispetto allo scenario B1. Questo risultato indica che l'ottimizzazione energetica, pur essendo cruciale dal punto di vista ambientale, non è sufficiente da sola a minimizzare il costo complessivo del biosorbente. Un miglioramento molto più marcato si osserva nello scenario S2, che prevede la rigenerazione e il riutilizzo del biosorbente BP H_2O su più cicli consecutivi. In questo caso, il costo di produzione si riduce a 3.79 € kg^{-1}, nonostante l'introduzione di un contributo economico aggiuntivo legato all'impiego dell'acido nitrico nella fase di desorbimento. La Figura 3.9.3.1 mostra come il riutilizzo per più cicli rappresenti il fattore economicamente più rilevante per la riduzione del costo unitario. Lo scenario S3, che combina l'essiccazione efficiente con la rigenerazione del biosorbente, presenta il costo di produzione più basso tra quelli analizzati (2.99 € kg^{-1}). Questo valore riflette l'effetto sinergico tra la riduzione dei consumi energetici e il riutilizzo del materiale ed è pienamente coerente con il profilo ambientale più favorevole discusso nella Sezione 3.9.2.

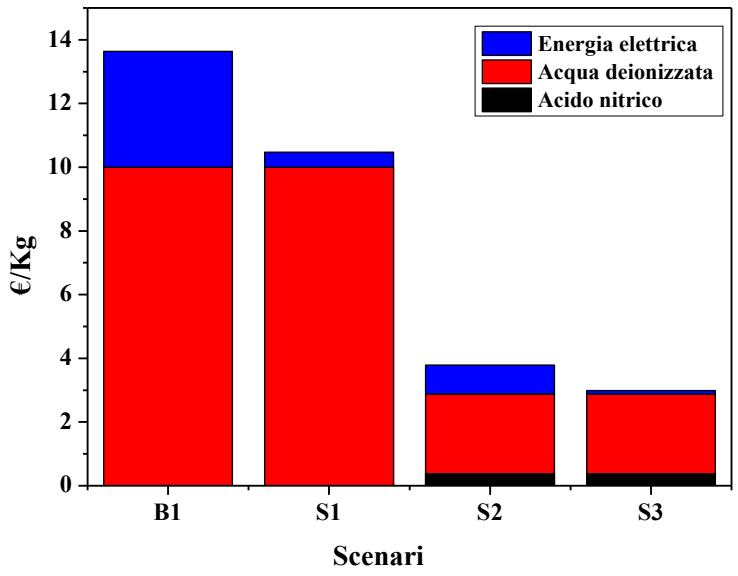


Figura 3.9.3.1 Bar plot della Techno-Economic Analysis (TEA) per la produzione di 1 kg di biosorbente BP H_2O nei quattro scenari considerati.

Nel contesto di questi risultati, il confronto con i costi riportati in letteratura per biosorbenti convenzionali risulta particolarmente significativo. Alcuni studi riportano per il biochar derivato da biomasse lignocellulosiche costi di produzione tipicamente compresi tra 2 e 6 € kg^{-1} [205, 206], in funzione della temperatura di pirolisi, del feedstock e della scala di processo. Per materiali come il carbone attivo sono indicati costi generalmente superiori a 10 € kg^{-1}, che possono superare i 15 – 20 € kg^{-1} in presenza di processi di attivazione spinta [131]. Alla luce di questo confronto, il costo di produzione stimato per BP H_2O nello scenario S3 risulta pienamente confrontabile con quello dei biochar a bassa temperatura e nettamente inferiore a quello del carbone attivo, mentre anche lo scenario S2 rientra nell'intervallo tipicamente riportato per adsorbenti a basso costo derivati da biomasse di scarto. Nel complesso, i risultati della TEA indicano che l'integrazione di strategie di ottimizzazione energetica e di riutilizzo del biosorbente consente di rendere la preparazione di BP H_2O economicamente competitiva, in coerenza con il favorevole profilo ambientale emerso dalla Life Cycle Assessment. Nel loro insieme, i risultati ottenuti dall'analisi integrata LCI–LCA–TEA indicano che la preparazione del biosorbente BP H_2O, pur essendo stata valutata a scala laboratoriale, presenta margini concreti di miglioramento sia dal punto di vista ambientale sia economico. In particolare, l'elevata incidenza dei consumi energetici osservata nello scenario di riferimento risulta fortemente mitigabile attraverso l'ottimizzazione delle fasi di essiccazione, mentre la possibilità di rigenerare e riutilizzare il biosorbente su più cicli consente una riduzione significativa del carico ambientale e del costo unitario di produzione. La convergenza tra il profilo ambientale più favorevole e il minimo costo di produzione osservata nello scenario S3 suggerisce che l'integrazione di strategie di efficientamento energetico e riutilizzo del materiale rappresenta un approccio razionale per la valorizzazione del pastazzo di bergamotto come biosorbente. Alla luce di questi risultati, appare quindi ragionevole considerare uno sviluppo del processo a scala superiore, nell'ambito del quale l'adozione di tecnologie di essiccazione industriale e di schemi di rigenerazione più efficienti potrebbe ulteriormente migliorare le prestazioni complessive del sistema. In questo contesto, la valutazione condotta fornisce una base quantitativa solida per future analisi di scale-up, orientate non solo all'incremento della produttività, ma anche al mantenimento di un equilibrio tra prestazioni ambientali, sostenibilità economica ed efficacia del biosorbente nei processi di recupero di terre rare da soluzioni acquose in impianti pilota.

CAPITOLO 4
CONCLUSIONI

Questo lavoro ha valutato l'impiego di biomasse di scarto come biosorbenti per il recupero sostenibile di Critical Raw Materials (CRM) da soluzioni acquose, con l'obiettivo di individuare il materiale più idoneo e le condizioni sperimentali migliori per massimizzare il recupero tramite adsorbimento. In coerenza con questo obiettivo, la fase di preparazione è stata impostata come screening di pretrattamenti blandi e a bassa intensità, lavaggio in acqua, condizionamento acido e disidratazione, per selezionare la combinazione biomassa/pretrattamento più efficace e, su tale base, definire le condizioni sperimentali per la massimizzazione del recupero mediante adsorbimento. Un risultato chiave, emerso dalla caratterizzazione e che spiega l'ordine di efficacia osservato tra il pastazzo di bergamotto (BP), la vinaccia (GP) e la sansa di olive (OP), è che le differenze riscontrate non sono dipese da caratteristiche morfologiche generiche. Con aree superficiali inferiori a 1 $m^2\ g^{-1}$, le prestazioni di adsorbimento non sono state determinate dalla superficie specifica, ma dalla chimica dei siti attivi, dalla loro concentrazione e dal loro stato di protonazione in funzione del pH. In questo quadro, BP pre-trattato con acqua (BP H_2O) è risultato il materiale più performante e, tra i pretrattamenti considerati, anche il più sostenibile, perché ottenuto mediante semplice lavaggio in acqua deionizzata a temperatura ambiente. La superiorità di BP H_2O è risultata coerente con la sua chimica di superficie, in quanto combina una maggiore densità di siti carbossilici disponibili, pari a 1.10 meq g^{-1}, con una più elevata acidità media dei gruppi attivi, con un valore di $\log K^{H} \sim 3.56$; questo rende più favorita la deprotonazione, rendendo BP H_2O un materiale efficiente per l'adsorbimento di cationi metallici già a pH inferiori rispetto agli altri materiali oggetto di studio. Coerentemente con questa chimica di superficie, il pH ~ 5.0 è stato assunto come condizione di riferimento perché ha garantito un'elevata disponibilità dei siti carbossilici deprotonati e, al contempo, ha mantenuto i cationi metallici in soluzione, limitando la formazione di specie poco solubili. In queste condizioni la rimozione è stata attribuibile all'adsorbimento, mentre a pH più bassi prevale la competizione protonica, critica sotto pH ~ 3.0 anche per l'integrità del materiale, e a pH più elevati, soprattutto oltre pH ~ 6.0 nel caso delle REE, la possibile formazione di specie poco solubili rende meno univoca l'attribuzione della rimozione al solo adsorbimento. Il punto di carica zero (PZC) del BP H_2O (3.46) è risultato coerente con la scelta di lavorare a pH ~ 5.0, perché ha assicurato una superficie complessivamente carica negativamente già da pH ~ 4.0. In termini di capacità, il confronto tra BP, GP e OP ha confermato BP H_2O come materiale più efficace. Per questo materiale, sono stati determinati valori di q_m dell'ordine di 0.38 mmol g^{-1} per Nd^{3+} e 0.45 mmol g^{-1}

