



IACOPO CIABATTI
TCA-PRECIOUS METALS REFINING, CAPOLONA (AR)
I.CIABATTI@TCASPA.COM

IL RECUPERO DEI METALLI PREZIOSI DAGLI SCARTI DELLE LAVORAZIONI ORAFE

I metalli preziosi si ritagliano un posto di grande rilievo nel mercato del riciclo dei materiali grazie al loro elevato valore economico. L'articolo è incentrato sulla loro attività di recupero a partire dagli scarti di lavorazione orafe con una breve digressione concernente il distretto orafa aretino.



Il settore orafa italiano riveste un ruolo di primo piano a livello internazionale e rappresenta uno dei settori tradizionali di prestigio del *made in Italy* grazie all'utilizzo di manodopera altamente specializzata. Arezzo, Vicenza e Valenza, rappresentano i poli di maggior rilievo del comparto orafa italiano. Nel caso del distretto aretino, la lavorazione dei metalli preziosi (MP) si è sviluppata, soprattutto negli anni Settanta ed Ottanta del secolo scorso, grazie all'importante ruolo svolto per molti anni dall'azienda leader Uno A Erre nell'attivare processi di gemmazione imprenditoriale [1].

Oggi, la produzione aretina si caratterizza per l'alto grado di industrializzazione, impiega tecnologie avanzate e si rivolge in prevalenza alla fascia media di mercato: i prodotti principali sono catene, orecchini, anelli, bracciali e pendenti. Secondo quanto riportato dall'Osservatorio Nazionale dei Distretti Italiani, nel 2016 le aziende aretine che operavano nel settore

orafa erano 1.298 con circa 7.500 addetti coinvolti. Sempre nello stesso anno, il fatturato complessivo ha sfiorato i 2 miliardi di euro, valore che rappresenta il 30% della produzione totale italiana [2].

Il grande sviluppo dell'attività orafa aretina ha favorito la nascita di aziende dedite al recupero e all'affinazione dei MP e, a tal proposito, emblematico è il caso di Chimet, nata come distaccamento del reparto di affinazione dell'azienda orafa Uno a Erre.

In tempi più recenti, il consolidato *know-how* di alcune di queste aziende, come nel caso di TCA SpA [3], ha permesso di ampliare i loro mercati inserendosi nel recupero dei MP a partire da materiali elettronici e catalizzatori esausti.

Nulla deve essere perduto... tutto viene recuperato

La richiesta di oro e argento in oreficeria rappresenta un contributo dominante rispetto a quella globale industriale (Fig. 1, 2). Come è noto, durante le fasi di lavorazione dei gioielli avvengono dispersioni di metalli preziosi (MP) all'interno o, peggio ancora, all'esterno dello stabilimento la cui rilevanza varia secondo le tipologie di trattamento e dei macchinari coinvolti. Le tre fonti principali che alimentano le passività sono:

1. la lavorazione manuale da banco, quella con le macchine e le attrezzature in movimento (Fig. 3);
2. la lavorazione dei gessi, la fusione e i trattamenti termici;

