Processo per la produzione di una miscela lisciviante da scarti di prodotti caseari

* * * * *

Campo tecnico

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di una miscela o composizione lisciviante da scarti di prodotti caseari, più in particolare l'invenzione è relativa ad un processo per il trattamento degli scarti grezzi di prodotti caseari e lattiero-caseari con particolare riferimento alla produzione di una miscela o composizione lisciviante ricca di acido lattico e lattati. Più in particolare, gli scarti sono gli scarti grezzi liquidi e fluidi di prodotti lattiero-caseari quali ad esempio il siero e la scotta.

L'invenzione è anche relativa all'uso della composizione lisciviante ottenuta dal trattamento degli scarti dei prodotti caseari sopra indicati negli ambiti dell'idrometallurgia, della pirometallurgia e della solvometallurgia per il recupero di metalli da scarti che li contengono.

Arte nota

I metalli vengono ampiamente utilizzati in applicazioni tradizionali e nelle nuove tecnologie. A causa del loro ampio e crescente utilizzo industriale e dei rischi legati all'approvvigionamento da risorse naturali, il loro riciclo rappresenta un'attività insostituibile per prevenire il depauperamento delle limitate risorse naturali.

Il riciclo dei metalli spesso sfrutta processi idrometallurgici basati sull'uso di liscivianti acquosi mediante dissoluzione, separazione, purificazione e recupero del metallo o dei composti metallici. Tali processi tipicamente impiegano soluzioni liscivianti fortemente acide o alcaline e/o l'uso di reagenti altamente pericolosi per gli operatori e l'ambiente.

A livello industriale vengono anche utilizzati metodi pirometallurgici, trattamenti termici finalizzati alla estrazione e separazione dei metalli, che sono caratterizzati da un elevato dispendio energetico e, sulla base del tipo di materiale trattato, da emissioni nocive.

Si stanno attualmente sviluppando anche processi solvo-metallurgici, dei quali un esempio di applicazione è descritto in Oumarou Amadou, A., De Gaudenzi, G.P., Marcheselli, G., Cara, S., Piredda, M., Spiga, D., Matharu, A.S., De Gioannis, G., Serpe, A. *A new facile solvometallurgical leaching method for the selective Co dissolution & recovery from hard metals waste* (2021) International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 98, art.

no. 105534. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105534. Con il termine “solvo-metallurgia” si intende la lisciviazione ed estrazione dei metalli quando si utilizzano soluzioni non acquose, dove non acquoso non significa necessariamente anidro, ma un solvente con un basso contenuto di acqua. I processi solvo-metallurgici risultano particolarmente utili quando la lisciviazione in acqua possa interferire con i materiali e/o i processi di riciclaggio. Tuttavia, l’implementazione di tali processi è spesso ostacolata dal costo ed eventuale pericolosità dei solventi utilizzati.

Per quanto concerne l’origine dell’acido lattico utilizzabile come agente lisciviante, a livello globale il 90% dell’acido lattico viene prodotto attualmente per via fermentativa microbica a partire da carboidrati puri (ad es.: glucosio, lattosio) o contenuti in altri substrati, anche di scarto (barbabietola da zucchero, molasse, siero e malto) (*Ghaffar et al., 2014 Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7, 222-229, http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2014.03.002*).

Se si considera la sola produzione di acido lattico da siero e scotta derivanti dall’industria lattiero-casearia, allo stato attuale, non risulta esistere un processo economicamente vantaggioso e consolidato su scala industriale.

La possibilità di produrre acido lattico da siero e scotta è stata investigata in alcuni studi condotti su scala di laboratorio, i processi erano di tipo fermentativo in condizioni anaerobiche. In particolare, nello studio di Liu et al. (2018) (*Process Biochemistry, 71, 18-22, https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.05.014*) si ottiene una concentrazione media di acido lattico pari a 113.18 gL^{-1}a partire da siero di latte in polvere, utilizzando un inoculo costituito da *L. bulgaricus* CGMCC 1.6970, con una strategia di gestione del processo di tipo fed-batch a 42°C e aggiungendo un enzima (proteasi alcalina) al fine di rendere disponibili le proteine del siero e 45 gL^{-1} di $CaCO_3$ per mantenere il pH a valori pari a circa 5.5. Nello studio di Bernando et al (2019) (*Brazilian Journal of Microbiology, 47, 640-646, http://dx.doi.org/10.1016/j.bjm.2015.12.001*) si ottiene una concentrazione di acido lattico pari a 143.70 gL^{-1}, a partire sempre da siero di latte in polvere aggiungendo un inoculo esterno (*L. rhamnosus* B103) ed un co-substrato (Corn steep liquor, o “liquore di grano”), con una strategia di gestione del processo del tipo “fed-batch”.

È da sottolineare come queste due metodologie, implementate solo su scala di laboratorio, facciano uso di siero in polvere (e quindi necessitino di uno step di essiccamento spinto del siero tal quale) e di un inoculo esterno (con costi legati all’approvvigionamento dell’inoculo batterico e alla necessità di mantenere sterile l’ambiente di reazione). Sull’uso

di inoculo esterno, Juodeikiene et al. (2016) (*LWT - Food Science and Technology, 72, 399-406*) propone l'uso di un ceppo batterico acido-tollerante (*Pedioccocus spp.*) per limitare l'uso di reagenti chimici necessari per la neutralizzazione dell'acido lattico prodotto, ottenendo una concentrazione finale di acido lattico nel range 47-57 gL^{-1}.

Negli ultimi anni si sta cercando di sviluppare anche la produzione biologica di acido lattico da specie diverse dai batteri lattici, come nello studio di Turner et al. (2017) (*Journal of Dairy Science, 100, 1, 124-128*) in cui si propone di utilizzare un lievito ingegnerizzato (*S. cerevisiae*) per la fermentazione di siero di latte bovino, ottenendo tuttavia una concentrazione inferiore a quelle precedentemente riportate e pari a 10.3 gL^{-1}.

È noto quindi che la fermentazione, in opportune condizioni, di biomasse contenenti elevate percentuali di carboidrati possa essere un valido sistema di produzione di acidi organici, tra cui l'acido lattico. Tra i possibili scarti valorizzabili in tal senso si annoverano anche il siero e la scotta, principali sottoprodotti dell'industria lattiero-casearia.

Tuttavia, attualmente i processi di fermentazione applicati a siero/scotta non sono considerati particolarmente attrattivi su scala industriale, principalmente a causa della scarsa concentrazione di carboidrati convertibili che risulta molto meno favorevole rispetto a quella di altri substrati naturali che vengono tipicamente utilizzati allo scopo. Per un substrato come questo, infatti, i costi associati ai processi esistenti, relativi alle difficoltà di controllo del pH del processo che richiede forte aggiunta di reagenti, e alla necessità di utilizzare un inoculo specifico al fine di garantire una elevata efficienza di conversione dei carboidrati in acido lattico, risultano eccessivamente alti rendendo il processo poco appetibile. Per questi motivi, attualmente gli scarti lattiero-caseari citati vengono prevalentemente trattati in impianti di depurazione senza alcuna valorizzazione o, in alcuni casi, usati come alimentazione animale e quindi valorizzati ma ricavandone un bassissimo guadagno.