per Dy^{3+}, collocandosi ai livelli più elevati riportati per biosorbenti lignocellulosici in letteratura. Al contempo, il confronto con dati di letteratura ha messo in evidenza che materiali ingegnerizzati, quali biochar attivati, carboni funzionalizzati e sorbenti funzionalizzati, superano BP in termini di capacità assoluta, ma a fronte di oneri economici e ambientali di preparazione maggiori. Il risultato è stato quindi rilevante perché ottenuto senza ricorrere a trattamenti spinti o a procedure ad elevato costo energetico. La caratterizzazione termodinamica ha rappresentato un contributo originale della tesi. L'impiego della calorimetria isotermica di titolazione (ITC) ha consentito di misurare direttamente il calore di adsorbimento dei lantanidi su un solido eterogeneo, superando i limiti dell'approccio indiretto di van't Hoff e fornendo parametri energetici più affidabili e comparabili rispetto a molti dati di letteratura ottenuti indirettamente, spesso affetti da discrepanze legate alla non idealità delle soluzioni e all'eterogeneità dei sistemi adsorbenti. Per BP H_2O, l'adsorbimento è risultato un processo spontaneo ($\Delta G° < 0$) ma non entalpicamente favorito. I valori di ΔH_{ads} ottenuti sono positivi e dell'ordine di +35 kJ mol^{-1} per Nd^{3+} e +65 kJ mol^{-1} per Dy^{3+}, indicandone una natura endotermica. La forza trainante è stata dunque il contributo entropico ($\Delta S° > 0$), interpretato in modo coerente con la parziale disidratazione degli acquo-complessi dei lantanidi e il rilascio di molecole d'acqua nel bulk durante la formazione del legame metallo–superficie. Questo quadro ha supportato la formazione di complessi a sfera interna e un meccanismo dominato dallo scambio ionico su gruppi carbossilici. Di conseguenza, l'adozione della tecnica ITC, in questo contesto ha rappresentato un avanzamento metodologico che consentito di descrivere in maniera più approfondita l'affinità dei biosorbenti dei confronti dei REE. Il test di riutilizzo ha permesso di verificare se i materiali oggetto di studio fossero effettivamente rigenerabili e, in caso affermativo, per quante volte mantenessero prestazioni adeguate. Anche sotto questo profilo BP H_2O è risultato il più efficace, mantenendo oltre il 90% dell'efficienza di adsorbimento dopo 4 cicli di utilizzo, con un recupero del metallo quasi quantitativo mediante stripping con HNO_3 0.10 mol dm^{-3}. Poiché BP H_2O si è dimostrato il materiale migliore in termini di capacità di adsorbimento e rigenerabilità, l'analisi è stata estesa alla verifica in configurazione dinamica, testando il biosorbente in colonna su soluzioni multicomponente sintetiche rappresentative di matrici simulanti acque acide di miniera (AMD) trattate (prive di Fe e Al).

La trasferibilità in configurazione dinamica degli studi condotti è stata verificata mediante test in colonna impiegando soluzioni multicomponente, evidenziando potenzialità applicative e limiti del materiale. La natura fibrosa e idrofila del BP ha comportato una tendenza al rigonfiamento e compressibilità, rendendo l'impaccamento un passaggio critico; la stabilità idraulica è stata garantita mediante progettazione del letto miscela con sabbia inerte in rapporto 1:7, a conferma che la prestazione è dipesa anche da vincoli fluidodinamici. Il confronto tra i risultati ottenuti nel caso delle soluzioni Feed 1 (sole REE) e Feed 2 (REE + interferenti) ha inoltre consentito di valutare e

quantificare l'effetto matrice. La competizione ionica ha anticipato il breakthrough e ha ridotto la capacità dinamica, attenuando le differenze intra-serie. In termini comparativi, rispetto a resine a scambio ionico industriali che hanno raggiunto la saturazione dopo 35 – 150 volte il pore volume (PV), il biosorbente ha mostrato un breakthrough precoce (1 – 2 PV). Ne risulta quindi un impiego più realistico del materiale come passaggio di affinamento o di pre-concentrazione della soluzione, piuttosto che come sostituto diretto delle resine a scambio ionico. In altre parole, il biosorbente può essere utilizzato per rifinire il lisciviato o per concentrare parzialmente i metalli, mentre le resine restano più adatte quando è necessario trattare volumi di soluzione più elevati prima della saturazione del materiale. La chiusura del ciclo è stata completata mediante studi di desorbimento acido e recupero in forma solida. L'eluizione con soluzioni di H_2SO_4 0.05 – 0.10 mol dm^{-3} ha consentito la rigenerazione del letto e la concentrazione delle specie desorbite con fattori di concentrazione moderati, circa 1.6 – 3.0 in assenza di interferenti, inferiori ai valori tipicamente ottenibili con resine in condizioni di eluizione più drastiche. Un limite del sistema, in questa configurazione, è rappresentato dall'assenza di una separazione tra terre rare leggere (LREE) e pesanti (HREE), o tra singoli lantanidi. La matrice organica del biosorbente non tollera condizioni di acidità elevate e l'eluizione deve quindi essere condotta con soluzioni relativamente blande, che non consentono una separazione efficace tra i diversi lantanidi. La successiva formazione di precipitati impiegando soluzioni di NaOH e Na_2CO_3 a diversa concentrazione ha evidenziato una potenzialità centrale del processo, cioè la conversione dei metalli recuperati in un prodotto solido con potenziale valore industriale, passaggio necessario per una valorizzazione effettiva delle acque acide di miniera oltre la sola bonifica. In particolare, l'impiego del carbonato a pH ~ 7.8 ha permesso di ottenere una purezza elevata in REE (95.4%), limitando la co-precipitazione di metalli di transizione rispetto a condizioni fortemente basiche. Tuttavia, il recupero avviene come frazione complessiva, anche in questo caso senza una separazione selettiva tra LREE e HREE o tra singoli lantanidi. L'estensione degli studi ai cationi metallici presenti nei catodi NMC (Nickel-Manganese-Cobalt) rappresenta un ulteriore avanzamento perché porta l'applicazione del biosorbente all'interno di una filiera critica della transizione energetica. Dopo la solubilizzazione dei solidi NMC in ambiente acido-ossidante (HNO_3/H_2O_2), i test di adsorbimento sono stati condotti a pH ~ 5.0, considerando tuttavia un intervallo operativo più ampio, poiché in prospettiva industriale il controllo del pH non è puntuale. In queste condizioni, BP H_2O ha mantenuto capacità di rimozione apprezzabili anche in matrici caratterizzate da elevata forza ionica, mostrando una selettività moderata per Ni^{2+} rispetto a Mn^{2+} e Co^{2+}, con q_m pari a 0.488 mmol g^{-1} per Ni^{2+}, ma ritenzione trascurabile di Li^+. Questo risultato supporta l'impiego del materiale come stadio post-idrometallurgico di recupero e affinamento, finalizzato ad aumentare l'efficienza complessiva del processo, in coerenza con l'obiettivo di ridurre l'impiego di materiali di

sintesi ad alta impronta ambientale. Infine, per completare la valutazione della ricerca anche sotto il profilo ambientale ed economico, sono state condotte analisi LCA (Life Cycle Assessment) e TEA (Techno-Economic Assessment) sulla preparazione del BP H_2O, così da verificare se la produzione del biosorbente risultasse conveniente, in aggiunta alle sole prestazioni chimiche. La TEA ha indicato costi di produzione dell'ordine di ~ 3 € kg^{-1} in uno scenario ottimizzato, mentre la LCA ha evidenziato una riduzione marcata dell'impronta climatica della preparazione passando da 4.22 a 0.14 kg CO_2 eq kg^{-1}, grazie a ottimizzazione dei processi di essiccazione e la ripartizione su più cicli d'uso. I risultati ottenuti nell'ambito del presente lavoro di tesi, suggeriscono che il pastazzo di bergamotto pretrattato con acqua deionizzata (BP H_2O) può essere considerato un materiale eco-efficiente ed economicamente conveniente per operazioni di recupero e purificazione, finalizzate a recuperare e concentrare metalli critici presenti a basse concentrazioni. Le prospettive future riguardano innanzitutto l'ingegnerizzazione del sistema in colonna, per aumentare la stabilità idraulica e mitigare gli effetti di rigonfiamento e compressibilità, così da rendere il materiale testabile in un impianto pilota. In parallelo, sarà necessario estendere i test in configurazione dinamica a matrici reali in particolare AMD trattate e lisciviati NMC reali post-trattamento idrometallurgico. Un ulteriore sviluppo riguarderà l'ottimizzazione della sequenza desorbimento–precipitazione, con l'obiettivo di incrementare fattore di concentrazione e la purezza del solido mantenendo condizioni compatibili con la stabilità della matrice organica, e valutando nuovi agenti desorbenti per introdurre una prima selettività sulle terre rare prima della fase di precipitazione.

