



RESIDUI MINERARI DI OSSIDI E ARGILLE

Le diverse problematiche legate allo stoccaggio convenzionale dei rifiuti minerari nei bacini di decantazione richiedono un approccio più attento all'ambiente. In questo articolo, vengono presentate possibili applicazioni degli scarti minerari come materiali da costruzione, recupero di precursori chimici e loro conversione in nanomateriali per l'accumulo di energia e il risanamento ambientale.

La crescita delle moderne tecnologie legate alla Green Economy (dall'industria elettronica, all'energetica ed ai trasporti), richiede un enorme uso di risorse minerarie e, allo stesso tempo, induce l'industria estrattiva mineraria a generare alte quantità di RAE (rifiuti da attività estrattiva) che hanno un forte impatto ambientale. Dal 2008, per limitare la dipendenza da materie prime provenienti da Paesi extra-comunitari, l'Unione Europea ha intrapreso un'azione volta all'approvvigionamento sostenibile delle materie prime non destinate alla produzione energetica o agricola (Raw Materials Initiative). Inoltre, viste le limitazioni al trasferimento dei materiali in epoca post-COVID, sta diventando sempre più necessario il riutilizzo di scarti produttivi in un'ottica di economia circolare rigenerativa [1]. L'Italia ha una lunga storia mineraria, con 3015 siti in attività nel periodo compreso tra il 1870 ed il 2018. Di questi, 794 siti riguardano l'estrazione di minerali metalliferi, diffusi soprattutto nelle Alpi, Toscana, Calabria e Sardegna [2]. Nel corso dello sfruttamento estrattivo di questi siti, però, è sempre stata prestata scarsa attenzione alla prevenzione e al contenimento dell'impatto ambientale, sia *in operam* sia *post operam*, con abbandono di ingenti quantitativi di scarti minerari. Questi siti dismessi, sebbene attualmente spesso attenzionati anche per scopi museali, costituiscono quindi delle "bombe ecologiche" a causa di:

1. dispersione nell'ambiente di metalli pesanti, diffusi per via aerea e, soprattutto, per via chimica tramite il circuito delle acque superficiali e sot-

terranee (drenaggio acido), non solo negli impianti operativi ma anche in quelli già dismessi. Infatti, elevati quantitativi di metalli pesanti sono contenuti nei bacini di decantazione dei fanghi di laveria, dove il materiale estratto veniva frantumato, macinato e flottato in acqua o in acidi per la separazione dei metalli [3];

2. possibile rilascio di fanghi contaminati a causa di perdite o crollo delle strutture di contenimento (vedi catastrofe del 19 luglio 1985 in Val di Stava) [4];
3. operazioni scriteriate e illecite che causano squilibri idrogeologici: per es. nelle Miniere di Campiano (GR) gli scarti di lavorazione e ceneri ematitiche Nuova Solmine sono state illegalmente utilizzate per colmare vuoti di miniera. Le acque di miniera sono fuoriuscite nel fiume Merse con un importante afflusso di metalli pesanti.

Questi scarti possiedono però un notevole valore aggiunto, perché spesso contengono elementi chimici che, al tempo dell'estrazione, non erano ricercati o il cui sfruttamento era considerato antieconomico. Tentativi di riutilizzare residui inquinanti dell'industria estrattiva mineraria per la produzione di nanomateriali ad alto valore aggiunto si sono focalizzati nel corso degli anni su:

- produzione di nanomateriali a partire da residui del trattamento fisico o chimico (fango rosso derivante dal processo Bayer) della bauxite (fonte di Al e Fe) mediante trattamenti idrotermali da utilizzare nella sintesi di idrossidi lamellari doppi (anche note come argille anioniche) ed eventualmente zeoliti [5, 6];

- rivalorizzazione del caolino tramite disidratazione e formazione di metacaolino, che è un noto precursore per la sintesi idrotermale delle zeoliti [7, 8];
- riutilizzo dei residui dell'estrazione dei minerali di manganese. Tale approccio è stato utilizzato solo sporadicamente, e solo in alcuni casi specifici (regione amazzonica brasiliana), per la sintesi di nanomateriali, quali ossidi di manganese ottaedrici a struttura lamellare e a tunnel (setacci molecolari ottaedrici) [9, 10].