L'invenzione si prefigge lo scopo di risolvere le problematiche connesse con l'utilizzo degli scarti liquidi dell'industria lattiero-casearia, in particolare siero e scotta, attraverso la messa a punto di un processo basato sul controllo della fermentazione anaerobica in assenza di luce (Dark Fermentation, DF):

- al fine di ottenere la produzione di miscele lisciviant di basso costo, contenenti acidi organici o loro sali che risultino efficaci su un'ampia varietà di metalli;

- nell'applicazione di tali miscele lisciviante per il recupero idro-, piro- o solvo-metallurgico di metalli critici da scarti industriali e rottami, tra cui quelli della filiera dei metalli duri, con particolare riferimento al recupero del Co, e i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).

Se non specificatamente escluso nella descrizione di dettaglio che segue, quanto descritto nel presente capitolo è da considerarsi come parte integrante della descrizione dettagliata dell'invenzione.

Sommario dell'invenzione

Uno scopo della presente invenzione è pertanto quello di fornire un metodo o processo per il trattamento controllato degli scarti liquidi o fluidi dei prodotti lattiero-caseari, in particolare il siero e la scotta come rivendicato nella rivendicazione 1.

Altro scopo dell'invenzione è l'uso della miscela o composizione ottenuta con processo per il trattamento controllato degli scarti liquidi o fluidi dei prodotti lattiero-caseari, in particolare il siero e la scotta, come agente lisciviante per il trattamento di metalli e materiali metallici di scarto.

Questi ed altri scopi, vantaggi e caratteristiche della presente invenzione saranno meglio specificati in una descrizione dettagliata delle forme di realizzazione preferite che segue, inoltre le rivendicazioni descrivono varianti preferite dell'invenzione, formando parte integrante della presente descrizione.

Breve descrizione delle Figure

Gli scopi e vantaggi della presente invenzione risulteranno chiari dalla descrizione particolareggiata che segue di un esempio di realizzazione della stessa (e di sue varianti) e dai disegni annessi, forniti a puro titolo esplicativo e non limitativo, in cui:

Fig. 1. illustra schematicamente i vari stadi del processo dell'invenzione;

Fig. 2 illustra in grafico l'andamento della concentrazione di carboidrati e acido lattico nel corso della fermentazione per l'ottenimento della **miscela B;**

Fig. 3 illustra in foto del siero di latte fermentato secondo l'invenzione dopo essiccazione (a) e successiva estrazione con EtOH (b);

Fig. 4 illustra in grafico la lisciviazione multistadio del triturato di RAEE (1 g) con Siero Fermentato dopo Purificazione (SFP) (pH 4). Grafico (a1): profilo di lisciviazione (mg di metallo lisciviato nel tempo)*; Condizioni: 1° step: 8 h, 200 mL lisciviante, T_{amb}; 2° step: 8 h, 200 mL lisciviante, Δ; 3° step: 48 h, 200 mL lisciviante, H_2O_2, Δ; 4° step: 24 h, 50 mL lisciviante, H_2O_2, Δ; Grafico (b1): ripartizione del metallo lisciviato (%) tra le soluzioni di lisciviazione ottenute dal set di condizioni di a1. Grafico (a2): profilo di lisciviazione (mg di metallo lisciviato nel tempo)*; Condizioni: 1° step: 8 h, 200 mL lisciviante, T_{amb}; 2° step: 8 h, 200 mL lisciviante, Δ; 3° step: 48 h, 200 mL lisciviante, H_2O_2, T_{amb}; 4° step: 24 h, 50 mL lisciviante, H_2O_2, T_{amb} ; Grafico (b2): ripartizione del metallo lisciviato (%) tra le soluzioni di lisciviazione ottenute dal set di condizioni di a2. *2°, 3° e 4° stadio, masse cumulate di ciascun metallo con le soluzioni degli step precedenti;

Fig. 5 illustra in grafico la composizione metallica % delle Soluzioni 1, 2, 3 e 4 derivanti dagli step di lisciviazione con SFP pH 4 0.5 M a: 1 (T_{amb}), 2 (Δ), 3 e 4 (Δ, H_2O_2); b: 1 (T_{amb}), 2 (Δ), 3 e 4 (T_{amb}, H_2O_2);

Fig. 6 illustra un magnete come estratto da un Hard-Disk (a) e dopo trattamento a 200°C con (b) e senza (c) rivestimento di Ni.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Nell'ambito della presente invenzione con la dicitura "scarto lattiero-caseario" o "scarto grezzo lattiero-caseario" si intende il residuo grezzo, sostanzialmente liquido o fluido derivante dalla lavorazione del latte finalizzata alla produzione di prodotti lattiero-caseari. Nelle diciture "scarto lattiero-caseario" o "scarto grezzo lattiero-caseario" si ricomprende il siero di latte, che è il principale sottoprodotto del processo di produzione del formaggio.

Nell'ambito della presente invenzione la dicitura "siero di latte" significa: residuo liquido ottenuto a seguito della produzione di formaggi. Il siero di latte può derivare da latte bovino, ovino, caprino, bufalino e da ogni altra fonte animale dalla quale si ricavano prodotti caseari.

Nell'ambito della presente invenzione con la dicitura "scotta" si intende il residuo liquido ottenuto a seguito della produzione di ricotta mediante opportuna lavorazione del siero di latte.

Nell'ambito della presente invenzione le composizioni lisci vianti ottenibili con i metodi e processi descritti appresso potranno essere indicate, indipendentemente fra loro, nelle forme fisiche di "miscele", "soluzioni", "sospensioni", "creme", "fluidi", pertanto tutte dette forme fisiche saranno riconducibili alle diciture "composizione/i lisciviante/i" o "prodotto/i lisciviante/i".

Nell'ambito della presente invenzione con la dicitura "Siero Fermentato dopo Purificazione" o "SFP" si intende la miscela ottenuta dalla fermentazione di siero o scotta secondo l'invenzione che sia stata sottoposta a purificazione per precipitazione di sostanza organica insolubile a seguito di aggiunta di alcol o acetone alla soluzione fermentata in condizioni ambienti come già noto da processi consolidati (https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302(70)86362-7/pdf).

Nell'ambito della presente invenzione con la dicitura "metallo duro" (o "carburo cementato") si intende un materiale costituito da particelle dure di carburo di tungsteno (WC) inglobate in una matrice metallica.

Nell'ambito della presente invenzione la dicitura "circa" significa un valore numerico pari a ±0.5.

Nell'ambito della presente invenzione con la dicitura "base" si indicano uno o più composti scelti fra, ma non limitatamente a, basi inorganiche tra cui idrossidi alcalini/alcalino-terrosi, carbonati, e relative miscele, ad esempio in forma solida o di soluzione acquosa concentrata (3-10M), oppure sistemi tampone come ad esempio quello ammoniacale, fosfatico, borato.

Nell'ambito della presente invenzione la dicitura "acido lattico" è intesa ricomprendere tutte le forme di acido lattico, cioè acido D- ed L-lattico protonato e non. L'acido lattico non protonato è anche chiamato ione lattato e si può trovare in forma salina o coordinata. Pertanto, la dicitura acido lattico è intesa ricomprendere anche le forme di acido D-lattico e sali/complessi di D-lattato, acido L-lattico e sali/complessi di L-lattato. Nel seguito si potrà trovare anche la dicitura acido lattico/lattato con lo stesso significato qui indicato.

La concentrazione di acido lattico può essere determinata con numerosi metodi ben noti a un esperto del ramo, come misure mediante HPLC (High Performance Liquid Chromatography), spettrofotometria UV-Vis, saggi enzimatici ad esempio basati su D/L-lattato deidrogenasi o Risonanza Magnetica Nucleare (NMR).

Nell'ambito della presente invenzione la dicitura "carboidrati" è intesa ricomprendere i carboidrati solubili contenuti nel siero/scotta, rappresentati principalmente da carboidrati semplici (zuccheri) di cui il prevalente è il lattosio.