Bibliografia

[1] EuropeanCommission, https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_it, 2024.
[2] I.J.F.P.t.S.t.G. Mayeres, J.E. Transition, European Union Transition to Green Energy in the Transport Sector, (2025) 188.
[3] EuChemS, EuChemS Periodic Table, EuChemS, European Chemical Society, 2024.
[4] J.M. van Gaalen, J. Chris Slootweg, From Critical Raw Materials to Circular Raw Materials, 18 (2025) e202401170.
[5] EuropeanUnion, Regolamento (UE) 2024/1252 del Parlamento europeo e del Consiglio, dell'11 aprile 2024, che istituisce un quadro atto a garantire un approvvigionamento sicuro e sostenibile di materie prime critiche e che modifica i regolamenti (UE) n. 168/2013, (UE) 2018/858, (UE) 2018/1724 e (UE) 2019/1020 2024, pp. 71.
[6] E. Parliament, C.o.t.E.U.J.O.J.E. Union, Regulation (EU) 2024/1252 of the European Parliament and of the Council of 11 April 2024 establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) No 168/2013,(EU) 2018/858,(EU) 2018/1724 and (EU) 2019/1020 (Regulation No. 2023/0079/COD), 1252 (2024) 1-67.
[7] EU, Regulation (EU) 2023/1542 of the european parliament and of the council of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC. The european parliament and the council of the european union, Official Journal of the European Union, Strasbourg, 2023.
[8] U.S.G. Survey, Mineral Commodity Summaries 2024, USGS Numbered Series, U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, 2024.
[9] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, Chemical Society Reviews, 34 (2005) 1048-1077.
[10] G.R. Choppin, Factors in Ln(III) complexation, J. All. Compd., 249 (1997) 1-8.
[11] J.A. Peters, K. Djanashvili, C.F.G.C. Geraldes, C. Platas-Iglesias, The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series, Coordination Chemistry Reviews, 406 (2020) 213146.
[12] N. Dushyantha, N. Batapola, I.M.S.K. Ilankoon, S. Rohitha, R. Premasiri, B. Abeysinghe, N. Ratnayake, K. Dissanayake, The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production, Ore Geology Reviews, 122 (2020).
[13] P. Chen, E. Ilton, Z. Wang, K. Rosso, X. Zhang, Global Rare Earth Element Resources: A Concise Review, Applied Geochem., 175 (2024) 106158.
[14] S.-L. Liu, H.-R. Fan, X. Liu, J. Meng, A.R. Butcher, L. Yann, K.-F. Yang, X.-C. Li, Global rare earth elements projects: New developments and supply chains, Ore Geology Rev., 157 (2023) 105428.
[15] A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, Minerals Engineering, 41 (2013) 97-114.
[16] J. Ormerod, Chapter 12 - Permanent magnet markets and applications, in: J. Croat, J. Ormerod (Eds.) Modern Permanent Magnets, Woodhead Publishing, 2022, pp. 403-434.
[17] M.M. Nkiawete, R.L.J.J.o.R.E. Vander Wal, Rare earth elements: Sector allocations and supply chain considerations, 43 (2025) 1-8.
[18] Z.-Z. Li, Q. Meng, L. Zhang, O.-R. Lobont, Y.J.R.P. Shen, How do rare earth prices respond to economic and geopolitical factors?, 85 (2023) 103853.
[19] N.A.J.C.R. Mancheri, Chinese monopoly in rare earth elements: supply–demand and industrial applications, 48 (2012) 449-468.
[20] G. Charalampides, K.I. Vatalis, B. Apostoplos, B.J.P.E. Ploutarch-Nikolas, Finance, Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe, 24 (2015) 126-135.
[21] W. Chen, P. Wang, S. Zhao, W.J.S. CHEN, T. Review, Material flow analysis of rare earth elements: A comprehensive review, 40 (2022) 14-26.

[22] M. Hermassi, M. Granados, C. Valderrama, C. Ayora, J.L. Cortina, Recovery of Rare Earth Elements from acidic mine waters by integration of a selective chelating ion-exchanger and a solvent impregnated resin, J. Environ. Chem. Eng., 9 (2021) 105906.
[23] R.K. Jyothi, T. Thenepalli, J.W. Ahn, P.K. Parhi, K.W. Chung, J.-Y. Lee, Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste, Journal of Cleaner Production, 267 (2020).
[24] H. Liu, S. Zhang, D. Pan, J. Tian, M. Yang, M. Wu, A.A. Volinsky, Rare earth elements recycling from waste phosphor by dual hydrochloric acid dissolution, Journal of Hazardous Materials, 272 (2014) 96-101.
[25] S. Pavón, A. Fortuny, M.T. Coll, A.M. Sastre, Improved rare earth elements recovery from fluorescent lamp wastes applying supported liquid membranes to the leaching solutions, Separation and Purification Technology, 224 (2019) 332-339.
[26] H. Liu, S. Li, B. Wang, K. Wang, R. Wu, C. Ekberg, A.A. Volinsky, Multiscale recycling rare earth elements from real waste trichromatic phosphors containing glass, Journal of Cleaner Production, 238 (2019) 117998.
[27] B. Deng, G. Li, J. Luo, Q. Ye, M. Liu, M. Rao, T. Jiang, L. Bauman, B. Zhao, Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements, Separation and Purification Technology, 227 (2019) 115714.
[28] G. Reisdörfer, D. Bertuol, E.H. Tanabe, Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids, Minerals Engineering, 143 (2019) 105938.
[29] W. Zhang, R. Honaker, Calcination pretreatment effects on acid leaching characteristics of rare earth elements from middlings and coarse refuse material associated with a bituminous coal source, Fuel, 249 (2019) 130-145.
[30] L. Yurramendi, L. Gijsemans, F. Forte, J.L. Aldana, C. del Río, K. Binnemans, Enhancing rare-earth recovery from lamp phosphor waste, Hydrometallurgy, 187 (2019) 38-44.
[31] A. Kumari, R. Parween, S. Chakravarty, K. Parmar, D.D. Pathak, J.-c. Lee, M.K. Jha, Novel approach to recover rare earth metals (REMs) from Indian coal bottom ash, Hydrometallurgy, 187 (2019) 1-7.
[32] Y. Wu, Q. Zhang, T. Zuo, Selective recovery of Y and Eu from rare-earth tricolored phosphorescent powders waste via a combined acid-leaching and photo-reduction process, Journal of Cleaner Production, 226 (2019) 858-865.
[33] L. Alvarado-Hernández, G.T. Lapidus, F. González, Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder with organic and inorganic ligands, Waste Management, 95 (2019) 53-58.
[34] U. Singh, Y. Pal, S. Nagpal, G. Sarkar, Three-Phase On-Board Integrated Bidirectional EV Battery Charger with Power Factor Correction, 2019 6th International Conference on Signal Processing and Integrated Networks, SPIN 2019, 2019, pp. 335-340.
[35] T. Lorenz, M. Bertau, Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state chlorination, Journal of Cleaner Production, 215 (2019) 131-143.
[36] L.T. Peiró, G.V. Méndez, R.U.J.E.s. Ayres, technology, Material flow analysis of scarce metals: Sources, functions, end-uses and aspects for future supply, 47 (2013) 2939-2947.
[37] M. Palle Paul Mejame, D. King, Y. He, Sustainability of rare earth elements consumption in a circular economy perspective, Sustainable Horizons, 15 (2025) 100152.
[38] A. Roa, J. López, J.L. Cortina, Selective separation of light and heavy rare earth elements from acidic mine waters by integration of chelating ion exchange and ligand impregnated resin, Science of The Total Environment, 954 (2024) 176700.
[39] E. Brewster, S. Freguia, M. Edraki, L. Berry, P. Ledezma, Staged electrochemical treatment guided by modelling allows for targeted recovery of metals and rare earth elements from acid mine drainage, Journal of Environmental Management, 275 (2020) 111266.

[40] D.F. Andrade, J.P. Castro, J.A. Garcia, R.C. Machado, E.R. Pereira-Filho, D. Amarasiriwardena, Analytical and reclamation technologies for identification and recycling of precious materials from waste computer and mobile phones, Chemosphere, 286 (2022) 131739.
[41] S.M. Jowitt, T.T. Werner, Z. Weng, G.M. Mudd, Recycling of the rare earth elements, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 13 (2018) 1-7.
[42] P.P. Dagwar, S.S. Iqbal, D. Dutta, Sustainable recovery of rare Earth elements from industrial waste: A path to circular economy and environmental health, Waste Management Bulletin, 3 (2025) 373-390.
[43] L.Y. Ng, E.H. Choo, A.K.M. Chiang, C.Y.J.S. Ng, P. Technology, Recovery of rare earth elements: A comprehensive review from the perspective of secondary sources and potentially greener leachants, (2025) 135752.
[44] J.P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaki, K. Haga, A. Shibayama, Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process, Journal of Material Cycles and Waste Management, 15 (2013) 171-178.
[45] A. Habibzadeh, M.A. Kucuker, M.J.A.o. Gökelma, Review on the parameters of recycling NdFeB magnets via a hydrogenation process, 8 (2023) 17431-17445.
[46] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, Minerals Engineering, 56 (2014) 10-28.
[47] R.K. Jyothi, T. Thenepalli, J.W. Ahn, P.K. Parhi, K.W. Chung, J.-Y. Lee, Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste, Journal of Cleaner Production, 267 (2020) 122048.
[48] V. Prakash, Z. Sun, J. Sietsma, Y. Yang, Simultaneous electrochemical recovery of rare earth elements and iron from magnet scrap, Rare Earths Industry, 2016, pp. 335-346.
[49] Z. Chen, Z. Li, J. Chen, P. Kallem, F. Banat, H. Qiu, Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10 (2022) 107104.
[50] Z. Hammache, S. Bensaadi, Y. Berbar, N. Audebrand, A. Szymczyk, M. Amara, Recovery of rare earth elements from electronic waste by diffusion dialysis, Separation and Purification Technology, 254 (2021) 117641.
[51] E. Elbashier, O.O. Olanrewaju, D.J. Babu, I.A. Hussein, Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: an overview, Hydrometallurgy, 204 (2021) 105706.
[52] W. Chen, J. Jiang, X. Lan, X. Zhao, H. Mou, T. Mu, A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents, Green Chemistry, 21 (2019) 4748-4756.
[53] A. Merroune, J. Ait Brahim, B. Achiou, C. Kada, H. Mazouz, R. Beniazza, Closed-loop purification process of industrial phosphoric acid: Selective recovery of heavy metals and rare earth elements via solvent extraction, Desalination, 580 (2024) 117515.
[54] E.Y. Owusu-Fordjour, X. Yang, Bioleaching of rare earth elements challenges and opportunities: A critical review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11 (2023) 110413.
[55] M. Huang, H. Zhou, S. Shao, X. Yu, X. Shu, Z. Chen, G. Qiu, L. Shen, H. Zhao, Potential of bio-hydrometallurgical recovery of rare earth elements from secondary resources: Research progress and prospects, Journal of Cleaner Production, 521 (2025) 146180.
[56] B. Lapo, J.J. Bou, J. Hoyo, M. Carrillo, K. Peña, T. Tzanov, A.M. Sastre, A potential lignocellulosic biomass based on banana waste for critical rare earths recovery from aqueous solutions, Environ. Pollut., 264 (2020) 114409.
[57] Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, Y.J.I. Wang, Current and future lithium-ion battery manufacturing, 24 (2021).
[58] X. Liu, T. Liu, R. Wang, Z. Cai, W. Wang, Y. Yuan, R. Shahbazian-Yassar, X. Li, S. Wang, E.J.A.E.L. Hu, Prelithiated Li-enriched gradient interphase toward practical high-energy NMC–silicon full cell, 6 (2020) 320-328.