Finora, anche nei casi elencati, spesso gli studi sono stati limitati alla sola sintesi e caratterizzazione dei materiali ottenuti, ma è sempre più stringente la necessità di valide proposte di sviluppo di alternative sostenibili tese a recupero e riutilizzo degli scarti di estrazione mineraria, utilizzandoli tal quali o dopo minimi trattamenti chimici, così da ridurre l'impatto ambientale, e come materie prime (precursori) per la produzione di nanomateriali. Di seguito sono forniti alcuni esempi di riutilizzo di scarti derivanti da processi di concentrazione e arricchimento (lavaggio, comminuzione, separazione elettrostatica e magnetica, flottazione) di minerali metalliferi e non, messi in opera al fine di separare la componente mineraria di interesse dalla ganga. Circa il 90% dell'estrazione e raffinazione di minerali di manganese alimenta l'industria dell'acciaio e delle leghe metalliche e la grande disponibilità di minerali di manganese del tipo "high-grade" (contenuto di manganese che raggiunge anche l'85%) provenienti dal Sudafrica ha portato all'utilizzo di processi pirometallurgici (al posto di raffinazioni idro-metallurgiche) anche nella produzione di sali di manganese dedicati alle applicazioni più disparate (accumulo elettrochimico, fertilizzanti, additivi alimentari, composti per la raffinazione dell'uranio, etc.) [11]. Negli ultimi decenni però, la crescente domanda di solfato e ossidi di manganese per l'industria delle batterie sta aumentando l'importanza del recupero del manganese da fonti "low-grade" quali noduli di manganese dal fondo degli oceani, fonti secondarie (bromuro di cobalto e manganese utilizzato come catalizzatore nell'industria petrolifera, accumulatori al litio esausti, etc.) e non ultimo gli scarti di estrazione mineraria [12]. Si stima, inoltre, che durante l'estrazione, il trasporto e la concentrazione (macinazione, selezione granu-

lomtrica, separazione per gravità, arricchimento mediante metodo *sink-and-float* in un mezzo liquido ad alta densità quale una sospensione acquosa di ferro-silicio o barite) circa il 30% dei minerali ad alto contenuto di manganese siano trasformati in scarto e scaricati in bacini di decantazione.

Un interessante esempio di rivalorizzazione in tal senso riguarda i residui di estrazione provenienti dalla regione brasiliana del Carajas (Amazzonia) che sono caratterizzati da un contenuto relativamente alto di Mn (fino al 40%) e di specie di ossidi di manganese non stechiometriche/idrate con strutture a tunnel (criptomelano e todorokite), lamellari (birnessite), o intercresciute (nsutite) che vengono intrappolate nella ganga di caolinite durante la separazione *sink-and-float*. Queste proprietà hanno consentito il riutilizzo di tale scarto come *filler per bitumi* al fine di migliorare le caratteristiche di resistenza meccanica e invecchiamento degli asfalti. La bassa densità del residuo, risultata comparabile a quella di riempitivi standard per il bitume, come il carbonato di calcio, e la presenza di specie idrofiliche quali ossidi di manganese, gibbsite, goethite e la stessa caolinite favoriscono l'interazione del filler (tramite gruppi -OH degli ossidi, idrossidi e ossi-idrossidi) con la componente polare del bitume (asfalteni e resine). Di conseguenza, ingenti quantitativi di scarto (fino al 10% in peso) sono stati inglobati nei bitumi senza alcun ulteriore trattamento e senza generare instabilità (agglomerazione o precipitazione) nella miscela. Inoltre, è stato dimostrato che l'aggiunta dello scarto di manganese ha migliorato tutti i parametri meccanici più importanti della miscela bituminosa quali componenti elastica ed inelastica del modulo complesso (viscoelasticità), parametro di ormaimento, temperatura di transizione da comportamento pseudoplastico a fluido [13].