La concentrazione dei carboidrati può essere determinata con numerosi metodi ben noti a un esperto del ramo, come la rifrattometria accoppiata a HPLC, ad esempio secondo il metodo ufficiale 984.12 dell'Associazione delle comunità analitiche (AOAC); polarimetria accoppiata ad HPLC; o saggi enzimatici, ad esempio basati sull'idrolisi enzimatica del lattosio a glucosio e galattosio a pH 6.6 da parte di β-galattosidasi, successiva ossidazione del β-galattosio rilasciato ad acido galattonico a pH 8.6 β-galattosio deidrogenasi, quindi seguita da riduzione della nicotinammide adenina dinucleotide (NAD+) la cui concentrazione è determinata leggendo l'assorbanza a 340 nm, in particolare secondo il Metodo Ufficiale AOAC 984.15; o tramite metodo colorimetrico fenolo/acido solforico con determinazione spettrofotometrica dell'assorbanza a 490 nm [Dubois M, Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F., Colorimetric Method for Determination of Sugar and Related Substances, Division of Biochemistry, University of Minnesota, https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5012807/mod_resource/content/0/Dubois_1956%20%28m%C3%A9todo%29.PDF].

La presente invenzione è relativa a:

- la produzione di miscele o composizioni liscivianti bio-derivate, sostenibili e di basso costo per la lisciviazione selettiva dei metalli, capaci di sostituire l'uso di reagenti commerciali e valorizzare uno scarto lattiero-caseario che attualmente costituisce un rifiuto da trattare, e
- la diretta applicazione di tali miscele o composizioni liscivianti nella dissoluzione dei metalli per il loro recupero da materie prime seconde.

Le condizioni di fermentazione vengono modulate grazie ad uno specifico monitoraggio di processo.

La fermentazione è una fermentazione al buio (DF) in condizioni anaerobiche e viene eseguita sugli scarti grezzi (liquidi o fluidi) derivanti dalla produzione lattiero-casearia senza alcuna aggiunta di inoculo di biomassa dall'esterno. L'implementazione su vasta scala del processo di trattamento secondo l'invenzione è basato sulle colture microbiche miste indigene e/o sui batteri lattici (LAB) che si trovano negli scarti lattiero caseari e comporta svariati vantaggi, ad esempio nessuna necessità di sterilizzazione del substrato, nessun costo aggiuntivo per l'inoculo dedicato, nessun consumo di energia per i

pretrattamenti del substrato, rendendo quindi lo scarto grezzo un substrato particolarmente attraente dal punto di vista dell'economia circolare e permettendo di implementare il processo in maniera semplice.

Il processo o metodo per la produzione di una miscela o composizione lisciviante da scarti grezzi di prodotti caseari secondo l'invenzione viene condotto in fase liquida acquosa in condizioni anaerobiche ed in assenza di luce, esso comprende gli stadi seguenti:

- Eseguire una fermentazione al buio in fase liquida in assenza di luce e in condizioni anaerobiche sugli scarti grezzi, controllando il pH mediante aggiunta di una base in modo che questo venga mantenuto nell'intervallo di circa 4.5-6.5, preferibilmente circa 5.0-6.0; particolarmente preferito è l'intervallo circa 5.5-6.0; la temperatura di fermentazione è tipicamente ≤ 40°C, preferibilmente dell'ordine di 25-39°C, più preferibilmente 35-39°C, temperatura che può essere vantaggiosamente quella del siero grezzo in uscita dalle lavorazioni tradizionalmente eseguite all'interno del caseificio;
- Controllare la fermentazione eseguendo prelievi per determinare la concentrazione molare di acido lattico e lattati nella massa in fermentazione;
- Protrarre la fermentazione fino al termine della conversione dei carboidrati in lattati (indicata dal raggiungimento di almeno il 95% dei carboidrati convertiti in lattati), detta conversione essendo indicata dalla relazione:

$$q_{k+2} \leq q_{k+1} \leq q_k,$$

dove:

$q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$

$[HLat+lattati]_k$ è la concentrazione molare di acido lattico+lattati all'atto del prelievo k, misurata con almeno 2 cifre significative,

$[carbo]_k$ è la concentrazione molare dei carboidrati dello scarto liquido ([carbo]) all'atto del prelievo k, misurata con almeno 2 cifre significative, e

k = numero intero positivo superiore a 0, k è una quantità discreta associata al numero dei prelievi successivi distanti nel tempo di almeno 30 minuti;

- recuperare la soluzione lisciviante per separazione dalla biomassa di reazione, il recupero può essere fatto per semplice sedimentazione
- Opzionalmente si può aggiungere uno stadio di purificazione per eliminare proteine e impurezze dalle soluzioni liscivianti ottenute, questo step può essere

vantaggiosamente condotto mediante aggiunta di alcol o acetone alla soluzione fermentata in condizioni ambienti come già noto da processi consolidati (https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302(70)86362-7/pdf).

- Lo stadio di purificazione può essere seguito o sostituito da uno stadio di essiccazione o disidratazione per ottenere il prodotto in forma di polvere; l'essiccazione può essere condotta con uno qualsiasi dei metodi tradizionali quali ad esempio evaporazione dell'acqua in stufa o mediante spray-dryer o mediante liofilizzazione o altro metodo di eliminazione dell'acqua in sé noto.

Le condizioni di fermentazione vengono modulate grazie ad uno specifico monitoraggio di processo.

Il parametro scelto e individuato sopra è particolarmente vantaggioso in quanto risulta anche indipendente dal tipo di scarto grezzo scelto (origine del latte: ovino, caprino, vaccino, bufalino, etc.) e dalle sue modalità di conservazione (come ad esempio: refrigerazione, congelamento, liofilizzazione) e ricostituzione (come ad esempio: reidratazione, scongelamento).

Ad esempio, nel caso si utilizzi uno scarto grezzo come siero o scotta preventivamente congelato e scongelato questi trattamenti non ostacolano la conduzione del processo dell'invenzione. Nel caso si utilizzi uno scarto grezzo come siero o scotta preventivamente liofilizzato/essiccato/disidratato, questo può vantaggiosamente essere semplicemente sciolto in acqua (reidratato), oppure miscelato con del siero grezzo appena prodotto o decongelato in ogni proporzione desiderata, oppure reidratato e addizionato di biomassa residua derivante da precedenti processi di fermentazione degli scarti grezzi descritti.

Il metodo o processo dell'invenzione può essere vantaggiosamente posto in linea con i processi di produzione tipici dei caseifici, visto che il siero è nelle condizioni termiche ottimali per avviare in loco il processo fermentativo dell'invenzione, limitando i costi economici ed ambientali legati alla fase di conservazione del siero grezzo (come ad esempio essiccazione, refrigerazione o congelamento), pre-fermentazione e ripristino delle condizioni chimico-fisiche e termiche necessarie alla fermentazione stessa.

Secondo una realizzazione preferita dell'invenzione l'aggiunta della base può essere protratta fino al termine della conversione dei carboidrati in lattati (indicata dal raggiungimento di almeno il 95% dei carboidrati convertiti in lattati), termine indicato come

detto sopra, ottenendo la **Miscela A** (caratterizzata da un pH circa 6).