[59] T. Schmidt, M. Buchert, L.J.R. Schebek, Conservation, Recycling, Investigation of the primary production routes of nickel and cobalt products used for Li-ion batteries, 112 (2016) 107-122.
[60] W.-S. Chen, H.-J.J.M. Ho, Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods, 8 (2018) 321.
[61] K. Davis, G.P.J.R.S. Demopoulos, Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: current industrial practice and new R&D trends, 1 (2023) 1932-1951.
[62] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, Chem. Rev., 120 (2020) 7020-7063.
[63] Y. Wang, K. Shen, C.J.E. Yuan, E. Materials, A Sustainable Direct Recycling Method for LMO/NMC Cathode Mixture from Retired Lithium-Ion Batteries in EV, (2025) e12863.
[64] J. Ko, Y. Joo, H. Lee, S.J.S. Hwangbo, P. Technology, Circularity-oriented recycling of spent lithium-ion batteries: Large-scale process integration and sustainability evaluation, (2025) 135780.
[65] D. Panwar, A. Saini, P. Panesar, H. Chopra, Unraveling the scientific perspectives of citrus by-products utilization: Progress towards circular economy, Trends Food Sci. Tech., 111 (2021) 549–562.
[66] N. Pierro, V. Motola, A. Giocoli, S. Dipinto, Valutazione Disponibilità Biomasse Agro-Industriali A Livello Nazionale E Loro Pubblicazione Sul Portale Webgis Atlante Delle Biomasse, Enea, 2021, pp. 74.
[67] S. Poponi, A. Ruggieri, F. Pacchera, G.J.B.F.J. Arcese, The circular potential of a Bio-District: indicators for waste management, 126 (2024) 290-308.
[68] B. Calabria, Fibre grezze di bergamotto, Bergamot Calabria, Bergamot Calabria, 2025.
[69] S. Multari, S. Carlin, S. Vincenzo, S. Martens, Differences in the composition of phenolic compounds, carotenoids, and volatiles between juice and pomace of four citrus fruits from Southern Italy, Eur. Food Res. Technol., 246 (2020).
[70] K. Sharma, N. Mahato, M.H. Cho, Y.R. Lee, Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches, Nutrition, 34 (2017) 29-46.
[71] J. Yu, M.J.I.J.o.F.S. Ahmedna, Technology, Functional components of grape pomace: Their composition, biological properties and potential applications, 48 (2013) 221-237.
[72] B. Antonić, S. Jančíková, D. Dordević, B.J.F. Tremlová, Grape pomace valorization: A systematic review and meta-analysis, 9 (2020) 1627.
[73] A.P. de Oliveira, A.N. Módenes, M.E. Bragião, C.L. Hinterholz, D.E.G. Trigueros, I.G. de O. Bezerra, Use of grape pomace as a biosorbent for the removal of the Brown KROM KGT dye, Bioresour. Technol. Rep., 2 (2018) 92-99.
[74] E. Kokkinomagoulos, P.J.R.i.E.S. Kandylis, Bio/Technology, Grape pomace, an undervalued by-product: Industrial reutilization within a circular economy vision, 22 (2023) 739-773.
[75] G. Cavalaglio, G. Fabbrizi, F. Cardelli, L. Lorenzi, M. Angrisano, A.J.E. Nicolini, Lignocellulosic residues from fruit trees: Availability, characterization, and energetic potential valorization, 17 (2024) 2611.
[76] S. Sas, Sansa di olive esausta, Soliani Sas – Biomasse Solide, Soliani Sas, 2020.
[77] E. Spada, G. Falcone, D. Carlucci, L. Cembalo, G. Chinnici, M. D'Amico, G. Giannoccaro, A.I. De Luca, Olive Oil Production and Circularity Pathways in South Italy: A Life Cycle Costing (LCC) View into Economic Performance and Benefits, International Symposium: New Metropolitan Perspectives, Springer, 2024, pp. 308-320.
[78] R. Salomone, G.J.J.o.c.p. Ioppolo, Environmental impacts of olive oil production: a Life Cycle Assessment case study in the province of Messina (Sicily), 28 (2012) 88-100.
[79] S. International Organization for, ISO 14040:2006. Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework, (2006).
[80] InternationalOrganizationforStandardization, ISO 14044. Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines, Geneva, Switzerland, 2006.

[81] M.A. Curran, Life cycle assessment handbook: a guide for environmentally sustainable products, John Wiley & Sons, 2012.
[82] S. Hellweg, L.J.S. Milà i Canals, Emerging approaches, challenges and opportunities in life cycle assessment, 344 (2014) 1109-1113.
[83] A.S.J.I.S.T.C.T.S. Williams, TR-040, Life cycle analysis: A step by step approach, (2009).
[84] M. Alipanah, D.M. Park, A. Middleton, Z. Dong, H. Hsu-Kim, Y. Jiao, H. Jin, Techno-Economic and Life Cycle Assessments for Sustainable Rare Earth Recovery from Coal Byproducts using Biosorption, ACS Sustain. Chem. Eng., 8 (2020) 17914-17922.
[85] H. Jin, D.M. Park, M. Gupta, A.W. Brewer, L. Ho, S.L. Singer, W.L. Bourcier, S. Woods, D.W. Reed, L.N.J.A.S.C. Lammers, Engineering, Techno-economic assessment for integrating biosorption into rare earth recovery process, 5 (2017) 10148-10155.
[86] A. Shanor, S.E.J.C.L.R. Light, Greenwashing and the first amendment, 122 (2022) 2033-2118.
[87] A. Tsang, T. Frost, H.J.T.B.A.R. Cao, Environmental, social, and governance (ESG) disclosure: A literature review, 55 (2023) 101149.
[88] G.J. Leigh, Principles of chemical nomenclature: a guide to IUPAC recommendations, Royal Society of Chemistry, 2011.
[89] M. Torab-Mostaedi, Biosorption of Lanthanum and Cerium from aqueous solutions using tangerine (citrus reticulata) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies Chem. Ind. Chem. Eng. Q., 19 (2013) 79−88.
[90] J. Ponou, L.P. Wang, G. Dodbiba, S. Matuo, K. Okaya, T.J.I.J.o.t.S.o.M.E.f.R. Fujita, Recovery of dysprosium ions by biosorption-desorption onto organic plants wastes, 20 (2014) 141-146.
[91] L. Liu, Y. Rao, C. Tian, T. Huang, J. Lu, M. Zhang, M.J.A.S. Han, Technology, Adsorption performance of La (III) and Y (III) on orange peel: impact of experimental variables, isotherms, and kinetics, 2021 (2021) 7189639.
[92] F. Wang, J. Zhao, H. Liu, Y. Luo, W.J.W. Wang, B. Valorization, Preparation of double carboxylic corn stalk gels and their adsorption properties towards rare earths (III), 9 (2018) 1945-1954.
[93] D. Das, C.J.S. Varshini, N.J.M.E. Das, Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies, 69 (2014) 40-56.
[94] C. Varshini, N. Das, Relevant approach to assess the performance of biowaste materials for the recovery of Lanthanum (III) from aqueous medium, Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci., 5 (2014) 88-94.
[95] R. Rateau, M. Maddin, A.M. Szucs, L. Terribili, K. Drost, P.C. Guyett, J.D.J.A.o. Rodriguez-Blanco, Utilization of Eggshell Waste Calcite as a Sorbent for Rare Earth Element Recovery, 9 (2024) 25986-25995.
[96] O. Oyewo, M. Onyango, C.J.I.J.o.E.S. Wolkersdorfer, Technology, Lanthanides removal from mine water using banana peels nanosorbent, 15 (2018) 1265-1274.
[97] V. Anagnostopoulos, B.J.J.o.R. Symeopoulos, N. Chemistry, Sorption of europium by malt spent rootlets, a low cost biosorbent: effect of pH, kinetics and equilibrium studies, 295 (2013) 7-13.
[98] E.I. Cadogan, C.-H. Lee, S.R. Popuri, H.-Y. Lin, Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: Synthesis and characterization, Int. Biodeterior. Biodegrad., 95 (2014) 232-240.
[99] D. Sadovsky, A. Brenner, B. Astrachan, B. Asaf, R.J.J.o.r.e. Gonen, Biosorption potential of cerium ions using Spirulina biomass, 34 (2016) 644-652.
[100] E. Kusrini, A. Usman, F.A. Sani, L.D. Wilson, M.A.A.J.E.M. Abdullah, Assessment, Simultaneous adsorption of lanthanum and yttrium from aqueous solution by durian rind biosorbent, 191 (2019) 488.
[101] E. Georgiou, I. Ioannidis, I. Pashalidis, D.D. Viet, T. Tsubota, D.J.S.C.f.t.E. Kalderis, Europium removal from aqueous solutions by oxidized biochar prepared from waste palm tree fronds, 4 (2023) 100040.