Lo scarto di estrazione di manganese della regione amazzonica brasiliana si presta, inoltre, al recupero selettivo dell'Mn (separazione dal ferro) attraverso fusione alcalina e lisciviazione tesa all'ottenimento del manganato di potassio (K_2MnO_4). La relativa inerzia chimica della caolinite a temperature relativamente basse (300 °C) durante la fusione consente di mantenere basso il quantitativo di AlO_2^- e SiO_4^{4-} nella soluzione di manganato da cui si può precipitare MnO_2 (generalmente non stechiometrico).

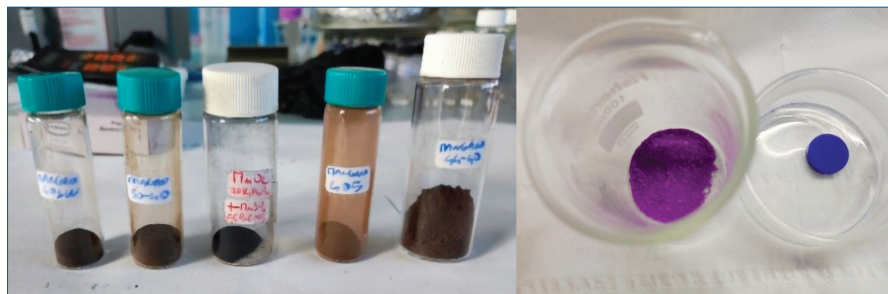
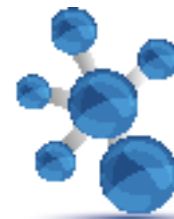


Fig. 1 - Sinistra: differenti ossidi di manganese ottenuti per riduzione del manganato di potassio ottenuto dai residui di estrazione mineraria provenienti dal nord del Brasile. Destra: pigmenti contenenti Mn(III) ricavati da scarto di estrazione minerario della foresta amazzonica: "Manganese violetto" ($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$) e "YInMn blue" ($\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$). Il colore blu brillante (talvolta commercializzato con il nome di "Bluetiful" si ottiene per $x=0,1$)

trico e idrato) sia per disproporzione sia per riduzione con acqua ossigenata, alcoli, zuccheri o sali di manganese (II) [14]. Variando opportunamente le condizioni sperimentali (temperatura, tempo di invecchiamento del precipitato e concentrazione reagenti), il tipo di riducente od il pH finale della disproporzione è possibile ottenere diverse tipologie di ossidi che vanno da un materiale quasi-amorfo ad alto grado di idratazione con struttura del tipo $\delta\text{-MnO}_2$ (tipo "Permanox", ottenuti come sottoprodotti dell'industria della saccarina e un tempo utilizzati come depolarizzanti nelle pile zinco-carbone e alcaline [15]) a composti più cristallini contenenti pirolosite e nsutite (Fig. 1, riquadro a sinistra).

Tali ossidi sono attualmente in fase di studio per un loro potenziale impiego come materiali attivi in dispositivi elettrochimici quali *batterie ricaricabili e supercondensatori*. Il residuo derivante dalla fusione alcalina dello scarto di estrazione di manganese, invece, potrebbe trovare applicazione come adsorbente di inquinanti allo stato gassoso e in soluzione acquosa, additivo di micronutrienti nella formulazione di fertilizzanti e materiale da costruzione grazie al suo contenuto di caolinite, ossidi di ferro e idrossidi di alluminio e minerali di manganese.

Gli ossidi di manganese ottenuti dal recupero del residuo di estrazione minerario possono anche essere utilizzati come intermedi nella sintesi di pigmenti a base di Mn^{3+} (Fig. 1, riquadro di destra) come il "manganese violetto" (pirofosfato di ammonio e manganese) o il YInMn Blue ($\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$). Una possibile applicazione di questi pigmenti è nel settore *agritech*. Il manganese violetto può essere utilizzato come marcatore colorato di *fertilizzanti* e, inoltre, può al contempo liberare micro-(Mn) o ma-

cro-nutrienti (N, P) in formulazioni di fertilizzanti acide (per esempio con 2% di acido citrico). Il secondo pigmento, per via dell'alto valore di riflettanza (prossimo al 100%) nella regione del vicino infrarosso (800-2500 nm), ben si presta come materiale per la realizzazione di elementi costruttivi, inclusi serre di coltivazione in regioni particolarmente aride (per esempio Africa del nord o il Sertão brasiliano), per permettere

una migliore termoregolazione interna [16].