Secondo un'ulteriore forma di realizzazione preferita dell'invenzione l'aggiunta della base può essere interrotta ad un certo punto in modo che i batteri continuino a lavorare spontaneamente fino a consumo dei carboidrati presenti nell'ambiente di fermentazione con conseguente diminuzione del pH al di sotto di 6. Il momento più adatto all'interruzione dell'aggiunta di base è identificato attraverso il raggiungimento di uno specifico valore di q[k], dove $q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$ come precedentemente definito. Tale rapporto sarà compreso tra circa 4 e circa 5. La concentrazione di acido lattico/lattato verrà vantaggiosamente monitorata e misurata istante per istante durante il processo di fermentazione anaerobica. Quando il rapporto arriverà nell'intorno definito tra 4 e 5 si potrà interrompere l'erogazione della base impiegata per mantenere il pH intorno 6, perché da quel punto in poi nel reattore di fermentazione si avranno carboidrati in quantità necessaria e sufficiente affinché la loro trasformazione/metabolizzazione completa ad opera dei batteri, faccia scendere spontaneamente il pH al valore finale desiderato ($pH \cong 4$, corrispondente al pH della soluzione tampone Acido Lattico/Lattato). Da questo procedimento si ottiene una miscela denominata **Miscela B** (caratterizzata da $pH \leq 4$).

Vantaggiosamente, il rapporto $q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$ individuato sopra è un parametro indipendente dalla durata della fermentazione (t) e dalle caratteristiche chimico-fisiche (tra cui pH, composizione dei nutrienti, quantità di carboidrati iniziale) del siero/scotta in ingresso.

Il metodo per ottenere la **Miscela A**, caratterizzata da pH circa 6 e da un contenuto di acido lattico trascurabile (o addirittura assente) rispetto ai lattati,

ovvero

il metodo per ottenere la **Miscela B**, caratterizzata da $pH \leq 4$ e da un contenuto di [lattati]/[HLat] 1:1, comprende:

- Porre a fermentare a $pH \cong 6$ lo scarto liquido o fluido dell'industria lattiero casearia, preferibilmente scelto fra siero di latte e scotta, in condizioni anaerobiche in reattore chiuso e dotato di sistema di controllo automatico del pH, a pressione atmosferica, in assenza di luce, preferibilmente in agitazione (ad esempio: 120-150rpm), alla temperatura inferiore a 40°C, preferibilmente di 35-39°C; lo scarto liquido o fluido può essere prelevato tal quale dalla fine dei processi lattiero-caseari, può essere decongelato o ottenuto per reidratazione da siero/scotta in polvere;

- Quantificare i carboidrati iniziali in termini di concentrazione Molare;
- Alimentare nel reattore aliquote di una base per mantenere il pH intorno a 6;
- Far proseguire la fermentazione nelle condizioni sopra descritte (al buio, sotto agitazione, alla pressione atmosferica e temperatura inferiore a 40°C, preferibilmente 35-39°C) mantenendo sempre pH intorno a 6, se si desidera un lisciviante in cui l'acido lattico risulti completamente deprotonato,
- *ovvero*
- Istante per istante controllare il quantitativo di acido lattico/lattato prodotto, anch'esso in termini di concentrazione Molare, e quando il parametro di riferimento $q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$ si attesta tra circa 4 e circa 5 interrompere l'aggiunta di base e lasciar proseguire spontaneamente la reazione, se si desidera un lisciviante a pH acido.

Al termine, recuperare la soluzione lisciviante per separazione dalla biomassa di reazione, il recupero può essere fatto per semplice sedimentazione.

Opzionalmente si può aggiungere uno stadio di purificazione per eliminare proteine e impurezze dalle soluzioni liscivianti ottenute, questo step può essere vantaggiosamente condotto mediante aggiunta di alcol o acetone alla soluzione fermentata in condizioni ambienti come già noto da processi consolidati (https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302(70)86362-7/pdf).

Lo stadio di purificazione può essere seguito o sostituito da uno stadio di essiccazione/disidratazione per ottenere il prodotto in forma di polvere.

Con riferimento allo stadio di termine dell'aggiunta di base per ottenere il lisciviante a pH acido, sarà opportuno che questo venga attentamente verificato in quanto:

- se si interrompe l'aggiunta della base ad uno stadio troppo precoce ($q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k < 4$), la fermentazione batterica dei carboidrati residui porta a raggiungere il pH desiderato (3.8-4) prima che i carboidrati presenti vengano completamente convertiti, con la conseguente inibizione dell'attività fermentativa dei batteri: ciò comporta la conversione incompleta dei carboidrati ed una bassa concentrazione di acido lattico/lattato nella soluzione di lisciviazione;
- se si interrompe l'aggiunta della base ad uno stadio troppo avanzato ($q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k > 5$), i carboidrati residui vengono completamente convertiti

ad acido lattico/lattato dalla fermentazione batterica, ma in concentrazione insufficiente al raggiungimento del pH desiderato: la soluzione lisciviante avrà la massima quantità ottenibile di acido lattico/lattato, ma il pH non sarà quello desiderato (pH finale > 4).

A seconda delle modalità di controllo della fermentazione come sopra indicato, è possibile ottenere un ventaglio di miscele a base di ac.lattico/lattato che sono tutte variamente impiegabili come liscivianti (sia in acqua e sia in altro solvente). Infatti, si potrà ottenere una miscela (**Miscela B**) con un rapporto di [HLat]/[lattato] di 1:1 caratterizzata da un pH intorno a 3.8-4.0 che è il pH del tampone oppure si potrà arrivare ad una miscela (**Miscela A** con 100% lattato) in cui l'acido lattico è praticamente assente e regolando opportunamente le condizioni di reazione si potranno ottenere tutti i rapporti intermedi. L'esperto del ramo, con le sue conoscenze e leggendo gli insegnamenti della presente invenzione potrà agevolmente ottenere la miscela migliore per gli usi come composizione lisciviante qui appresso descritti.

La miscela ottenuta con il processo dell'invenzione può essere usata tal quale, dopo separazione per decantazione della biomassa solida, come soluzione lisciviante oppure la miscela ottenuta può essere trattata con alcoli, ad esempio etanolo per purificarla della parte proteica, secondo metodi noti nell'arte.

Al fine di migliorarne e facilitarne conservazione e stoccaggio, nonché per ottenere soluzioni di lisciviazione a maggiore concentrazione, la miscela ottenuta con il processo dell'invenzione può essere sottoposta ad essiccazione/disidratazione (ad esempio mediante evaporazione dell'acqua in stufa o mediante spray-dryer o mediante liofilizzazione o altro metodo di eliminazione dell'acqua in sé noto). Il prodotto essiccato può essere successivamente ricostituito in acqua e/o alcoli alla concentrazione desiderata e usato come soluzione lisciviante.

L'uso della miscela come soluzione lisciviante è particolarmente vantaggioso in quanto le sue prestazioni sono sostanzialmente analoghe a quelle dell'acido lattico commerciale e sue soluzioni derivate ai diversi pH, con il vantaggio della valorizzazione di uno scarto che, altrimenti, andrebbe smaltito con costi economici e ambientali.

Inoltre, nell'ambito dell'utilizzo delle miscele a pH circa 5.5-6, la totale deprotonazione dell'acido lattico a formare pressoché quantitativamente lo ione lattato massimizza le

capacità complessanti della miscela e la rende particolarmente adatta per la solvo-lisciviazione.

Per riassumere, la miscela liquida o il prodotto disidratato/essiccato o in forma fluida (o crema) ottenuto secondo l'invenzione può essere usato nel campo della lisciviazione idrometallurgica e solvo-metallurgica:

- tal quale; oppure
- lo si può purificare (ad esempio per filtrazione) separando la eventuale porzione proteica precipitata come indicato sopra. La eventuale porzione proteica può essere valorizzata prevalentemente come prodotto nutraceutico;
- se si vuole aumentare la concentrazione di acido lattico/lattato si può portare a secco la miscela e la polvere di siero fermentato può essere poi ridisciolta in acqua o alcol, da soli o in miscela fra loro, fino alla concentrazione desiderata.