[102] R.C. Oliveira, E. Guibal, O.J.B.P. Garcia Jr, Biosorption and desorption of lanthanum (III) and neodymium (III) in fixed-bed columns with Sargassum sp.: Perspectives for separation of rare earth metals, 28 (2012) 715-722.
[103] M.T. Zak, N.A. Carunungan, V.G. Papangelakis, D.G.J.T.C.J.o.C.E. Allen, Desorption of rare earth elements biosorbed on Euglena mutabilis suspensions and biofilms, 102 (2024) 4175-4182.
[104] A. Chatterjee, J. Abraham, Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review, Biotechnol. Lett., 41 (2019) 319-333.
[105] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, Water Res., 120 (2017) 88-116.
[106] K. Gu, W. Xia, J. Zhou, W. Qin, J.J.A.S.C. Han, Engineering, From waste to wealth: novel approach for recovery of metals from spent lithium-ion batteries using biological waste, 11 (2023) 13606-13615.
[107] E.G. Okonkwo, G. Wheatley, Y. Liu, Y.J.J.o.H.M.L. He, Metal recovery from spent lithium-ion batteries cathode materials: comparative study of sugar-based reductants, 5 (2024) 100104.
[108] Z. Wu, T. Soh, J.J. Chan, S. Meng, D. Meyer, M. Srinivasan, C.Y. Tay, Repurposing of Fruit Peel Waste as a Green Reductant for Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, Environ. Sci. Technol., 54 (2020) 9681-9692.
[109] C. Simanjuntak, S. Perangin-angin, A. Daulay, S.A. Amaturrahim, I.R. Saragi, D. Hussain, A.J.C.S.i.C. Sinuraya, E. Engineering, Facile synthesis of nano-Si/graphite composites from rice husk for high performance lithium-ion battery anodes, 11 (2025) 101038.
[110] R. Rautela, B.R. Yadav, S.J.J.o.P.S. Kumar, A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries, 580 (2023) 233428.
[111] S. Schiewer, S.B. Patil, Modeling the Effect of pH on Biosorption of Heavy Metals by Citrus Peels, J. Hazard. Mater., 157 (2008) 8-17.
[112] R. Bardestani, G.S. Patience, S.J.T.C.J.o.C.E. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, 97 (2019) 2781-2791.
[113] C. Sgarlata, V. Zito, G. Arena, Conditions for calibration of an isothermal titration calorimeter using chemical reactions, Anal. Bioanal. Chem., 405 (2013) 1085-1094.
[114] G.R. Choppin, Inner versus outer sphere complexation of f-elements, J. All. Compd., 249 (1997) 9-13.
[115] V. Vallès, M.F. de Labastida, J. López, G. Battaglia, D. Winter, S. Randazzo, A. Cipollina, J.-L.J.S. Cortina, p. technology, Sustainable recovery of critical elements from seawater saltworks bitterns by integration of high selective sorbents and reactive precipitation and crystallisation: Developing the probe of concept with on-site produced chemicals and energy, 306 (2023) 122622.
[116] A. Irto, S.G.M. Raccuia, G. Lando, C. De Stefano, K. Arena, T.M.G. Salerno, A. Pettignano, F. Cacciola, L. Mondello, P. Cardiano, Valorization of citrus waste for circular economy: A case study on bergamot pomace as sorbent for Cd^{2+} removal and source of added value compounds, Microchem. J., 193 (2023).
[117] S. Mahlan, O. Tokede, A.M. Sadick, G.P. Costin, Capital goods in life cycle inventory of products: a global systematic review and future research agenda, Int. J. Life Cycle Assess., 30 (2025) 1623-1650.
[118] F. Piccinno, R. Hischier, S. Seeger, C. Som, From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies, J. Clean. Prod., 135 (2016) 1085-1097.
[119] M. Alipanah, D.M. Park, A. Middleton, Z. Dong, H. Hsu-Kim, Y. Jiao, H.J.A.S.C. Jin, Engineering, Techno-economic and life cycle assessments for sustainable rare earth recovery from coal byproducts using biosorption, 8 (2020) 17914-17922.

[120] C. De Stefano, P. Mineo, C. Rigano, S.J.A.d.C. Sammartano, Ionic Strength Dependence of Formation Constants. XVII. The Calculation of Equilibrium Concentrations and Formation Constants, 83 (1993) 243-277.
[121] S. Schiewer, A. Balaria, Biosorption of Pb^{2+} by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism, Chem. Eng. J., 146 (2009) 211-219.
[122] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, 1898.
[123] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi, Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, Clean. Eng. Technol., 1 (2020) 100032.
[124] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 74 (2017) 25-48.
[125] K.H. Chu, M. Hashim, G. Hayder, Boyd's film diffusion model for water contaminant adsorption: Time for an upgrade?, J. Mol. Liq., 409 (2024) 125466.
[126] M. Vigdorowitsch, A. Pchelintsev, L. Tsygankova, E.J.A.s. Tanygina, Freundlich isotherm: An adsorption model complete framework, 11 (2021) 8078.
[127] H. Swenson, N.P.J.L. Stadie, Langmuir's theory of adsorption: A centennial review, 35 (2019) 5409-5426.
[128] L.M.S. Batista, J.A.T. Barboza, T.F. Souza, A.B. Mageste, I.A. Marques, L.L.B.S. Nascimento, L.H.M. da Silva, G.M.D. Ferreira, Tangerine peel modified with sodium hydroxide for the removal of methylene blue: A calorimetric approach, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 704 (2025) 135423.
[129] S.G. Lanas, M. Valiente, E. Aneggi, A. Trovarelli, M. Tolazzi, A. Melchior, Efficient fluoride adsorption by mesoporous hierarchical alumina microspheres, RSC Advances, 6 (2016) 42288-42296.
[130] A. Irto, S.G.M. Raccuia, G. Lando, C. De Stefano, K. Arena, T.M.G. Salerno, A. Pettignano, F. Cacciola, L. Mondello, P. Cardiano, Valorization of citrus waste for circular economy: A case study on bergamot pomace as sorbent for Cd^{2+} removal and source of added value compounds, Microchem. J., 193 (2023) 109183.
[131] N. Karić, A.S. Maia, A. Teodorović, N. Atanasova, G. Langergraber, G. Crini, A.R.L. Ribeiro, M. Đolić, Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in)organic pollutants in wastewater treatment, Chem. Eng. J. Adv., 9 (2022) 100239.
[132] H. Khatoon, J.P.N.J.O.J.o.E.R. Rai, Agricultural waste materials as biosorbents for the removal of heavy metals and synthetic dyes-a review, 4 (2016).
[133] J. Aguilar-Rosero, M.E. Urbina-López, B.E. Rodríguez-González, S.X. León-Villegas, I.E. Luna-Cruz, D.L.J.A.S. Cárdenas-Chávez, Development and characterization of bioadsorbents derived from different agricultural wastes for water reclamation: a review, 12 (2022) 2740.
[134] A.N. Tikhonova, N.M. Ageyeva, S.A. Biryukova, E.V. Globa, A.A. Abakumova, Effect of grape variety, place of growth, and processing technology on the physical and chemical indicators of grape pomace, (2020).
[135] K. Khwaldia, N. Attour, J. Matthes, L. Beck, M. Schmid, Olive byproducts and their bioactive compounds as a valuable source for food packaging applications, Compr. Rev. Food Sci., 21 (2022) 1218-1253.
[136] S. Schiewer, M. Iqbal, The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid, J. Hazard. Mater., 177 (2010) 899-907.
[137] M. Thirumavalavan, Y.-L. Lai, J.-F. Lee, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Fruit Peels before and after the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, J. Chem. Eng. Data, 56 (2011) 2249-2255.
[138] M. Thirumavalavan, Y.-L. Lai, L.-C. Lin, J.-F. Lee, Cellulose-Based Native and Surface Modified Fruit Peels for the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution: Langmuir Adsorption Isotherms, J. Chem. Eng. Data, 55 (2010) 1186-1192.