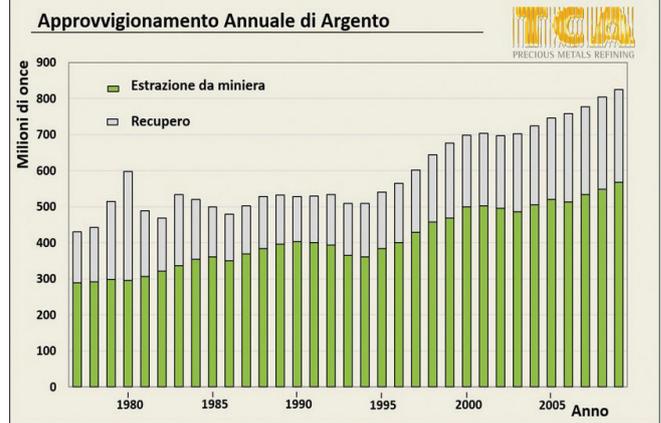
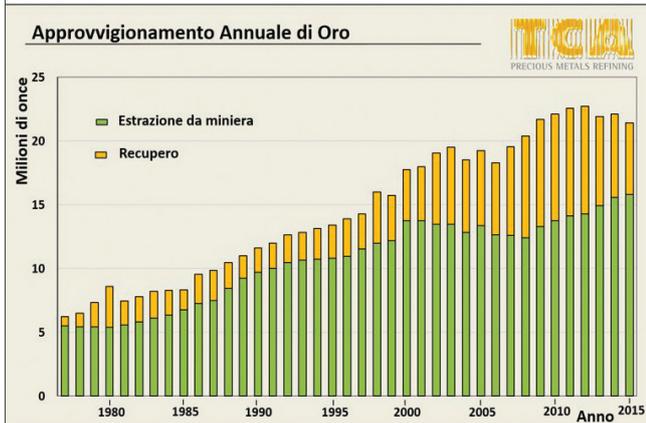
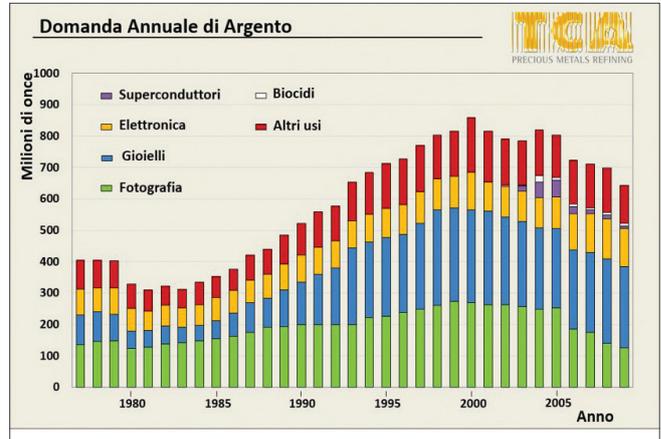
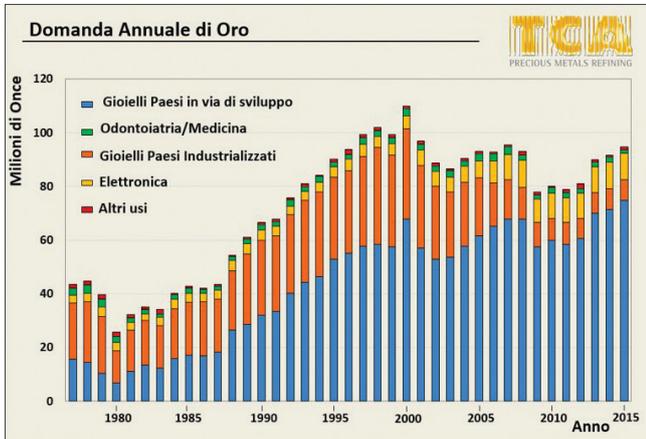


Fig. 1 - Andamento della tipologia di richiesta e di approvvigionamento dell'oro

Fig. 2 - Andamento della tipologia di richiesta e di approvvigionamento dell'argento

3. le soluzioni provenienti dall'operazione di vuotatura delle anime metalliche, dalla pulitura delle superfici (*pulimento*) e dai trattamenti galvanici.

L'alto valore intrinseco dei MP è alla base delle maniacali precauzioni attraverso le quali, da sempre, gli addetti che operano in questo settore cercano di ridurre al minimo i cosiddetti "cali di lavorazione" (dispersione interna alla fabbrica) e la perdita definitiva di materiale sotto forma di frammenti o di polveri. In quest'ultimo caso, ad esempio, l'uscita degli operai dalla fabbrica costituisce un evidente canale di dispersione su cui gli imprenditori da sempre hanno posto grande attenzione. Non è un caso quindi che spesso queste aziende, anche se di modeste dimensioni, siano provviste di un servizio di lavanderia interno dal quale, mediante apposito allestimento di filtri, vengono recuperati polveri e frammenti di MP le cui quantità non sono mai trascurabili². L'attenzione e la cura per la pulizia del banco, ed in generale per il luogo di lavoro, è una delle prime nozioni

che viene trasferita ai neoassunti e ben documentata anche negli storici manuali dedicati a questo settore [4, 5]. Sempre negli stessi manuali vengono riportate alcune metodiche al fine di concentrare e recuperare i



Fig. 3 - Esempio di dispersione di metalli preziosi durante il trattamento di finitura del gioiello. Diffusione foto acconsentita da Top Gold Srl

²Nel caso di un'azienda con 20 dipendenti, a fine anno, un recupero di questa tipologia coinvolge quantità di MP abbondantemente comprese nell'ordine del chilogrammo.

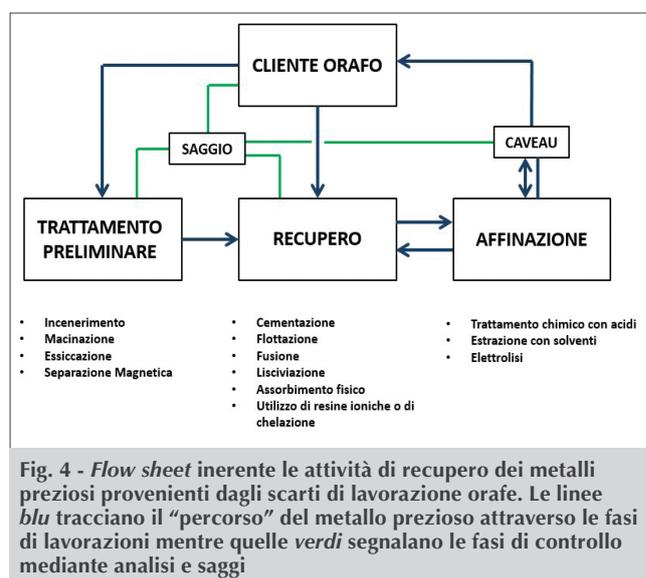


MP contenuti negli scarti di lavorazione. Le descrizioni concernenti sono molto dettagliate e non mancano osservazioni acute attraverso le quali è possibile raggiungere l'obiettivo senza il supporto di strumentazioni di processo e di analisi particolarmente costose. L'inconveniente storico nel condurre un'affinazione in proprio risiede nelle rese di recupero, nei costi fissi e di gestione dei relativi processi, ammortizzabili solo nel caso in cui vengano coinvolte grandi moli di materiale. Come accennato, questo è dovuto principalmente alle differenti tipologie di rifiuti le quali necessitano trattamenti chimici e metallurgici di differente natura.

Descrizione dei processi di recupero

La sequenza dei trattamenti di recupero dipende strettamente dalla tipologia di materiale coinvolto nel processo di recupero-smaltimento. La prima fase di lavorazione è costituita da una serie di operazioni preliminari che presentano il duplice scopo di favorire la quantificazione dei metalli preziosi (MP) contenuti all'interno del materiale processato, spesso di natura eterogenea, e di renderlo adeguato al successivo trattamento di recupero (Fig. 4). Materiali di natura organica, quali stracci di tessuto, matassine di filo, spazzole, stecche, quanto insomma occorre per tener pulito lo stabilimento di oreficeria, seguono il trattamento di *incenerimento*. Si aggiungono a questi anche prodotti che possono essere utilizzati in alcune operazioni di recupero effettuate all'interno dell'azienda orafa stessa, come ad esempio le resine, i carboni attivi o i filtri. In tutti questi casi l'incenerimento è fondamentale al fine di ottenere un prodotto compatibile con il successivo processo di lisciviazione o di fusione. Nel caso in cui non siano presenti parti organiche, i trattamenti termici di combustione servono solo allo scopo di *essiccare* il prodotto, operazione fondamentale per il successivo trattamento di *macinazione*, necessario per l'omogeneizzazione del lotto e la corretta quantificazione del contenuto di MP. Ne è un esempio, l'*arrostimento* degli idrossidi rameosi con formazione dei rispettivi ossidi, trattamento inutile nel caso in cui ne anticipi uno di fusione, ma necessario per la corretta quantificazione dei MP in esso contenuti.

La granulometria della polvere viene selezionata mediante vaglio. Le parti grossolane vengono ulteriormente separate mediante l'ausilio di calamite al fine di separare i componenti ferromagnetici mentre le altre



vengono fuse e saggiate. La granulometria della polvere è un parametro critico per il successivo trattamento di omogeneizzazione che può essere condotto in miscelatori tipo *batch*, roto-barili o mediante aspiratori ciclonici. In queste prime fasi di lavorazione, la trasparenza nella manipolazione dei lotti trattati è tutelata dalla presenza in ditta di supervisori, mentre nel caso di divergenze nei saggi di analisi, ci si affida all'operato di un terzo laboratorio che funge da arbitro.

Dopo la fase di pretrattamento e la stima del contenuto dei MP, il prodotto di lavorazione viene trattato nella successiva fase di recupero (Fig. 4). Nella maggior parte delle volte si tratta di un trattamento di *fusione* che, a seconda della tipologia e della mole di materiale coinvolta, può interessare l'utilizzo di forni a pozzetto o rotativi. Il trattamento di recupero mediante fusione costituisce di fatto una preliminare affinazione a seguito dell'ossidazione dei metalli vili che può essere condotta mediante insufflazione di aria, ossigeno o cloro (processo Miller) [6]. L'ultimo trattamento è particolarmente efficace nell'ossidare i metalli vili e, nel caso non vi siano elevate quantità di altri MP, la purezza dell'oro in uscita si aggira intorno al 99%. L'opportuna aggiunta di silice, soda e borace nella carica di fusione viene valutata sulla base di analisi semi-quantitative, come la spettroscopia XRF (*X-ray fluorescence*), sul prodotto in ingresso. A causa del suo alto punto di fusione la silice non viene mai utilizzata da sola come flussante (*flux*) ma in miscela con altri. L'aggiunta di soda spesso costituisce la soluzione più adottata (Fig. 5), sebbene la

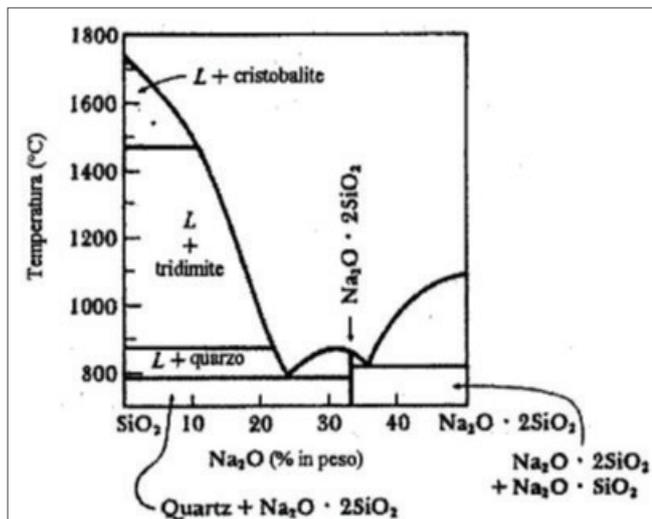


Fig. 5 - Diagramma di fase silice-soda. Partendo dalla sola silice l'aggiunta di soda riduce sensibilmente la temperatura di fusione della miscela costituente

parziale neutralizzazione della silice riduca considerevolmente la sua capacità nel "trattenere" i metalli vili ossidati^b. L'alternativa a questa scelta è costituita dall'utilizzo di borace che presenta un basso punto di fusione e proprietà simili a quella della silice^c.

I processi di fusione generano abbondanti formazioni di scorie che devono essere smaltite. Il contenuto di MP all'interno della scoria è estremamente variabile e dipende in maniera considerevole dalle condizioni operative con cui vengono condotti i trattamenti metallurgici. La riduzione del contenuto di MP può essere attuata mediante una nuova fusione, con l'ausilio di collettori metallici, o mediante l'impiego di impianti di *flottazione* con schiuma. In quest'ultimo caso, vengono sfruttate le caratteristiche idrofobiche dei MP presenti sotto forma di micro-pagliuzze. La giusta formulazione degli agenti flottanti e l'ottimizzazione dei *setting* operativi, come la velocità di insufflaggio dell'aria, costituiscono dei parametri fondamentali al fine di ridurre al minimo il contenuto di MP. Il prodotto di scarto della flottazione può essere utilizzato come inerte per la preparazione di asfalti, impiego di rilievo in termini di economia circolare. Il prodotto flottato, contenente un'alta concentrazione di metalli vili (*arricchito*), viene sottoposto nuovamente ad un trattamento metallurgico.

L'alternativa al processo di fusione è rappresentata da quella della *lisciviazione* mediante la quale i metalli vengono estratti lasciando un residuo a basso conte-

nuto di MP. Sebbene esista una letteratura sconfinata riguardo la formulazione dei solventi di estrazione [7], all'atto pratico spesso vengono utilizzati soluzioni a base di acido cloridrico. Trattamenti ammoniacali, con cianuro oppure tiourea sono infatti utilizzati per estrarre oro e argento da prodotti di origine mineraria e non trovano applicazione in questo campo.

La tipologia di trattamento di recupero a partire da soluzioni dipende dalla natura e dalla concentrazione dei MP coinvolti. La precipitazione di sali insolubili, la riduzione e l'assorbimento chimico o fisico costituiscono le tre principali metodologie.

La riduzione dei MP può essere condotta con agenti chimici come il sodio boridruro o mediante l'ausilio di metalli vili a basso potenziale redox (*cementazione*) ed economicamente appetibili. L'inconveniente primario della cementazione risiede nei tempi del trattamento, spesso lenti, e il vincolo di lavorare in reattori a tino, impossibilitando l'utilizzo di sistemi a flusso continuo. I trattamenti chimici, sebbene presentino alti costi fissi, specialmente nel caso in cui la reazione richieda il riscaldamento della soluzione, sono quelli più utilizzati quando il recupero coinvolge alte quantità di MP. In caso contrario l'utilizzo di *resine* ioniche o di chelazione costituisce una valida alternativa soprattutto in termini di selettività di recupero. L'inefficienza dei sistemi di filtrazione viene sovente superata mediante utilizzo di agenti collettori come i carboni attivi che fungono da *assorbitori* di particolato. Gli stessi carboni attivi inoltre possono anche assorbire i MP a livello molecolare (assorbimento chimico) in ragione di quantità e caratteristiche di selettività che dipendono fortemente dalla natura delle soluzioni.

Terminata la fase di recupero segue quindi quella di affinazione, ma questa attività non si diversifica in alcun modo da quella a partire da altre sorgenti di recupero e, di conseguenza, non viene qui discussa. Tutte le fasi di lavorazione vengono rigorosamente controllate mediante, ove possibile, sistemi di monitoraggio on-line o trattamenti di assaggio [8-11] per la quantificazione dei titoli di ceneri e di leghe metalliche. Il saggio sulle ceneri può essere visto come un trattamento di fusione in miniatura dove i MP vengono recuperati in forma di lega metallica. La corretta formulazione degli additivi utilizzati come miscela di fusione è fondamentale per il quantitativo recupero dei MP. Il saggio della coppellazione [8, 9], supportato dalle analisi spettroscopiche

^bLa reazione tra gli ossidi dei metalli vili e la silice fusa è una reazione acido-base in cui avviene una graduale rottura dei legami Si-O.

^cLa reazione della borace con gli ossidi metallici porta alla rottura del legame B-O similmente a quanto accade nel caso della silice.



quali quella di emissione o di assorbimento atomico, permette di quantificare il contenuto del prodotto così ottenuto o di altre leghe metalliche.