Inoltre, dal trattamento degli scarti di estrazione di manganese è possibile ottenere argille anioniche (Fig. 2) contenenti Mn^{2+} del tipo shigaite ($\text{NaAl}_3(\text{Mn}^{2+})_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{18}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), un idrossido doppio lamellare ancora scarsamente caratterizzato. Il processo specifico, a basso costo, prevede la lisciviazione acida dello scarto al fine di liberare manganese divalente in soluzione acquosa, seguito da co-precipitazione (per aggiunta di solfato di alluminio in ambiente alcalino) [17]. Con una metodologia analoga è stata inoltre recentemente sintetizzata l'argilla anionica piroaurite (contenente ferro e alluminio come ioni trivalenti e magnesio come divalente) partendo dai residui di lavaggio della bau-

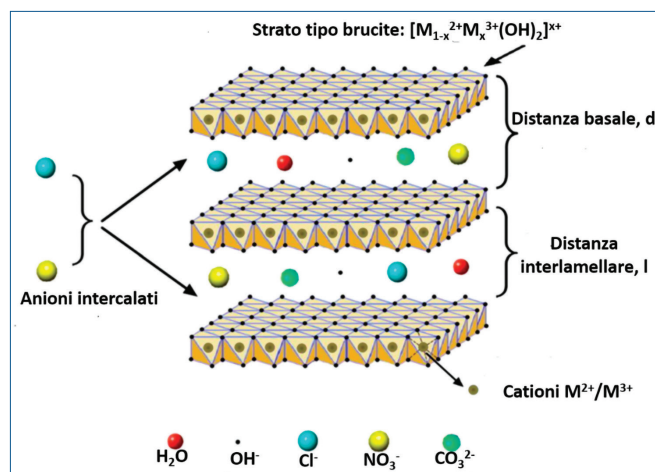


Fig. 2 - Rappresentazione della struttura degli idrossidi doppi lamellari basata sul modello della brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). A causa della loro struttura lamellare (tipo argilla) e delle proprietà di scambio ionico dovute all'inserzione di cationi trivalenti tali composti sono anche chiamati argille anioniche. Nonostante siano di origine prevalentemente sintetica, le argille anioniche si trovano anche in natura e la idrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ è il minerale più diffuso della serie. Immagine adattata da [18]

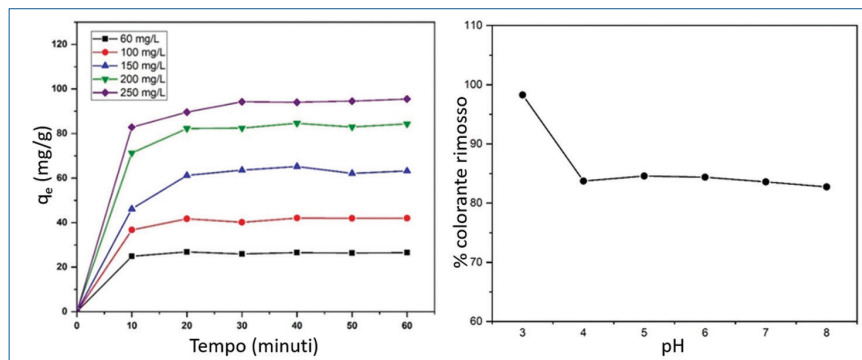


Fig. 3 - Sinistra: effetto del tempo di contatto e della concentrazione iniziale di colorante nell'adsorbimento dell'eritrosina B su piroaurite ottenuta a partire da residui di lavaggio della bauxite. q_e rappresenta la capacità di rimozione del colorante per grammo di adsorbente. Destra: effetto del pH della soluzione sulla percentuale di colorante adsorbito. Immagine adattata da [19]

xite (composizione approssimativa $Fe_2O_3=23,46\%$ e $Al_2O_3=31,26\%$). Il materiale risultante si è rivelato essere una fase singola ad elevata cristallinità con una distanza interlamellare di $8,09 \text{ \AA}$ e una distanza tra i centri metallici (atomi di Mg, Fe o Al) tra ottaedri adiacenti pari a $3,09 \text{ \AA}$.

In virtù delle proprietà di scambio anionico degli idrossidi doppi lamellari derivanti dall'eccesso di carica positivo insito nella struttura brucitica sostituita con ioni trivalenti, tali argille possono trovare impiego come *materiale adsorbente per inquinanti organici in soluzioni acquose*. Pertanto, l'argilla anionica piroaurite ottenuta dagli scarti dell'arricchimento della bauxite è stata studiata in termini di capacità di rimozione del colorante alimentare eritrosina B (composto anionico) da soluzioni acquose (Fig. 3). Tale processo si è dimostrato particolarmente rapido (quantitativi rilevanti di colorante sono stati adsorbiti nei primi venti minuti di contatto) ed efficace (più 80% dell'eritrosina B è stata rimossa per un intervallo di pH tra 4 e 8). La rimozione è risultata essere basata essenzialmente su un meccanismo di adsorbimento superficiale (piuttosto che su di un'intercalazione vera e propria nella struttura lamellare) [19]. Quindi l'area superficiale specifica abbastanza elevata ($81 \text{ m}^2/\text{g}$) e l'alta mesoporosità (con una distribuzione delle dimensioni dei pori centrata a $20,2 \text{ \AA}$) si sono dimostrati fattori cruciali nel favorire l'adsorbimento dell'eritrosina B.

Al fine di ovviare alle limitazioni degli adsorbenti di inquinanti in forma di polvere, specialmente in termini di recupero dello stesso dal mezzo acqua-

so, sono in corso studi sull'impiego, come *adsorbente* di coloranti, di residui di estrazione mineraria di *caolino*. Questo materiale deriva da una roccia composta per circa il 95-98% dal minerale caolinite ed è generalmente destinato all'industria della carta come riempitivo, sotto forma di "pastiglie" o cubi pressati (Fig. 4) e sinterizzati a temperature relativamente basse ($800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$), in modo da non pregiudicarne le caratteristiche di resistenza meccanica a causa delle transizioni allotropiche a carico

dell'ossido di zirconio presente nel residuo. Infatti, l'uso del caolino come riempitivo nell'industria della carta pone requisiti stringenti in termini di lucentezza, purezza e granulometria del minerale.

Durante i trattamenti di purificazione del caolino con metodi fisici e/o chimici si producono quindi ingenti quantitativi di scarto: a) scarto ad alto contenuto di quarzo (pari a circa il 10% della produzione totale) derivante dalla comminazione della roccia e dal setacciamento (dimensioni delle particelle superiori a $44 \text{ }\mu\text{m}$) o comunque dai processi "a secco" di raffinazione della materia prima di partenza; b) residuo (pari a circa il 30% della produzione totale) originato dalla raffinazione umida del caolino. Quest'ultima tipologia di residuo viene generalmente impiegata per la sintesi di differenti tipi di zeoliti (A, P, cabasite) in ambiente alcalino e sotto condizioni idrotermali. Infatti l'alto contenuto di caolinite di tale residuo costituisce una fonte a

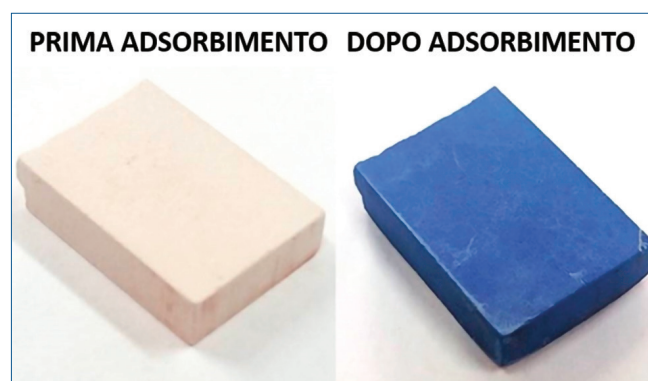
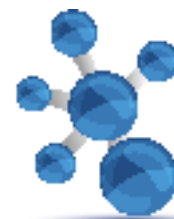


Fig. 4 - Residuo di estrazione mineraria di caolino (Vitória do Jari, Brasile), pressato e sinterizzato a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ prima e dopo l'adsorbimento del colorante blu di metilene



basso costo di allumina e silice, necessarie per la produzione di zeoliti sintetiche, che possono quindi essere impiegate in campo ambientale.

In conclusione, sono state presentate diverse strategie, nel contesto produttivo attuale mondiale, che illustrano la possibilità, per alcune specifiche tipologie di materiali, per il recupero di scarti di estrazione mineraria e il loro riutilizzo, per applicazioni che vanno dal recupero di metalli di importanza strategica (per esempio manganese, cobalto e nichel, necessari per implementare la transizione verso la mobilità elettrica), al miglioramento delle proprietà meccaniche di materiali compositi fino al risanamento ambientale. Tale pratica, ad oggi, è ancora scarsamente diffusa all'interno del territorio dell'Unione Europea e, in particolare, non esistono in Italia alternative allo stoccaggio in discariche e/o bacini di decantazione, sia per siti minerari attivi che per quelli abbandonati (o dismessi).

Attualmente, in Europa il maggiore progetto di recupero di scarti di estrazione mineraria si svolge presso il sito di Chvaletice (Repubblica Ceca), dove la ganga di estrazione della pirite abbandonata in un complesso minerario risalente ai tempi dell'Unione Sovietica contiene circa il 7-8% di manganese sotto forma di minerali carbonatici (rodocrosite e kutnohorite). Tale residuo viene trattato al fine di estrarre solfato di manganese e manganese elettrolitico come precursori di materiali per batterie al litio [20]. In linea di principio, le metodologie descritte in precedenza possono essere applicate anche a materiali provenienti da ex siti di estrazione italiani, come per esempio quelli del distretto della Val Gravaglia (Liguria), o le ex miniere di bauxite di Abruzzo, Puglia e Sardegna, al fine di valorizzare anche in Italia lo scarto dell'industria estrattiva mineraria, per applicazioni diverse dai riempitivi per l'edilizia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Manifesto for a Resource Efficient Europe, European Commission. Retrieved 21 January 2013. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_12_989
- [2] ISPRA report sulle miniere in Italia, <https://www.isprambiente.gov.it/files2020/notizie/miniere.pdf>
- [3] K. Rambabu *et al.*, *Environmental Science*

- and Ecotechnology*, 2020, **2**, 100024.
- [4] I. Giordani *et al.*, Stava 1985 - Una documentazione, Centro di documentazione della "Fondazione Stava 1985", Curcu & Genovese, Trento, 2003, 96 pp.
- [5] C. Belviso *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **270**, 24.
- [6] M.V.P.O. Cunha *et al.*, *Cerâmica*, 2011, **57**, 85.
- [7] R. Menezes *et al.*, *Clay Minerals*, 2011, **52**, 83.
- [8] W.-R. Lim *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, **261**, 124230.
- [9] B.A.M. Figueira *et al.*, *Applied Clay Science*, 2013, **86**, 54.
- [10] B.A.M. Figueira *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **179**, 212.
- [11] A.H. Reidies *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, **16**, 123.
- [12] B. Liu *et al.*, *Minerals Engineering*, 2019, **131**, 286.
- [13] P. Calandra *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **614**, 277.
- [14] E. Narita, *et al.*, *Bulletin of Chemical Society Japan*, 1986, **53**, 525.
- [15] K.J. Euler *et al.*, *Journal of Power Sources*, 1979, **4**, 77.
- [16] L.F. Martins do Amaral *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2016, **28**, 1.
- [17] K.L. Marinho *et al.*, in *Industrial Waste: Characterization, Modification and Applications of Residues*, Herbert Pöllmann (Ed.), De Gruyter, Berlin, Boston, 2021, 541-552.
- [18] G. Arrabito, *et al.*, *Crystals*, 2019, **9**, 361.
- [19] R. Nascimento *et al.*, *Applied Clay Science*, 2022, **222**, 106482.
- [20] <https://www.mn25.ca/post/nr-2021-10>

Oxide and Clay Mining Tailings

Sundry issues brought about by conventional storage of mining waste into tailings dams have been calling for more environmental-friendly solutions for the last few decades. Tailings application as fillers for construction materials, recovery of valuable chemical precursors and their conversion into nanomaterials for energy storage and environmental remediation are dealt with in the present paper.