[139] A.B.B. Bender, C.S. Speroni, K.I.B. Moro, F.D.P. Morisso, D.R. dos Santos, L.P. da Silva, N.G. Penna, Effects of micronization on dietary fiber composition, physicochemical properties, phenolic compounds, and antioxidant capacity of grape pomace and its dietary fiber concentrate, LWT - Food Sci Technol., 117 (2020) 108652.
[140] X. Zhao, H. Zhu, G. Zhang, W. Tang, Effect of superfine grinding on the physicochemical properties and antioxidant activity of red grape pomace powders, Powder Techn., 286 (2015) 838-844.
[141] M. Curiel-Fernández, M. Bueno-Herrera, Z. Guadalupe, B. Ayestarán, S. Pérez-Magariño, Chemical Characterization of Polysaccharide Extracts Obtained from Pomace By-Products of Different White Grape Varieties, Molecules, 28 (2023) 6770.
[142] C. Radulescu, R.L. Olteanu, C.M. Nicolescu, M. Bumbac, L.C. Buruleanu, G.C. Holban, Vibrational Spectroscopy Combined with Chemometrics as Tool for Discriminating Organic vs. Conventional Culture Systems for Red Grape Extracts, Foods, 2021.
[143] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: Biosorbent characterisation and equilibrium modelling, Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 4709-4717.
[144] M.A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity, J. Hazard. Mat., 156 (2008) 448-457.
[145] O. Uzunkavak, G. Özdemir, Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions by Olive Pomace as a Low-Cost Biosorbent, J. Turkish Chem. Soc. B: Chem. Eng., 2 (2019) 121-132.
[146] S. Schiewer, S.B. Patil, Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels, J. Hazard. Mat., 157 (2008) 8-17.
[147] M.R. Lasheen, N.S. Ammar, H.S. Ibrahim, Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, Solid State Sci., 14 (2012) 202-210.
[148] W. El Malti, A. Hijazi, Z.A. Khalil, Z. Yaghi, M.K. Medlej, M. Reda, Comparative study of the elimination of copper, cadmium, and methylene blue from water by adsorption on the citrus Sinensis peel and its activated carbon, RSC Advances, 12 (2022) 10186-10197.
[149] X.-L. Yu, Y. He, Optimal ranges of variables for an effective adsorption of lead(II) by the agricultural waste pomelo (Citrus grandis) peels using Doehlert designs, Sci. Rep., 8 (2018) 729.
[150] S. Dermeche, M. Nadour, C. Larroche, F. Moulti-Mati, P.J.P.b. Michaud, Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies, 48 (2013) 1532-1552.
[151] F. Ye, B. Tao, J. Liu, Y. Zou, G. Zhao, Effect of micronization on the physicochemical properties of insoluble dietary fiber from citrus (Citrus junos Sieb. ex Tanaka) pomace, Food Sci. Technol. Int, 22 (2016) 246-255.
[152] M. Villen-Guzman, D. Gutierrez-Pinilla, C. Gomez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, J.M. Rodriguez-Maroto, B. Arhoun, Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel, Environ. Res., 179 (2019) 108849.
[153] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, J. Hazard. Mater., 185 (2011) 49-54.
[154] J.A. Fernández-López, M. Doval Miñarro, J.M. Angosto, J. Fernández-Lledó, J.M. Obón, Adsorptive and Surface Characterization of Mediterranean Agrifood Processing Wastes: Prospection for Pesticide Removal, 11 (2021) 561.
[155] U. Einhorn-Stoll, H. Kastner, A. Urbisch, L.W. Kroh, S. Drusch, Thermal degradation of citrus pectin in low-moisture environment - Influence of acidic and alkaline pre-treatment, Food Hydrocoll., 86 (2019) 104-115.
[156] S.A. Singh, S.R. Shukla, Adsorptive removal of cobalt ions on raw and alkali-treated lemon peels, Int. J. Environ. Sci. Technol., 13 (2016) 165-178.
[157] D.S. Smith, F.G. Ferris, Proton binding by hydrous ferric oxide and aluminum oxide surfaces interpreted using fully optimized continuous pK_a spectra, Environ Sci. Technol., 35 (2001) 4637-4642.

[158] M. Pipíška, M. Valica, D. Partelová, M. Horník, J. Lesný, S. Hostin, Removal of Synthetic Dyes by Dried Biomass of Freshwater Moss Vesicularia Dubyana: A Batch Biosorption Study, Environments, 5 (2018) 10.
[159] E. Šehović, M. Memić, J. Sulejmanović, A. Selović, Simultaneous adsorption of heavy metals from water by novel lemon-peel based biomaterial, Polish J. Chem. Technol., 22 (2020) 46-53.
[160] J. Fernández-López, M. Doval, J. Angosto, J. Fernández-Lledó, J.M. Obón, Adsorptive and Surface Characterization of Mediterranean Agrifood Processing Wastes: Prospection for Pesticide Removal, Agronomy, 11 (2021) 561.
[161] E. Gonzales-Condori, J. Gutiérrez-Delgado, D. Bejar-Aramburú, J. Torres, F. Cama-Ortiz, J. Gonzales-Condori, R. Alvarez-Gonzales, Valorization of grape seed waste for use in the production of antioxidant soaps and as an adsorbent for a textile dye, LACCEI Proceedings, (2023).
[162] R. Alrowais, M. Bashir, M. Sikandar, M.A. Khan, Synthesis and performance evaluation of olive fruit waste resin for removal of fluoride from aqueous solution: batch and column modeling, Desal. Water Treat., 252 (2022) 261-275.
[163] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34 (1999) 451-465.
[164] M. Prodromou, I. Pashalidis, Europium adsorption by non-treated and chemically modified Opuntia ficus-indica cactus fibres in aqueous solutions, Desalin. Water Treat., 57 (2016) 5079–5088.
[165] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Rev. Chem. Intermed., 41 (2015).
[166] V. Famobuwa, D. Talan, O. Sanyal, S. Grushecky, H. Amini, A review of biomass-based adsorption for rare earth elements recovery, J. Rare Earths, (2025).
[167] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. A, 32 (1976) 751-767.
[168] R.N.F. da Silva, P. de Azevedo Mello, A. Penteado Holkem, L.F.O. Silva, M.L.S. Oliveira, A. Nawaz, S. Manoharadas, G.L. Dotto, Recovery of Ce and La from phosphogypsum leachate by adsorption using grape wastes, Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 30 (2023) 118366-118376.
[169] R. Chandrasekar, P. Prakash, D. Ghosh, S. Narayanasamy, Heteroatom doped biochar-aluminosilicate composite as a green alternative for the removal of hazardous dyes: Functional characterization and modeling studies, Environm. Res., 260 (2024) 119579.
[170] L. Hadjittofi, S. Charalambous, I. Pashalidis, Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres, J. Rare Earths, 34 (2016) 99-104.
[171] Y.-Y. Wang, H.-H. Lu, Y.-X. Liu, S.-M.J.C. Yang, S.A. Physicochemical, E. Aspects, Ammonium citrate-modified biochar: an adsorbent for La (III) ions from aqueous solution, 509 (2016) 550-563.
[172] K. Gallardo, R. Castillo, N. Mancilla, F.J.F.i.C.E. Remonsellez, Biosorption of rare-earth elements from aqueous solutions using walnut shell, 2 (2020) 4.
[173] M. Butnariu, P. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, A. Negrea, M. Pentea, I. Sarac, I. Samfira, Remediation of Rare Earth Element Pollutants by Sorption Process Using Organic Natural Sorbents, Int. J. Environ. Res. Public Health, 12 (2015) 11278-11287.
[174] K. Vijayaraghavan, R.J.C.E.J. Balasubramanian, Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles, 163 (2010) 337-343.
[175] M. Palmieri, M. Iovinella, S.J. Davis, M.R. Di Cicco, C. Lubritto, M. Race, S. Papa, M. Fabbricino, C.J.M. Ciniglia, Galdieria sulphuraria ACUF427 freeze-dried biomass as novel biosorbent for rare earth elements, 10 (2022) 2138.
[176] D. Das, N.J.J.o.R.E. Das, Optimization of parameters for cerium (III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies, 32 (2014) 745-758.

[177] O.A. Oyewo, A. Boshielo, A. Adeniyi, M.S.J.P.S. Onyango, Technology, Evaluation of the efficiency of nanoadsorbent derived from orange peels in the removal of cerium from aqueous solution, 39 (2021) 43-51.
[178] C.J. Varshini, D. Pramanik, N. Das, Optimization of parameters for praseodymium(III) biosorption onto biowaste materials using response surface methodology: Equilibrium, kinetic and regeneration studies, Ecol. Eng., 81 (2015) 321-327.
[179] Q. Shu, C.-F. Liao, W.-Q. Zou, B.-Q. Xu, Y.-H. Tan, Recovery of rare earth element ytterbium(III) by dried powdered biomass of spirulina: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic study, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 31 (2021) 1127-1139.
[180] N. Yushin, I. Zinicovscaia, L. Cepoi, T. Chiriac, L. Rudi, D. Grozdov, Application of Cyanobacteria Arthospira platensis for Bioremediation of Erbium-Contaminated Wastewater, Materials, 15 (2022) 6101.
[181] S. Amiri, H. Shokrollahi, Magnetic and structural properties of RE doped Co-ferrite (RE = Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation, J. Magn. Magn. Mat., 345 (2013) 18-23.
[182] Z. Birungi, E. Chirwa, The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: Comparative analysis, Bioresour. Technol., 160 (2014).
[183] S. Hussien, Biosorption of lanthanum from aqueous solution using Pleurotus ostreatus basidiocarps, Int. J. Biomed. Res., 2 (2014) 26-036.
[184] R.F. Pinheiro, A. Grimm, M.L.S. Oliveira, J. Vieillard, L.F.O. Silva, I.A.S. De Brum, É.C. Lima, M. Naushad, L. Sellaoui, G.L. Dotto, G.S. dos Reis, Adsorptive behavior of the rare earth elements Ce and La on a soybean pod derived activated carbon: Application in synthetic solutions, real leachate and mechanistic insights by statistical physics modeling, Chem. Eng. J., 471 (2023) 144484.
[185] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, part II: Underlying theories, J. Chem. Educ., 45 (1968) 581, 643.
[186] Q. Hu, X. Yang, L. Huang, Y. Li, L. Hao, Q. Pei, X.J.J.o.W.P.E. Pei, A critical review of breakthrough models with analytical solutions in a fixed-bed column, 59 (2024) 105065.
[187] M. Hermassi, M. Granados, C. Valderrama, N. Skoglund, C. Ayora, J.L.J.J.o.C.P. Cortina, Impact of functional group types in ion exchange resins on rare earth element recovery from treated acid mine waters, 379 (2022) 134742.
[188] H. Ohtaki, T.J.C.r. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions, 93 (1993) 1157-1204.
[189] L. Castellino, E. Alladio, S. Bertinetti, G. Lando, C. De Stefano, S. Blasco, E. García-España, S. Gama, S. Berto, D.J.C. Milea, I.L. Systems, PyES–an open-source software for the computation of solution and precipitation equilibria, 239 (2023) 104860.
[190] P.M. May, D. Rowland, E. Königsberger, G. Hefter, JESS, a Joint Expert Speciation System - IV: a large database of aqueous solution physicochemical properties with an automatic means of achieving thermodynamic consistency, Talanta, 81 (2010) 142–148.
[191] B. Chu, D. Biriukov, M. Bischoff, M. Předota, S. Roke, A. Marchioro, Evolution of the electrical double layer with electrolyte concentration probed by second harmonic scattering, Faraday Discuss., 246 (2023) 407-425.
[192] Y. Zhang, C. Zhu, F. Liu, Y. Yuan, H. Wu, A. Li, Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review, Sci. Total Environ., 646 (2019) 265-279.
[193] J.-H. Park, Y.S. Ok, S.-H. Kim, J.-S. Cho, J.-S. Heo, R.D. Delaune, D.-C.J.C. Seo, Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions, 142 (2016) 77-83.
[194] Y. Shin, S. Kim, S. Park, J. Lee, J. Bae, D. Kim, H. Joo, S. Ban, H. Lee, Y. Kim, K. Kwon, A comprehensive review on the recovery of cathode active materials via direct recycling from spent Li-ion batteries, Renew. Sust. Energy Rev., 187 (2023).
[195] H. Wang, K. Huang, Y. Zhang, X. Chen, W. Jin, S. Zheng, Y. Zhang, P.J.A.S.C. Li, Engineering, Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system, 5 (2017) 11489-11495.