Conclusioni

In questo lavoro è stato descritto il ruolo di servizio che aziende come TCA SpA, svolgono nel recupero di metalli preziosi (MP) a partire da scarti di lavorazioni orafe. L'opportuno trattamento del rifiuto e il corretto campionamento del prodotto sono attività estremamente delicate al fine di quantificare il contenuto dei MP. Proprio per questi motivi, come si è visto, la tipologia e le modalità di trattamento del rifiuto orafa possono essere concordate sulla base delle esigenze del cliente e non necessariamente su valutazioni tecnico-scientifiche.

Questi aspetti, di grandissima rilevanza, dovrebbero essere tenuti in considerazione da tutti coloro che in questo campo si occupano di ricerca e, in particolare, di sviluppo. Di fatto però, negli ultimi anni, la ricerca di base si è concentrata sullo studio di problematiche tecnico-scientifiche le quali, a prescindere dal loro sviluppo, difficilmente potranno essere applicate a livello industriale. Temi di studio come *green chemistry* ed economia circolare sono di attuale ed indubbio interesse ma occorrerebbe avere una visione globale del fenomeno al fine di affrontare quelle che di fatto costituiscono le effettive criticità. Basti pensare che, soprattutto per i recuperi provenienti da materiale elettronico o da catalizzatori esausti, gli accordi commerciali tra le aziende, sempre in continua evoluzione, spesso prevedono spedizioni di lotti da un capo all'altro del mondo [12]. Come risultato, per questi materiali, le attività di trasporto presentano un impatto ambientale ben superiore a quello successivo di recupero e di affinazione e, per queste ragioni, costituiscono la prima criticità che dovrebbe essere affrontata.

Non ultimo vi è da ricordare che nei Paesi industrializzati, come in Italia, le rigorose normative sulla sicurezza e sull'ambiente pongono severe restrizioni riguardo allo smaltimento dei prodotti generati durante i processi di recupero e di affinazione. Come risultato, le aziende di consulenza e quelle adibite alla vendita di impianti di affinazione su piccola-media scala, nate nel territorio di Arezzo, si sono trovate principalmente a negoziare con clienti esteri appartenenti a Paesi emergenti. Questo trasferimento di *know-how*, unito ai bassi costi di mano-

dopera e di gestione dei rifiuti, costituiscono i principali fattori della crescita delle attività orafe nei Paesi in via di sviluppo, in controtendenza a quanto osservato in quelli industrializzati (Fig. 1). Oggi più che mai la qualità del prodotto costituisce il principale rimedio per affrontare un mercato sempre più competitivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Lazzeretti, *Nascita ed Evoluzione del Distretto Orafo di Arezzo (1947-2001)*. Primo Studio in Prospettiva *Ecology Based*, Firenze University Press, 2003.
- [2] <http://www.osservatoriodistretti.org/node/376/distretto-orafo-di-arezzo>
- [3] <http://www.tcspa.com/>
- [4] A. Boselli, *Manuale per l'Orefice*, 7^a edizione, Editore Ulrico Hoepli, Milano, 1980.
- [5] L. Lattuada, *L'Apprendista Orafo*, Editrice San Marco, Bergamo, 1967.
- [6] D. Clark, *Gold Refining*, Sir Isaac Pitman and sons Ltd., Melbourne, 1909.
- [7] S. Syed, *Hydrometallurgy*, 2012, **115-116**, 30.
- [8] I. Ciabatti, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 133 (2015), serie V, Vol. 34, Parte II, Tomo II, 65.
- [9] I. Ciabatti, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 135 (2017), Vol. 41, Parte II, Tomo II, 161.
- [10] C.W. Ammen, *Recovery and Refining of Precious Metals*, 2nd ed., Deep Rock Resources, Edmonton, Alberta, Canada, 1997.
- [11] <https://www.911metallurgist.com/blog/gold-assaying-methods>
- [12] L. Gabaglio, *Le Scienze*, 2014, **545**, 12.

The Recovery of Precious Metals from Jewelry Waste

On the basis of their economic value, precious metals play an important role in the market of recycling. This article is focused on the recovery of precious metals from jewelry waste with a brief digression concerning the jewelry sector of Arezzo.