Le soluzioni/miscele/composizioni ottenute tal quali dal processo dell'invenzione, le forme fluide o le polveri o le soluzioni/miscele/composizioni ricostituite sopra citate si sono dimostrate estremamente efficienti nella dissoluzione selettiva e recupero in condizioni ambienti dei metalli, in particolare del Co dalle matrici di WC del metallo duro, così come metalli di base come ad esempio, ma non limitandosi a, Co, Pb, Ni, Zn, Sn, Al, ed alcuni metalli nobili (come ad esempio Cu, Ag) da matrici costituite da miscele eterogenee multi-metalliche ottenute per triturazione di RAEE, nonché di metalli di base (Fe, Co) e lantanoidi (o "Terre rare", Nd, Dy, Pr) da magneti permanenti come quelli a base di lega $Nd_2Fe_{14}B$.

Mediante il presente trovato è possibile valorizzare gli scarti:

- del settore lattiero-caseario, che attualmente sono prevalentemente considerati prodotti da smaltire, con relativi costi economici ed ambientali;

- del settore produttivo del metallo duro, in cui l'opportuna modulazione della composizione dei materiali compositi rigenerati (qualità e quantità relative delle componenti, WC e Co) risulta un aspetto cruciale per il riutilizzo industriale degli scarti;

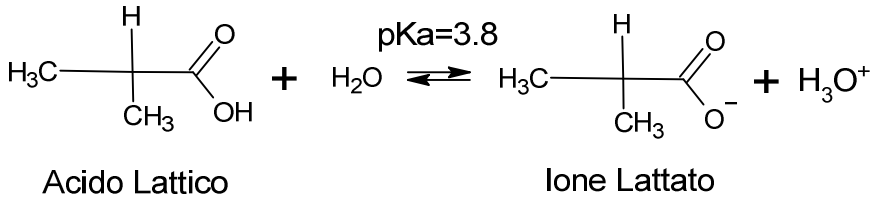
- da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), per una gestione sostenibile dei materiali a fine vita che previene la formazione di rifiuti inquinanti e limita il ricorso all'approvvigionamento di materie prime vergini.

Il metodo o processo dell'invenzione come descritto sopra premette di ottenere composizioni liscivianti con caratteristiche di concentrazione di acido lattico/lattati

controllate in una gamma di pH da 3.8 a 6.5, in particolare miscele/composizioni a base sostanzialmente di soli lattati (pH ≈ 6, Miscela **A**), oppure miscele/composizioni circa 1:1 di acido lattico – lattato (pH ≤ 4, Miscela **B**) attraverso gli stadi fondamentali di:

A) fermentazione lattica dello scarto liquido o fluido dell'industria lattiero casearia, preferibilmente scelto fra siero di latte e scotta, in condizioni anaerobiche in reattore chiuso e dotato di sistema di controllo automatico del pH, a pressione atmosferica, in assenza di luce, in agitazione (ad esempio 120-150rpm), alla temperatura inferiore a 40°C, preferibilmente di 35-39°C, monitorata e controllata in funzione del rapporto $q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$ di processo:

Fase I: controllo del pH a circa 6 con aggiunta di una base come ad esempio NaOH, in modo da garantire ai batteri presenti nello scarto un ambiente di reazione adatto alla loro sopravvivenza fino al termine della conversione dei carboidrati in lattati (Miscela lisciviante A a pH ≈ 6 in cui l'equilibrio:



è completamente spostato verso la presenza dei soli lattati);

ovvero

Fase II: la fermentazione viene fatta proseguire in assenza di controllo del pH con la produzione di miscele acido lattico/lattato circa 1:1 fino all'esaurimento del substrato o al raggiungimento di un pH che inibisca i batteri. In questa fase il pH si abbassa spontaneamente in seguito alla presenza dell'acido lattico prodotto dalla fermentazione e non neutralizzato dall'aggiunta della base (Miscela lisciviante B a pH ≤ 4, rapporto acido lattico:lattato circa 1:1) .

La durata della Fase I è determinante per la conversione efficiente dei carboidrati in acido lattico/lattato. La Fase II è fondamentale per ricondurre spontaneamente la fermentazione, ove desiderato, al pH ≤ 4, riducendo o eliminando i costi di eventuali reagenti acidificanti da additivare a valle della fermentazione. Nello specifico, la Fase I inizia quando ha inizio la fermentazione a pH stabilizzato a circa 6 e termina quando, raggiunto il valore di $4 < q[k] < 5$, si interrompe la somministrazione della base; la Fase II inizia all'atto della sospensione

del controllo del pH a circa 6 e termina quando, a causa della fermentazione lattica, il pH si abbassa tanto da inibire l'azione dei batteri (pH circa 4).

Segue poi (opzionalmente) la rimozione dei potenziali interferenti organici (biomassa e proteine) mediante semplice separazione chimico-fisica (decantazione, separazione) eventualmente coadiuvata dall'aggiunta di solvente riciclabile (etanolo/acetone) attraverso metodologie in sé note.

Le miscele/composizioni ottenute con il processo dell'invenzione possono essere usate nel trattamento di metalli o di materiali contenenti metalli mediante lisciviazione selettiva, scegliendo opportunamente le caratteristiche necessarie, come riassunto nella seguente tabella che è da considerare illustrativa e non limitativa:

MISCELA	Solvente	Ossidante esterno[a]	Specie metalliche lisciviabili
A	H_2O	NO	Ossidi metallici[b]
	Organico[e]		
	H_2O	SI	Metalli di base[c] Metalli nobili[d] Ossidi metallici[b]
	Organico[e]		
B	H_2O	NO	Metalli di base[c] Ossidi metallici[b]
	Organico[e]		Ossidi metallici[b]
	H_2O	SI	Metalli di base[c] Metalli nobili[d] Ossidi metallici[b]
	Organico[e]		

[a] Esempi di ossidanti utilizzati, non limitati a: O_2, H_2O_2, I_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, O_3, ecc. La selezione dell'ossidante incide sulla selettività della lisciviazione;

[b] Ossidi puri o misti di metalli e metalli in forma ossidata (ad es. in composti salini);

[c] Metalli allo stato elementare caratterizzati da E°<0, incluse terre rare, anche costituenti leghe;

[d] Metalli allo stato elementare caratterizzati da E°>0;

[e] Tipicamente, ma non esclusivamente, alcoli, acetone, metiletilchetone, etere ed altri solventi organici in cui l'acido lattico e i Sali di lattato siano solubili.

L'invenzione in oggetto è focalizzata sull'uso della composizione lisciviante dell'invenzione nella lisciviazione selettiva e recupero di metalli spesso critici e/o tossici tra cui Co, Ni, Pb, Zn, contenuti in scarti industriali tra cui RAEE e "metalli duri" utilizzando le soluzioni a base

di acido lattico ottenute come prodotto della fermentazione biologica controllata di residui dell'industria lattiero-casearia.

Più nello specifico:

- **Lisciviazione selettiva del Co da polveri WC-Co di scarto della filiera dei "metalli duri".** Il caso di studio più semplice prevede (per confronto) l'uso di acido lattico commerciale (FU-BP E270, ≥80%) in soluzioni acquose o soluzioni non acquose, vale a dire a base di solventi organici nei quali siano solubili l'acido lattico e i lattati ad esempio metanolo, etanolo, isopropanolo e altri alcoli; acetone ed altri congeneri superiori; alchilacetati; idrocarburi; ecc..) per il trattamento di polvere di metallo duro con composizione WC-Co (ottenuta, ad esempio, come scarto del processo produttivo o da rigenerazione dei rottami di metallo duro a fini del riciclo dei materiali). I risultati sperimentali hanno dimostrato che soluzioni acquose di acido lattico con concentrazione 0.1-1M, pH ≤ 4, sotto agitazione a temperatura ambiente e pressione atmosferica, in opportune condizioni di aerazione, dissolvono selettivamente ed efficientemente (fino a dissoluzione quantitativa) il cobalto contenuto nella polvere in poche ore. Utilizzando la lisciviazione selettiva del Co dalle polveri di cui sopra con il fermentato di siero e scotta a pH ≤ 4 nelle condizioni di lisciviazione (solvente, temperatura, pressione, aerazione, rapporto L/S) già precedentemente applicate impiegando l'acido lattico commerciale, si dimostrano efficienza e tempi di dissoluzione del Co comparabili con quelli ottenuti utilizzando le composizioni liscivianti dell'invenzione, garantendo quindi la piena utilizzabilità di questi scarti lattiero-caseari fermentati per questa applicazione.

Un ulteriore caso di studio prevede la lisciviazione selettiva del Co (quantitativa o parziale in funzione della composizione finale richiesta per la polvere riciclata basata su WC) dalle polveri di metallo duro citate, utilizzando il fermentato di siero e scotta a pH = 6 in soluzione organica (in tal caso il fermentato ottenuto a pH = 6 da siero/scotta era stato essiccato e solubilizzato in solvente organico, ad es. etanolo) in presenza di iodio come agente ossidante riciclabile a temperatura ambiente, sotto agitazione.

La fase di lisciviazione viene poi seguita dalla valorizzazione de: i) la soluzione di lisciviazione attraverso il recupero del complesso $[Co(Lat)_2(H_2O)_2]$ come precursore di Co metallico, ossidi o carbonati di Co da riutilizzare a fini produttivi oppure con applicazione in catalisi e nella nutrizione del bestiame; ii) valorizzazione del WC recuperato a fini produttivi;

- **Lisciviazione selettiva dei metalli di base e nobili da RAEE**. Il caso di studio si focalizza su un materiale multimetallico ottenuto dalla triturazione di piccole apparecchiature elettroniche. I risultati sperimentali hanno dimostrato che soluzioni di acido lattico commerciale a diversi pH, ivi incluso pH 4, al variare della temperatura ed in assenza e presenza di agenti ossidanti esterni (O_2, H_2O_2) sono in grado di lisciviare selettivamente metalli, o gruppi di metalli. L'uso della soluzione di lisciviazione "modello" o "di confronto" ha permesso, in particolare, di ottenere una lisciviazione selettiva dei metalli di base (potenziale di riduzione < 0, con eccezione per il nichel) già a condizioni ambienti, un incremento dell'efficienza verso ferro e nichel all'aumentare della temperatura (riflusso), e una dissoluzione di rame e argento per aggiunta di H_2O_2. L'utilizzo del fermentato di siero come agente lisciviante, ha confermato i buoni risultati ottenuti con le soluzioni modello ed evidenziato un effetto non dannoso dei residui di sostanza organica contenuti nella miscela dell'invenzione sulle fasi di recupero e sui materiali recuperati. Queste fasi di lisciviazione selettiva risultano di fondamentale importanza per il recupero a valle dei metalli preziosi che restano non reagiti.

- **Dissoluzione dei metalli di base e "terre rare" da magneti permanenti**. Il caso di studio si focalizza sulla lisciviazione a basso impatto ambientale di leghe metalliche che costituiscono i magneti permanenti $Nd_2Fe_{14}B$ e/o i relativi ossidi metallici frutto di pretrattamenti termici, mediante la **Miscela B** a pH ≤ 4. L'utilizzo del Siero Fermentato dopo Purificazione (SFP) su magneti permanenti da hard-disk pretrattati termicamente ha portato alla completa dissoluzione del materiale, rendendolo facilmente trattabile per le successive fasi di recupero selettivo dei metalli contenuti.

Sebbene l'uso di acidi organici su matrici metalliche sia noto, essi sono ancora poco utilizzati a scopo industriale e, soprattutto, sfruttano reagenti commerciali puri contribuendo allo sfruttamento delle risorse naturali.

Nelle sue realizzazioni preferite, il processo di fermentazione controllata dell'invenzione permette di arrivare, alla fine della fermentazione, ad una miscela con i requisiti desiderati:

Miscela A: pH = 6, massima concentrazione di lattato ottenuto per conversione pressoché totale dei carboidrati (lattosio);

Miscela B: pH del tampone acido lattico/lattato = 3.8-4.0, alta concentrazione di acido lattico ottenuto per conversione pressoché totale dei carboidrati (lattosio).

Tali risultati non sarebbero raggiungibili in modo soddisfacente e in modo economicamente vantaggioso utilizzando i metodi dell'arte nota che richiedono largo uso di reagenti per il controllo continuo del pH e/o l'addizione di inoculi batterici selezionati.

Il processo di fermentazione così come descritto nella presente invenzione permette:

- l'ottimizzazione delle fasi di trattamento, limitando al minimo i reagenti utilizzati, il numero e la durata delle fasi di processo, condizioni operative blande e soluzioni impiantistiche di basso costo;

- la massima valorizzazione di tutte le componenti contenute nello scarto lattiero caseario (dai lattobacilli, ai nutrienti contenuti negli scarti)

- l'ottenimento di materie prime seconde di valore direttamente impiegabili in un ambito industriale di forte interesse e crescita quale quello del recupero dei metalli critici, creando una filiera di recupero economicamente sostenibile (vedi Figura 1).

Ulteriori vantaggi dell'invenzione:

- Processi fermentativi applicati a siero/scotta poco costosi e senza ricorrere all'uso di reagenti e/o inoculo batterico selezionato al fine di garantire elevate produttività ed efficienze di conversione,
- il grezzo può essere avviato direttamente alla fase di produzione di acido lattico/lattati per l'utilizzo come miscela lisciviante di grado commerciale. Non sono noti casi in cui il fermentato tal quale venga direttamente indirizzato a processi idro- o solvo-metallurgici;
- è facile individuare gli opportuni parametri di controllo che consentono in un unico stadio e senza aggiunta di inoculo esterno, una conversione efficiente ed esclusiva dei carboidrati ad acido lattico e pH finale compatibile con la lisciviazione (3.8-6.5);
- basso impatto ambientale e produzione di miscele di recupero adeguate alla completa valorizzazione degli scarti per i trattamenti del metallo duro e dei RAEE;
- processi idrometallurgici potenzialmente a minor impatto usando reagenti "green" per la lisciviazione, che rappresentano un minor costo di esercizio e producono scarti più facili da inertizzare (acque reflue) e sono ottimizzati in termini logistici, di efficienza e di costi, al punto da costituire una reale alternativa industriale ai metodi in uso.
- Prodotto safe, utilizzabile a mani nude, impiegabile anche come home product per la pulizia dei metalli, soprattutto perché lo si può commercializzare in varie forme

tra cui la formulazione liquida o quella in polvere da ricostituire ad esempio da sciogliere in acqua o altri liquidi; un'altra formulazione, quella in crema, è particolarmente vantaggiosa in quanto la si può spalmare sull'oggetto da pulire, lavandola via con acqua a fine pulizia. La forma in crema è ottenibile come prodotto intermedio dell'essiccazione della forma liquida.

L'invenzione verrà ulteriormente descritta dai seguenti Esempi che sono da considerare illustrativi e non limitativi della portata dell'invenzione.

ESEMPI

ESEMPIO 1 - PROCESSO DI FERMENTAZIONE PER LISCIVIANTE ACIDO (MISCELA B)

Nell'Esempio descritto, la fermentazione anaerobica è stata svolta su 1.8 L di siero di latte ovino, al buio (DF), in modalità "batch" in un reattore chiuso di volume pari a 2L, alla temperatura di 39±1°C, in agitazione costante (120 rpm), alla pressione atmosferica dopo aver condizionato lo spazio testa con azoto per rimuovere l'aria. Il siero di latte è stato caratterizzato ed utilizzato senza pretrattamento né aggiunta di alcun inoculo esterno. La Tabella 1 riepiloga le principali caratteristiche chimico-fisiche del siero di latte di provenienza ovina utilizzato, nonché le caratteristiche del siero fermentato (SF) e del siero fermentato dopo la purificazione (SFP) ai fini dell'ottenimento della **miscela B**.

Tabella 1. Caratterizzazione chimico-fisica del siero ovino utilizzato

Parametro	**Unità di misura**	**SIERO**	**SIERO FERMENTATO (SF)**	**SIERO FERMENTATO PURIFICATO (SFP)**
pH	-	6.6	4.0	n.d.
Carboidrati totali*	g L^{-1}	38.1	3.0	3.0
Acido lattico	g L^{-1}	3.1	38.5	38.5
Proteine Solubili **	g L^{-1}	12.4	8	1.9

* espressi come lattosio

** espresse come bovine serum albumin (BSA)

Il pH è stato mantenuto al valore di 6 con un sistema automatico in grado di dosare una

base forte inorganica (soluzione acquosa di NaOH 5M). Il siero utilizzato è stato scongelato a temperatura ambiente per circa 8 ore. Il parametro $q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$ è stato monitorato effettuando prelievi periodici (ogni due ore per le prime 12 ore di fermentazione e ogni ora per le successive 12 ore) e determinando [HLat+lattati] mediante metodo spettrofotometrico (Borshchevskaya L. N., Gordeeva T. L., Kalinina A.N., Sineokii S.P. 2016. "Spectrophotometric Determination of Lactic Acid" State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms, Pervyi Dorozhnyi proezd 1, Moscow, 117545 Russia) e/o HPLC. Quando $q[k] = [HLat+lattati]_k/[carbo]_k$ ha raggiunto un valore pari a 4.8 è stato interrotto il controllo automatico del pH e atteso il naturale termine della reazione fermentativa, determinato dall'esaurimento dei carboidrati presenti inizialmente e il contemporaneo raggiungimento di un valore di pH ≤ 4 (Tabella 1). L'andamento della concentrazione di carboidrati e acido lattico nel tempo è mostrato in figura 2.

Il siero fermentato (SF) così ottenuto è stato purificato attraverso una prima sedimentazione per 24h alla temperatura di 4°C che ha consentito di allontanare una prima parte costituita essenzialmente da biomassa microbica, successivamente il surnatante è stato miscelato con etanolo in rapporto volumetrico pari a 3:5=EtOH:SF, lasciato in agitazione per 1h e in sedimentazione per 24h. Al termine delle 24h, il surnatante della miscela EtOH:SF è stato centrifugato e ulteriormente trattato sotto vuoto mediante evaporatore rotante per il recupero dell'etanolo.

ESEMPIO 2- PROCESSO DI FERMENTAZIONE PER LISCIVIANTE a pH = 6 (MISCELA A)

Nell'Esempio descritto, la fermentazione anaerobica è stata svolta su 1.8 L di siero ovino, al buio (DF), in modalità "batch" in reattore chiuso di volume pari a 2 L, alla temperatura di 39±1°C, in agitazione costante (120 rpm), alla pressione atmosferica, dopo aver condizionato lo spazio testa con azoto per rimuovere l'aria. Il siero ovino è stato caratterizzato e utilizzato senza pretrattamento né aggiunta di alcun inoculo esterno. In questo caso il siero fermentato è stato trattato in condizioni di pH = 6 controllato fino a completamento della conversione dei carboidrati a lattati (ovvero, il 98% dei carboidrati presenti è stato convertito a lattato) e quindi sottoposto a una prima decantazione/separazione della materia organica insolubile, quindi essiccazione in stufa a 50-60°C (vedi Fig. 3a). Il lavaggio con etanolo del siero fermentato essiccato ha permesso di estrarre i sali lattato dall'intera massa solida alla soluzione, lasciando la sostanza

organica insolubile in etanolo (vedi Fig.3b).

I principali vantaggi di questo approccio sono legati alla possibilità di ottenere, in un unico stadio, una soluzione organica di lattato purificato della concentrazione desiderata.

ESEMPIO 3 - Lisciviazione selettiva dei metalli di base (E°<0) e nobili (Ag, Cu; E°>0) da triturato di RAEE.

Il campione di prova utilizzato in questo Esempio è costituito dalla frazione fine (dimensione media delle particelle: 0.4 mm) di metalli non ferrosi di schede elettroniche (PCB) piccole apparecchiature elettroniche, ad es. cellulari, notebook, ecc., sminuzzati e ridotti in polvere così come fornita da un'azienda che tratta i RAEE, applicando un processo meccanico di triturazione e separazione. Il contenuto di metallo del campione RAEE triturato è stato determinato mediante analisi ICP-AES (spettroscopia di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente; Perkin Elmer Optima DV 7000) dopo il trattamento in un digestore a microonde Mileston Ethos 1 (Serpe et al., 2015). La composizione metallica media del campione è: (%, w/w) Cu 79; Sn 10; Pb 7; Zn 2; Ni 0.5; Ag 0.06; Au 0.01; Altri (Al, Cr, Mn, Fe, Co) 1.43.

Al fine di valutare il comportamento dei diversi metalli in SFP (**Miscela B**, pH ≤ 4, [HLat] = [Lat^-] = 0.25M) al variare delle condizioni, le prove sono state effettuate su 1 g di campione come dettagliato nelle tabelle 2 e 3, rispettivamente per le prove 1 e 2:

Tabella 2. Parametri operativi della prova 1:

Stadio	T	Volume SFP [mL]	Altri reagenti	T [h]	Soluzione finale
1	Ambiente	200	-	8	Sol. 1
2	Riflusso	200	-	24	Sol. 2
3	Riflusso	200	1.5mL H_2O_2	48	Sol. 3
4	Riflusso	50	0.5mL H_2O_2	24	Sol. 4

Tabella 3. Parametri operativi della prova 2

Stadio	T	Volume SFP [mL]	Altri reagenti	T [h]	Soluzione finale
1	Ambiente	200	-	8	Sol. 1
2	Riflusso	200	-	24	Sol. 2
3	Ambiente	200	1.5mL H_2O_2	48	Sol. 3
4	Ambiente	50	0.5mL H_2O_2	24	Sol. 4

In tutte le prove si è utilizzata agitazione magnetica.

I grafici (a) riportati in Figura 4 mostrano i profili di lisciviazione dei metalli, in massa (mg) di metallo disciolto nel tempo determinati mediante analisi ICP-AES. I profili relativi al 2°, 3° e 4° stadio di lisciviazione sono stati costruiti considerando le masse cumulate di ciascun metallo relative alla somma di quanto trovato nelle Soluzioni 1, 2, 3 e 4 della specifica prova. I grafici (b) riportano la ripartizione % del metallo disciolto tra le 4 soluzioni (1, 2, 3 e 4) mentre i grafici in Figura 5 ne riportano la composizione metallica %.

Come si può evincere dai dati, il SFP è in grado di lisciviare significative quantità di Fe, Zn, Pb, Al e Sn già dopo 8h a T_{amb}, con un ulteriore incremento nelle successive 8h alla temperatura di riflusso che migliora in modo deciso l'efficienza di lisciviazione del Ni. La reazione, nelle condizioni indicate, risulta selettiva nei confronti dei metalli citati, cioè quelli a più basso potenziale di riduzione. L'aggiunta di H_2O_2 consente, inoltre, la lisciviazione efficiente anche del Cu e del Ni che presentano potenziale più elevato, arrivando ad ottenere delle frazioni lisciviate fortemente arricchite nelle diverse specie: nelle soluzioni 1-2 si concentrano circa il 75% del Fe, il 60% dello Zn 60%, il 50% del Pb, l'80% dell'Al, il 40% dello Sn e il 40% del Ni; nelle soluzioni 3-4, invece, troviamo oltre il 90% del rame ed un ulteriore 40% di Ni. Ciò dimostra le rilevanti capacità lisciviante della Miscela B e la sua selettività al variare delle condizioni operative. La Tabella 4 riporta un confronto tra le rese di lisciviazione dei diversi metalli trattando 1 g di campione di RAEE con analoghe quantità di soluzione di HLat commerciale e di SFP a pH 4. Come si può evincere dal confronto dei dati, a parte le rese di lisciviazione del Pb che risultano sensibilmente più basse con il SFP rispetto alla miscela modello, le rese di lisciviazione degli altri metalli in SFP risultano paragonabili se non addirittura superiori a quelle ottenute dalla soluzione modello.

Tabella 4 – Rese di lisciviazione dei metalli da 1g di triturato di RAEE con HLat commerciale e SFP (pH = 4, [HLat] = [Lat^-] = 0.25M) per 8 h a T_{amb}.

Metallo	Rese di lisciviazione (%)	
	HLat commerciale	SFP
Fe	86	74
CU	5	7
Zn	38	60
Pb	97	48
Al	53	83

Sn	52	32
Ni	24	44

ESEMPI 4A e 4B - Lisciviazione selettiva del Co da polveri WC-Co di scarto della produzione dei “metalli duri”.

Gli esperimenti oggetto dei presenti Esempi sono stati condotti su una polvere WC-(20%)Co ottenuta come sottoprodotto dei processi di formatura dei pezzi di metallo duro durante le fasi del processo produttivo.

Es. 4A: La lisciviazione è stata condotta su 5.18 g di campione utilizzando un sistema di aerazione a bolle fini della soluzione e un sistema di agitazione meccanica per 4 ore a temperatura ambiente, utilizzando 0.400 L di SFP (**miscela B**, pH ≤ 4) e concentrazione 0.35 M, secondo un rapporto molare acido:Co 1:8. In queste condizioni, la lisciviazione di 4 ore ha prodotto la dissoluzione del 50% di Co sul materiale reale ottenendo una polvere WC-Co riciclata con il 9.6% di Co. Questo risultato evidenzia l'applicabilità diretta della **Miscela lisciviante B** sulle polveri a base di WC-Co per la dissoluzione selettiva del Co e suggerisce di calibrare opportunamente le condizioni di lisciviazione in funzione del tasso di rimozione del Co desiderato: ad es. adottare tempi di lisciviazione più lunghi e/o processi di concentrazione della soluzione nel caso si miri ad ottenere rese di dissoluzione più alte e/o rapporti L/S più favorevoli per scopi industriali.

Es. 4B: L'esperimento di lisciviazione è stato condotto su 32.5 g della polvere di campione descritta sopra, con 0.440 L di una soluzione [Lat^-]=1M ottenuta portando a secco il SF (**Miscela A**, pH = 6) ed estraendo la componente sali di lattato con una opportuna quantità di EtOH. La polvere è stata fatta reagire sotto agitazione magnetica per 24 ore in presenza di I_2 come ossidante in rapporto molare Co:Lat^-:I_2 pari a 1:4:1. La caratterizzazione chimica del lisciviato e del solido residuo ha evidenziato una resa di lisciviazione selettiva del Co pari al 60% (residuo solido recuperato: WC-(8%)Co) che dimostra l’efficacia del processo solvometallurgico di complessazione/ossidazione ottenuto in etanolo a partire dal SF in presenza di iodio. Anche in questo caso, una diversa combinazione di condizioni sperimentali (tempo di lisciviazione, concentrazione, temperatura) possono incidere sulla composizione % delle frazioni ottenute.

ESEMPIO 5. Dissoluzione dei metalli di base e “terre rare” da leghe o ossidi.

Gli esperimenti oggetto del presente Esempio sono stati effettuati su una polvere ottenuta per trattamento termico e triturazione di magneti permanenti $Nd_2Fe_{14}B$ da Hard-disk (Fig. 6A). I magneti in lega NdFeB sono tra i più potenti magneti permanenti commercializzati oggi. La composizione generale della lega è $Nd_2Fe_{14}B$ ma sono spesso presenti altri metalli, tra cui il Dy ed il Ni, in piccola quantità la cui percentuale spesso varia in relazione al tipo di applicazione. Il Ni viene utilizzato come rivestimento per evitare l'ossidazione della lega. Per effettuare le prove, i magneti estratti sono stati sottoposti a parziale smagnetizzazione riscaldandoli a 200°C per un'ora (Fig. 6B). Tale trattamento ha permesso la facile rimozione manuale del rivestimento di nichel dal magnete (Fig. 6C) favorendo, così, l'ossidazione dei componenti della lega in modo da permettere la frantumazione, caratterizzazione e macinazione del pezzo.
La caratterizzazione XRD sui frammenti del magnete trattato termicamente e privato del rivestimento di nichel mostrano che affianco ai picchi tipici della lega neodimio-ferro-boro, $Nd_2Fe_{14}B$, sono presenti picchi che possono essere attribuiti all'ossido di praseodimio III, Pr_2O_3 e all'ossido di neodimio IV, NdO_2.

Aliquote da 15mg ciascuna di questo materiale ridotto in polvere mediante triturazione meccanica sono state trattate a temperatura ambiente e sotto costante agitazione:

- con una soluzione di acido lattico commerciale portata a pH = 4 per aggiunta di NaOH (aq);

- con la Miscela B ($pH \leq 4$) dell'esempio sopra riportato

ottenendo in entrambi i casi la completa dissoluzione di tutto il materiale solido trattato, sia presente in forma di lega metallica sia in forma di ossidi, già nell'arco di 2-3 ore, ottenendo una soluzione giallo chiaro che poi può essere trattata per l'estrazione selettiva dei diversi metalli.

Questi risultati sono di assoluta rilevanza in quanto evidenziano come la miscela dell'invenzione, sicura ed eco-compatibile, sia efficace nel mobilizzare specie a partire da un materiale altamente resistente ed avviare successive fasi di recupero e riciclo selettivo, e rappresenti una valida alternativa ad acidi forti e ossidanti, spesso pericolosi.

Prove su frammenti interi di magnete hanno condotto al medesimo risultato, richiedendo, a parità di massa del campione, tempi di lisciviazione un po' più lunghi (circa raddoppiati).