[196] M.A. Abu-Daabes, E. Abu Zeitoun, W.J.W. Mazi, Competitive adsorption of quaternary metal ions, Ni2+, Mn2+, Cr6+, and Cd2+, on acid-treated activated carbon, 15 (2023) 1070.
[197] N. Conte, J.M. Gómez, Improving the sorption properties of mesoporous carbons for the removal of cobalt, nickel and manganese from spent lithium-ion batteries effluent, Sep. Purif. Technol., 328 (2024).
[198] J. Gómez, E. Díez, I. Bernabé, P. Sáez, A.J.E.P. Rodríguez, Effective adsorptive removal of cobalt using mesoporous carbons synthesized by silica gel replica method, 5 (2018) 225-242.
[199] A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, S. Shahhosseini, M.J.K.J.o.C.E. Asadollahzadeh, Characterization of Ag (I), Co (II) and Cu (II) removal process from aqueous solutions using dolomite powder, 30 (2013) 172-180.
[200] H.J.J.o.h.m. Hasar, Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, 97 (2003) 49-57.
[201] A.A. Mengistie, T.S. Rao, A.P.J.G.J.o.S.F.R.C. Rao, Adsorption of Mn (II) ions from wastewater using activated carbon obtained from birbira (Militia ferruginea) leaves, 12 (2012) 5-11.
[202] N.Y. Rachel, N.J. Nsami, B.B. Placide, K. Daouda, A.A. Victoire, T.M. Benadette, K.J.J.I.J.I.S.E.T. Mbadcam, Adsorption of manganese (II) ions from aqueous solutions onto granular activated carbon (GAC) and modified activated carbon (MAC), 2 (2015) 606-614.
[203] InternationalOrganizationforStandardization, ISO 14040. Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework, Geneva, Switzerland, 2006.
[204] A.S. Mujumdar, Handbook of industrial drying, CRC press, 2006.
[205] H.A. Alhashimi, C.B. Aktas, Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: A meta-analysis, Resour. Conserv. Recycl., 118 (2017) 13-26.
[206] M. Bilal, I. Ihsanullah, M. Younas, M. Ul Hassan Shah, Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review, Sep. Purif. Technol., 278 (2021) 119510.

APPENDICE (I)

Articoli pubblicati:

1. Irto, A., Raccuia, S. G. M., Lando, G., De Stefano, C., Arena, K., Salerno, T. M. G., Pettignano, A., Cacciola, F., Mondello, L., & Cardiano, P. (2023). Valorization of citrus waste for circular economy: A case study on bergamot pomace as sorbent for Cd^{2+} removal and source of added value compounds. Microchemical Journal, 193, 109183. https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109183

2. Muratore, N., Lascari, D., Cataldo, S., Raccuia, S. G. M., Lando, G., Lo Meo, P., Chiodo, V., Maisano, S., Urbani, F., & Pettignano, A. (2025). Recovery of rare earth elements by adsorption on biochar of dead Posidonia oceanica leaves. Journal of Rare Earths. Advance online publication. https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.11.010

3. Cigala, R. M.[1], Raccuia, S. G. M[1]., Bretti, C., Cardiano, P., Lando, G., Gómez Laserna, O., Gattuso, G., Irto, A., Crea, F., & De Stefano, C. (2024). Gallic acid as potential sequestering agent for methylmercury(II) and dimethyltin(IV) removal from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(6), 114620. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114620

4. Raccuia, S. G. M., Zanda, E., Bretti, C., Formica, M., Macedi, E., Melchior, A., Tolazzi, M., Sanadar, M., Lascari, D., De Luca, G., Irto, A., De Stefano, C., Cardiano, P., Lando, G. (2024). Multi-analytical approach for the acid–base, thermal and surface properties assessment of waste biomasses. Molecules, 29(23), 5735. https://doi.org/10.3390/molecules29235735

5. Lascari D.; Lo Meo P.; Geraci G.; Brutto R.L.; Raccuia S.G.M.; Muratore N.; Cataldo S.; Lando G.; Madonia E.; Tolazzi M.; Melchior A.; Pettignano A. 2025 Insight into the adsorption of Pb2+ ions onto Opuntia ficus indica cladodes. Journal of Environmental Chemical Engineering,Volume 13,5, October 2025, 118686. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118686

6. Zanda, E., Irto, A., Raccuia, S. G. M., Bretti, C., De Luca, G., Ielo, I., Zoccali, M., Arena, A., Paladini, G., Caridi, F., Formica, M., Macedi, E., Venuti, V., De Stefano, C., Mondello, L., Cardiano, P., Lando, G. (2025). Optimisation of the quantum yield of carbon quantum dots prepared from bergamot pomace by means of a full factorial experimental design. Journal of Environmental Chemical Engineering, 13(5), 118472. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118472

7. Raccuia, S. G. M., Zanda, E., Bretti, C., Formica, M., Macedi, E., Melchior, A., Tolazzi, M., Pettignano, A., Muratore, N., Lascari, D., Teresi, E., Chiavetta, C., De Luca, G., Irto, A., De Stefano, C., Cardiano, P., Lando, G. (2025). Sustainable recovery of rare earth elements from aqueous media using fruit pomaces: Adsorption performance, thermodynamics, and environmental assessment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Advance online publication. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.09.008

8. Raccuia, S. G. M[1].; Lascari, D[1].; Di Pietro, R.; López Guzmán, S.; Bekaert, E.; Muratore, N.; Gucciardi, E.; Cataldo, S.; Pettignano, A.; Cardiano, P.; Lando, G.. Waste-to-waste strategy for lithium-ion battery recycling: Biosorption of Ni, Co and Mn using bergamot pomace. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2026-02. Part of ISSN: 2213-3437. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.120907

9. Lascari D.[1]; Raccuia S.G.M[1].; Lo Meo P.; Muratore N.; Cataldo S.; Lando G.; Tolazzi M.; Melchior A.; Barriada J. L., Martinez-Cabanas M., Pettignano A.. On the Pb^{2+} ions adsorption onto Prunus dulcis hull: an in-depth study. Molecules, under-review

Nota: i dati riportati nella sezione 3.7 sono oggetto di una pubblicazione in fase di stesura.

Comunicazioni a Congresso:

1. 1-2/12/2022: Preparazione di nuovi materiali adsorbenti per la sequestrazione di Cd(II) a partire da scarti di lavorazione del bergamotto. Raccuia, S. G. M.; Irto, A.; Bretti, C.; Milea, D.; Lando, G.;

Cardiano, P. In Atti Del Convegno Congiunto 2022 Delle Sezioni Calabria E Sicilia Della Società Chimica Italiana (Reggio Calabria 1-2/12/2022). (comunicazione orale)

2. 17-21/09/2023: Bergamot pomace adsorbent material for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. Raccuia, S. G. M.; Irto, A.; Lando, G.; Cardiano, P.; Pettignano, A.; De Stefano, C. In Atti Del XXX Congresso Della Divisione Di Chimica Analitica Della Società Chimica Italiana – ISBN: 978-88-94952-38-4 VASTO (poster)

3. 11-12/12/2023: "Valorisation of waste biomasses for circular economy: a case study on various pomaces as sorbents for metal cations removal and source of added value compounds". In Atti Del Convegno Congiunto 2023 Delle Sezioni Sicilia E Calabria Della Società Chimica Italiana. Raccuia, S.G.M.; Irto, A.; Lando, G.; De Luca, G.; Cataldo, S.; Muratore, N.; Pettignano, A.; Cardiano, P.; De Stefano, C. (poster)

4. 29-30/11/2023: "Valorisation of waste biomasses for circular economy: a case study on various pomaces as sorbents for metal cations removal and source of added value compounds" IN ATTI DEL 6th DOCTOCHEM EDITION. Raccuia, S. G. M.; Irto, A.; Lando, G.; De Luca, G.; Muratore, N.; Pettignano, A.; Cardiano, P.; De Stefano, C. (comunicazione orale)

5. 26-27/02/2024: "Adsorption of rare-earth metals on multifunctional materials from various pomaces". In Atti Del 4th European Nectar Conference and Final Action Meeting Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research. Raccuia, S.G.M.; Irto, A.; Lando, G.; Lascari, D.; Muratore, N.; Pettignano, A.; Cardiano, P.; De Stefano, C. (poster)

6. 20-21/05/2024: "Valorizzazione di Biomasse di Scarto per l'Economia Circolare". UNIME SUSTAINABILITY DAY Messina Polo Papardo. Raccuia, S.G.M.; Lando, G. (Comunicazione Orale)

7. 10-13/06/2024: "Valorisation of waste biomasses for the recovery of Critical Raw Materials". In Atti Del International Symposium On Thermodynamics Of Metal Complexes Ismec 2024. Raccuia, S.G.M.; Irto, A.; Lascari, D.; Muratore, N.; Pettignano, A.; Zanda, E.; Granata, C.; Milea, D.; Bretti, C.; Cardiano, P.; De Stefano, C.; Lando, G. (poster)

8. 26-30/08/2024: "Adsorption isotherms and kinetics of rare earth metals on multifunctional materials from various waste pomaces". IN ATTI DEL XXVIII CONGRESSO NAZIONALE DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA 2024. Raccuia, S. G.M.; Irto, A.; Lascari, D.; Muratore, N.; Pettignano, A.; Zanda, E.; Granata, C.; Bretti, C.; Cardiano, P.; De Stefano, C.; Lando, G. (poster)

9. 19/10/2024: "Valorizzazione di Biomasse di Scarto per l'Economia Circolare". UNIME SWITCH DAY Messina Polo Papardo. Raccuia, Salvatore Giovanni Michele. (comunicazione orale)

10. 2-3/12/2024: "Recovery of Critical Raw Materials: a comparison between various waste biomasses" In Atti Del Convegno Congiunto 2024 Delle Sezioni Sicilia E Calabria Della Società Chimica Italiana. Raccuia, S. G.M.; Irto, A.; Lascari, D.; Muratore, N.; Pettignano, A.; Zanda, E.; Granata, C.; Milea D. Bretti, C.; Cardiano, P.; De Stefano, C.; Lando, G. (poster)

11. 07–11/09/2025: From waste to resource: exploring rare earth adsorption on bergamot pomace. Raccuia, S. G. M.; Vallès, V.; Crespo, O.; Gibert, O.; Granata, C.; Irto, A.; Cardiano, P.; Lascari, D.; Pettignano, A.; De Stefano, C.; Cortina, J. L.; Lando, G. In Atti Del XXXI Congresso Della Divisione Di Chimica Analitica Della Società Chimica Italiana – Pisa. (comunicazione orale)

12. 13–14/11/2025: The Sustainable Route: From Citrus Waste to Rare-Earth Recovery. Raccuia, S. G. M.; Vallès, V.; Crespo, O.; Gibert, O.; Granata, C.; Irto, A.; Cardiano, P.; Lascari, D.; Pettignano, A.; De Stefano, C.; Cortina, J. L.; Lando, G. IN ATTI DEL 7th DOCTOCHEM EDITION. Messina. (comunicazione orale)

Organizzazione di Congressi:

1. 26-27/02/2024: 4th European Nectar Conference And Final Action Meeting Network For Equilibria And Chemical Thermodynamics Advanced Research. (MILAZZO)
2. 2-3/12/2024: SCISICA2024 Convegno congiunto 2024 delle Sezioni Sicilia E Calabria Della Società Chimica Italiana. (MESSINA)
3. 13-14/11/2025: 7th DOCTOCHEM – Giornate dei Dottorandi in Scienze Chimiche. (MESSINA)

Partecipazione a Progetti Scientifici:

Collaboratore nel Progetto Prin 2022 “Wastezilla: Recycled waste biomass for efficient recovery of critical elements” Decreto Direttoriale MUR n. 104 del 02/02/2022. PNRR – Missione 4, Componente 2, Invenstimento1.1 CUP J53D23007540006 – codice identificativo PRIN_2022HYH95P_001.

Collaboratore nel Progetto Prin 2022 "Border" Decreto Direttoriale MUR n. 104 del 02/02/2022. PNRR – Missione 4, Componente 2, Invenstimento1.1 CUP J53D23017880001–codice identificativo P202257HWR_002

Periodi di Ricerca fuori sede:

Università di Palermo – Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Palermo (Italia).

Periodo: [6 Novembre - 22 Dicembre 2023].

Supervisore: Prof. Alberto Pettignano

Università di Udine – Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura (DPIA), Udine (Italia).

Periodo: [31 Ottobre- 30 Novembre 2024].

Supervisore: Prof. Andrea Melchior

Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) – Barcelona Research Center for Multiscale Science and Engineering (R2EM), Barcellona (Spagna).

Periodo: [9 Febbraio - 16 Maggio 2025].

Supervisore: Prof. José Luis Cortina Pallas

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine alla mia supervisor, la Prof.ssa Concetta De Stefano, che mi ha accompagnato sin dai primi anni del mio percorso universitario. Il suo supporto, non solo scientifico ma soprattutto umano, è stato costante dalla triennale fino al completamento di questo dottorato, dimostrandomi una sincera vicinanza e un autentico affetto, sapendomi sostenere e motivare nei momenti più complessi. Un sentito ringraziamento va alla mia co- supervisor, la Dott.ssa Anna Irto, per la disponibilità, la presenza e l’attenzione con cui ha seguito ogni fase di questo lavoro. Ringrazio inoltre i Professori Lando e Cardiano, che hanno avuto un ruolo importante nella mia formazione fin dagli inizi del mio percorso accademico, con approcci diversi ma complementari, una capace di spingermi oltre i miei limiti con parole come "tacchìa" e

l’altro sempre pronto a riportare equilibrio nei momenti di maggiore pressione riuscendo sempre a tranquillizzarmi. Desidero inoltre ringraziare tutto il gruppo di ricerca i Professori Bretti, Cigala e Crea, per il supporto che mi hanno dato nel corso di questi anni. Alla mia famiglia va il ringraziamento più profondo ai miei genitori, alle mie sorelle, alle mie nipoti e i miei cognati, per il sostegno incondizionato, la pazienza e la fiducia avendo iniziato questo percorso a 30 anni (non ci avrei scommesso nemmeno io). A Claudia, per avermi supportato e sopportato lungo tutto questo percorso e per aver condiviso momenti belli e momenti brutti molte risate e anche molte discussioni e alla fine aveva sempre ragione lei (ahahahah), senza di lei, portarlo a termine sarebbe stato decisamente più difficile. Desidero ringraziare la Prof.ssa Serroni per il costante supporto e per l’affetto dimostrato nel corso degli anni e spronandomi dicendomi sempre "fai cose belle" e il Prof. Campagna per aver alleggerito i pranzi con discorsi importanti come "hai visto la Juve". Un ringraziamento va anche al Prof. Milea, per il contributo umano (a modo suo) e per i momenti condivisi fuori e dentro l'università. Un ringraziamento speciale va a Emanuele Zanda, per avermi insegnato, con il suo esempio, a non perdere mai la leggerezza, anche nei momenti più complessi. Ringrazio i miei amici di sempre, Peppe, Tano, Mariagiovanna, Davide, Davidino, Giovanni, Valeria e Saida, per la loro presenza costante e per aver alleggerito questi anni (in ordine cronologico di conoscenza). Un sincero ringraziamento va al gruppo di Palermo, in particolare al Prof. Alberto Pettignano, per l’ospitalità nel suo laboratorio e per le competenze trasmesse, al Prof. Muratore e al Dottor Cataldo (detto Ugo) per il supporto scientifico. Un ringraziamento speciale va a Davide Lascari, con cui ho condiviso questo percorso in modo intenso, il confronto continuo è stato fondamentale per la crescita reciproca, fino a diventare oggi un fratello per me. Desidero, inoltre ringraziare il Prof. Melchior e la Prof.ssa Tolazzi per l’ospitalità presso l’Università di Udine. Un grazie sentito anche ai colleghi del laboratorio di Udine Andela che mi ha insegnato tutto sull'ITC e poi Ali, Jose, Sara e Francesco, per avermi fatto sentire fin da subito parte del gruppo. Un ringraziamento va al Prof. José Luis Cortina per avermi accolto durante il periodo all’estero e per avermi dato l’opportunità di lavorare nel suo gruppo. Un grazie a Victor, sempre disponibile, presente, paziente e fonte di apprendimento, a Óscar, per la sua energia e per avermi fatto sentire a casa dal primo giorno, e a Kaouthar, con cui ho condiviso il lavoro sperimentale a Barcellona, per la sua gentilezza e il costante supporto. Ringrazio inoltre il Prof. Gibert e tutti i colleghi del gruppo, Pouya, Leyla, Martin, Julio, Mark e Karina super ospitali che ad ogni pausa mi miglioravano le giornate portando sempre dei dolci e poi Edoardo, che lungo questo percorso è diventato un vero amico. Infine, il progetto PRIN 2022 “WasteZilla: Recycled waste biomass for efficient recovery of critical elements”, per il sostegno che ha reso possibile lo sviluppo e l’integrazione delle attività sperimentali descritte in questa tesi.



Università degli Studi di Messina

Università degli Studi di Palermo

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona