



**Università  
degli Studi  
di Ferrara**

## **UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI FERRARA**

Corso di Laurea in Chimica

**“Le Batterie Litio-Ione: Riuso e Riciclo”**

Relatore:

Prof. Jusef Hassoun

Laureanda:

Caterina D'Anna

Matricola:

139193

Anno Accademico 2019-2020

# LE BATTERIE LITIO-IONE: RIUSO E RICICLO

## INDICE

Capitolo Primo: INTRODUZIONE.....	1
1.1 Premessa.....	1
1.2 Scopo della Tesi.....	1
1.3 Le Batterie Li-ione.....	1
1.4 Impatto economico, sociale ed ambientale .....	2
Capitolo Secondo: RESPONSABILITÀ FINE VITA NUOVO PRODOTTO.....	2
2.1 La <i>Extended producer responsibility</i> (EPR).....	2
2.2 La direttiva comunitaria 2006/66/EC.....	3
Capitolo Terzo: LA <i>SECOND LIFE</i> DELLE BATTERIE.....	3
3.1 Valutazione dello stato di salute.....	3
3.2 Dal ricondizionamento alle <i>smart grid</i> .....	4
Capitolo Quarto: RICICLO E PROCESSI DI RECUPERO DEI MATERIALI.....	6
4.1 Fasi del processo di riciclo:.....	6
- 4.1.1 Preparazione.....	6
- 4.1.2 Pretrattamento.....	6
- 4.1.3 Processamento.....	7
- 4.1.4 Metallurgia.....	8
4.2 Recupero pirometallurgico.....	8
4.3 Recupero idrometallurgico dei metalli.....	8
4.4 Recupero biologico dei metalli.....	9
RICONOSCIMENTI.....	9
BIBLIOGRAFIA.....	9

# **1. INTRODUZIONE**

## **1.1 Premessa**

Il progetto della batteria litio-ione fu sviluppato in modo sistematico dalla Sony in Giappone solo alla fine del XX secolo per imporsi sul mercato all'inizio degli anni 2000, divenendo indispensabile per alimentare innumerevoli dispositivi elettronici portatili quali telefonini, computer portatili, macchine fotografiche etc [1]. Il vertiginoso aumento della produzione di batterie Li-ione, che trovano sempre più applicazione negli autoveicoli sia elettrici che ibridi e nei sistemi di accumulo stazionari di energia, insieme alle nuove direttive sui rifiuti emanate dai vari stati, rendono il riciclo una necessità per affrontare sia problemi ambientali che economici che assumono un ruolo sempre più strategico e urgente nel mondo produttivo [2].

## **1.2 Scopo della Tesi**

Scopo di questo lavoro è quello di esaminare le problematiche ambientali e socio economiche connesse alla diffusione delle batterie Li-ione nel mercato, e di offrire una panoramica delle strategie atte a minimizzare l'impatto di questi dispositivi attraverso politiche di riuso e riciclo nel rispetto delle normative di settore, cogliendo le opportunità offerte dagli sviluppi tecnico scientifici degli ultimi anni.

## **1.3 Le Batterie Li-ione**

Nella sua configurazione base una cella Li-ione consiste di un catodo (l'elettrodo positivo) e di un anodo (l'elettrodo negativo) in contatto con un opportuno elettrolita contenente ioni  $\text{Li}^+$ . In una tipica cella commerciale il materiale catodico è costituito da  $\text{LiCoO}_2$  (o in generale  $\text{LiMeO}_2$ ) e quello anodico da grafite. L'elettrolita contiene un sale di litio di elevata purezza ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , ecc.) disciolto in un solvente organico aprotico dipolare come una miscela di alchil carbonati (ad esempio etilene carbonato e dimetil carbonato). Gli elettrodi sono separati l'uno dall'altro da un elemento separatore, tipicamente una membrana polimerica microporosa, che consente lo scambio di ioni  $\text{Li}^+$  fra i due elettrodi ma non di elettroni. Durante il processo di carica i due elettrodi sono connessi mediante un circuito esterno ad un generatore di corrente. Gli elettroni sono così forzati a muoversi dal catodo verso l'anodo e contemporaneamente gli ioni  $\text{Li}^+$  si muovono nella stessa direzione ma internamente, attraverso l'elettrolita. In questo modo l'energia elettrica fornita dal generatore viene stoccata nella batteria sotto forma di energia chimica nei materiali anodici e catodici aventi differente potenziale elettrochimico. Il contrario avviene durante il processo di scarica: gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno collegato all'apparecchio di un utilizzatore, e gli ioni  $\text{Li}^+$  si spostano dall'anodo al catodo nell'elettrolita attraverso il separatore [3]

## **1.4 Impatto economico, sociale ed ambientale**

In natura il litio si ritrova esclusivamente sotto forma di catione univalente ( $\text{Li}^+$ ). L'abbondanza media nella crosta terrestre è 17 ppm [4]. Sono noti circa 130 minerali contenenti litio fra cui carbonati, fosfati, silicati e borati. I maggiori giacimenti si trovano in Afghanistan, Argentina, Australia, Canada, Cina, Cile, Congo, Messico, Russia e USA [1].

Occorrono circa 250 tonnellate di minerale grezzo o 750 tonnellate di salamoia ricca di minerale per ottenere una tonnellata di litio [5]. È chiaro che i processi estrattivi possono comportare un notevole impatto a livello ambientale. La produzione di salamoie, ad esempio, avviene tramite perforazione dei deserti salati, il pompaggio di acqua e l'estrazione delle salamoie ricche di minerali in superficie. Alla fine del ciclo di lavorazione di una tonnellata di litio si prevede l'estrazione di 1900 tonnellate di acqua dalle falde acquifere che viene persa per evaporazione. Al contrario, la produzione di una tonnellata di litio da riciclo richiederebbe soltanto 28 tonnellate di batterie esauste, con netti margini di miglioramento al progredire delle tecnologie di recupero.

Inoltre, gran parte delle riserve di cobalto necessario alla produzione degli elettrodi sono concentrate in alcuni paesi, con possibili problemi logistici e economici [6]. Quindi, a spingere fortemente verso politiche efficaci di riciclo non ci sono solo motivazioni di carattere economico e ambientale, ma anche di carattere sociale legate alle problematiche produttive associate [6].

## **2. RESPONSABILITÀ FINE VITA NUOVO PRODOTTO**

### **2.1 La Extended producer responsibility (EPR)**

Uno degli obiettivi chiave dell'approccio dell'[economia circolare](#) è quello di ridurre la dipendenza della società dalle scarse risorse naturali massimizzando l'utilità dei materiali già in uso e minimizzandone il declassamento, ad esempio rigenerando e reimmettendo sul mercato un prodotto invece di distruggerlo per recuperare materie prime. Secondo i principii dell'economia circolare, quindi, il riciclo deve seguire il riuso solo alla fine del ciclo di vita di un prodotto. In questo quadro generale si inseriscono diversi approcci, legislativi e non, con il fine di dare concretezza a tali principi ispiratori. La responsabilità estesa del produttore (o Extended Producer Responsibility, EPR) è stata introdotta per la prima volta come concetto da Thomas Lindhqvist nel 2000 e, in accordo con l'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE), è definita come "un approccio di politica ambientale in cui la responsabilità di un produttore, fisico e / o finanziario, per un determinato prodotto è estesa alla fase post-consumo e quindi al termine del ciclo di vita del prodotto" [7]. I produttori tuttavia non devono necessariamente organizzare direttamente la raccolta e il riciclo, ma sono tenuti a sostenere i costi secondo il concetto del "chi inquina paga". Tale sviluppo ha portato alla nascita di un [approccio collettivo alla raccolta e al riciclo dei rifiuti](#) e sono state istituite

le Organizzazioni di Responsabilità dei Produttori (PRO) per fungere da intermediari tra i punti di raccolta e gli operatori di riciclo [8].

A livello dell'Unione Europea, l'atto legislativo che sancisce la responsabilità dei produttori nella gestione dei rifiuti, secondo il principio della EPR, è la Direttiva quadro sui rifiuti 2008/98/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'Unione. In base all'articolo 4 della Direttiva quadro, inoltre, viene istituito il principio della gerarchia di trattamento dei rifiuti ([The Waste Management Hierarchy](#)). In sintesi, la Commissione Europea ha stabilito che la corretta gestione dei Rifiuti deve rispettare una precisa gerarchia di azioni, che segue un ordine dettato dal livello di priorità e sostenibilità ambientale: prima tra queste nella scala gerarchica è la prevenzione dei rifiuti, mentre lo smaltimento in discarica, concepito come opzione residuale da azzerare nel tempo, si trova in fondo.

## **2.2 La Direttiva Comunitaria 2006/66/EC**

Il fine vita delle batterie prodotte e immesse nel mercato nella UE è regolata dalla direttiva comunitaria 2006/66/EC che mira, in primo luogo, a ridurre al minimo l'impatto negativo di tali dispositivi e dei loro rifiuti nonché ad armonizzare i requisiti relativi al contenuto di metalli pesanti e all'etichettatura di pile e accumulatori (cfr. Preambolo e Art. 1). L'articolo 8 della Direttiva fornisce indicazioni affinché siano predisposti "adeguati sistemi di raccolta" che "consentono agli utilizzatori finali (i cittadini/consumatori) di disfarsi dei rifiuti di pile o accumulatori in punti di raccolta loro accessibili nelle vicinanze, tenuto conto della densità della popolazione", "a costo zero e senza obbligo di acquisto di una nuova batteria o accumulatore" (art. 8.1). All'articolo 10 della Direttiva vengono stabiliti obiettivi minimi di raccolta differenziata. Inoltre, produttori o terzi dovrebbero istituire sistemi che utilizzino le migliori tecniche disponibili (BAT) per provvedere al trattamento e al riciclo di tali prodotti fuori uso (articolo 13.4), mentre i costi di raccolta, il trattamento e il riciclo di tutti i rifiuti dovrebbero essere a carico dei produttori (articolo 16.1). Inoltre sono a carico dei produttori, o dei terzi che agiscono per loro conto (PRO), anche i costi netti delle campagne pubbliche d'informazione sulla raccolta e il riciclo di tutti i rifiuti derivanti da pile e accumulatori.

In Italia la Direttiva viene recepita con il Decreto Legislativo 188 del 20 novembre 2008, "Attuazione della direttiva 2006/66/CE concernente pile, accumulatori e relativi rifiuti e che abroga la direttiva 91/157/CEE", con cui viene anche istituito il Centro di Coordinamento Nazionale Pile e Accumulatori ([CDCNPA](#)) con lo scopo di coordinare le attività dei vari consorzi operanti sul territorio nazionale.

## **3. LA SECOND LIFE DELLE BATTERIE**

### **3.1 Valutazione dello stato di salute delle batterie al litio ione**

Si tratta di una valutazione effettuata su batterie con grandi capacità, quindi essenzialmente alle batterie per autoveicoli. Normalmente in mancanza di problemi specifici le celle vengono ritirate dal

veicolo quando la loro capacità residua è inferiore all' 80% di quella nominale. La tematica della stima dell'invecchiamento delle batterie Li-ione si lega a quella dello studio del suo stato di salute (SOH, dall'inglese State Of Health). Tale studio permette di decidere quando una batteria non è più adatta allo scopo per cui è stata fabbricata e commercializzata ma può ancora assolvere il suo compito in applicazioni di tipo secondario che siano meno esigenti in termini di performance.

L'SOH si può definire come rapporto tra la capacità residua e quella nominale della cella o, in alternativa, come rapporto tra la resistenza misurata e quella iniziale [9]. In generale si determina il rapporto tra il valore attuale di un parametro che caratterizza le prestazioni della batteria, quale capacità, impedenza e resistenza, e il suo valore nominale [9]. L'impedenza  $Z(j\omega^*)$  si ottiene a frequenza variabile, mentre la resistenza  $R$  si può misurare a una determinata frequenza o utilizzando un gradino di corrente. Una definizione alternativa che si può incontrare in letteratura per l'SOH è la seguente [9]:

$$SOH = \frac{R_{eol} - R_i}{R_{eol} - R_0} * 100$$

dove  $R_0$  è la resistenza iniziale,  $R_i$  quella attuale, mentre  $R_{eol}$  è il valore atteso a fine vita (end of life) delle celle. Queste definizioni non sono univoche perché ognuna si riferisce ad un parametro di interesse della batteria, come potenza (resistenza), energia (capacità), e caratteristiche elettrochimiche delle interfasi elettrodiche (impedenza) [9].

Lo stato di salute non è legato esclusivamente al numero di cicli di vita delle batterie e alla tipologia di cicli a cui sono sottoposte, ma anche a possibili abusi sulle celle quali esposizione ad alte temperature o procedure di carica o scarica troppo drastiche.

### **3.2 Dal ricondizionamento alle smart grid**

Il mercato degli autoveicoli elettrici ha conosciuto uno sviluppo impetuoso negli ultimi anni e ha richiesto la produzione e diffusione di batterie Li-ione di grossa capacità. A seconda del produttore e dell'utilizzo, una batteria per veicoli elettrici (EV) può scendere al disotto del 70% della sua capacità nominale e non essere più adatta per alimentare il veicolo elettrico in tempi che vanno dai 5 ai 10 anni. La batteria potrebbe essere rigenerata mediante smontaggio e sostituzione degli elementi danneggiati per ottenere un prodotto ricondizionato, utilizzabile in un gran numero di applicazione "secondarie". In altre parole la batteria EV sarebbe pronta a vivere una seconda vita (second life) in un contesto diverso da quello per cui era stata originariamente progettata, come ad esempio per lo stoccaggio di energia, per l'alimentazione di infrastrutture fisse come lampioni o ascensori etc. Inoltre, il previsto aumento della potenza delle batterie Li-ione potrebbe estendere il loro ambito di

utilizzo secondario alla gestione della rete elettrica (nello specifico le cosiddette “Smart Grid” o reti intelligenti) e l'accumulo di energia per applicazioni domestiche ed industriali. In particolare, le batterie Li-ione sono le prime candidate per l'accumulo di energia derivante da risorse rinnovabili intermittenti, come il solare e l'eolico, con lo scopo di appianare la differenza tra domanda e offerta [10]. Ciò rappresenta un'importante valore aggiuntivo e, insieme ai nuovi sviluppi normativi sul riutilizzo e sul riciclo, ha portato allo sviluppo di un mercato emergente secondario delle batterie Li-ione stimato in \$ 24 miliardi entro il 2030 [11]. Inoltre, la rigenerazione e il riuso delle batterie Li-ione prima della totale dismissione e riciclo per il recupero dei materiali costituisce una tappa fondamentale per la riduzione dei rifiuti a favore dei processi di economia circolare.

Alcune fra le applicazioni ritenute al momento più interessanti per la second life delle batterie Li-ione sono [12]:

- Self-consumption: le batterie trovano nuova applicazione per immagazzinare l'energia elettrica prodotta dai pannelli solari installati sui tetti di edifici per uso civile ed industriale;
- Area regulation: si basa sulla precedente applicazione di self-consumption in cui il sistema, oltre ad immagazzinare energia, agisce da sistema di stabilizzazione della rete;
- Transmission Deferral: questa applicazione fornisce supporto di alimentazione a un trasformatore di rete di quartiere quando la richiesta di energia è superiore alla capacità del trasformatore. In questo scenario, le batterie si caricano durante i periodi in cui la richiesta di energia è bassa e forniscono energia quando necessario.
- Fast EV Charge: nei sistemi per la carica veloce di batterie per EV può essere necessaria, per brevi periodi, una potenza superiore a quella fornita dall'alimentatore. Questo surplus di energia può essere fornito dalle batterie di second life invece di aumentare la potenza dell'alimentatore (con i relativi costi, materiali e inquinamento associati).

Considerando che le batterie EV sono pacchi di moduli, celle, sistemi elettronici e di raffreddamento, ci sono due chiare strategie diverse da seguire quando si tratta della loro preparazione per il riutilizzo [13]. La prima, *Direct Reuse*, prevede il riutilizzo diretto della batteria, dopo una valutazione dello stato di salute e della funzionalità. La seconda strategia, *Battery Repurposing*, prevede lo smantellamento della batteria in moduli per raggrupparli nuovamente formando un nuovo prodotto progettato per applicazioni di second life. Per quanto la seconda strategia offra la possibilità di ottenere un prodotto specificatamente pensato per la nuova applicazione, è molto più dispendiosa sia dal punto di vista economico che ambientale, e quindi poco competitiva rispetto alla prima.

A sua volta il Direct Reuse può essere realizzato attraverso tre strategie [13]:

- All in one, che prevede il riuso di tutte le batterie insieme, a prescindere dal modello.
- Selection, in cui le diverse batterie sono classificate in base a determinate caratteristiche.

- Complete Specialization, che prevede invece l'utilizzo esclusivo di un solo tipo di batteria.

## 4. RICICLO E PROCESSI DI RECUPERO DEI MATERIALI

### 4.1 Fasi del processo di riciclaggio

Il complesso processo di riciclo di una batteria Li-ione si compone di diverse fasi con vari approcci tecnologici, a seconda della complessità costruttiva delle celle (sia a livello di assemblaggio che di chimica) e delle strategie adottate dai diversi impianti al fine di garantire competitività economica. Si può immaginare di applicare alle batterie Li-ione esauste una catena di riciclo generalizzata che consiste di quattro fasi di processo con due processi unitari per ciascuna fase [14]:

1. Preparazione: logistica dei rifiuti e preselezione;
2. Pretrattamento: smontaggio e bonifica;
3. Processamento: liberazione e separazione;
4. Metallurgia: estrazione e recupero.

#### 4.1.1 Preparazione

Logistica dei rifiuti: i sistemi di raccolta per le batterie al litio sono già disponibili o in via di attuazione. Dai centri di raccolta le batterie esaurite vengono manipolate e immagazzinate in sicurezza e poi trasportate direttamente all'impianto di trattamento successivo. [14].

Preselezione: Le batterie esauste non vengono solitamente raccolte tenendo conto delle diverse origini, tipologie e composizioni. Pertanto, esse vengono separate in base alle differenti caratteristiche, utilizzando personale addestrato o sensori in percorsi automatizzati per l'applicazione delle tecnologie di riciclo specializzate.

#### 4.1.2 Pretrattamento

Smontaggio: le batterie devono essere smontate a un livello definito. E' una fase del processo di riciclo che richiede tempo e quindi costosa a causa della complessità delle batterie esaurite. Spesso, le attrezzature tecnologiche coinvolte nei processi successivi come forni o dispositivi di frantumazione sono limitate per quanto riguarda la dimensione o la massa di materiale che possono trattare. Lo smontaggio genera parti metalliche, plastiche e componenti elettronici che possono seguire processi di riciclo indipendenti (riciclo diretto) aumentando l'efficienza del processo complessivo [14]. Inoltre, componenti funzionali o assemblaggi riutilizzabili possono essere destinati ad applicazioni Second Life.

La fase di smontaggio può avvenire a livello manuale, semiautomatico (ibrido) e completamente automatico.

Bonifica: La bonifica nell'ambito del riciclo delle batterie Li-ione impedisce il trasferimento di componenti critici o pericolosi nelle fasi di processo successive ed evita il rilascio di emissioni nocive nell'ambiente. A seconda del particolare processo di riciclo, la bonifica avviene attraverso diversi metodi come il processo di scarica, il trattamento criogenico e / o il trattamento termico [15]. Di conseguenza, la bonifica è anche chiamata disattivazione, passivazione o stabilizzazione.

*La scarica* è un metodo che abbassa il contenuto di energia elettrochimica della batteria. Questo metodo è utilizzato principalmente per i processi di riciclo che utilizzano lo smontaggio e la separazione meccanica. Le celle elettrochimiche possono essere scaricate per immersione in soluzioni saline (principalmente salamoie di NaCl), in polveri di conduttori metallici o grafite-[15]. Quando si utilizzano salamoie, sono possibili anche reazioni collaterali indesiderate che portano alla corrosione dei contatti elettrici o dei componenti dell'alloggiamento, nonché al rilascio di idrogeno o altri gas. Nonostante ciò la scarica in salamoia è attualmente un metodo comune per le batterie a bassa capacità. Invece, la scarica ohmica utilizzando un circuito esterno con resistore è il metodo più comune e pratico per celle di batterie di grandi dimensioni con capacità elevate.

*Il trattamento criogenico* è un metodo che evita le reazioni esotermiche, specialmente durante le fasi successive del processo di riciclo. La ridotta mobilità ionica di batterie esposte a basse temperature (intorno a  $-200^{\circ}\text{C}$ ) rallenta in modo significativo eventuali reazioni indesiderate dopo l'apertura. *Metodi termici* come la *pirolisi* o la *calcinazione*, invece, rimuovono facilmente i componenti elettrolitici infiammabili e abbattano i composti organici. Questi processi termici decompongono parzialmente anche alcuni componenti come il separatore e il legante dei rivestimenti metallici degli elettrodi e vengono eseguiti in forni a induzione sotto vuoto, forni rotativi o altoforni [14].

#### **4.1.3 Processamento**

Lo scopo di questa fase è rompere i legami tra i singoli componenti, cioè i vari materiali, al fine di separarli in frazioni definite.

Liberazione: include il controllo delle dimensioni per influenzare l'adattabilità e l'efficienza delle tecnologie di separazione fisica. Le batterie a bassa capacità vengono frantumate in atmosfera protetta a base di anidride carbonica, azoto, argon o elio, oppure in acqua o soluzioni saline. Quando si utilizza l'acqua è necessario adottare alcune precauzioni a causa di possibili reazioni indesiderate con l'elettrolita (es. formazione di HF). I metodi di liberazione termica e chimica vengono utilizzati per delaminare il materiale di rivestimento dai fogli metallici del collettore di corrente. I metodi termici come la pirolisi o l'arrostimento decompongono il legante, mentre i metodi chimici dissolvono l'alluminio o staccano il materiale catodico dal foglio di alluminio in soluzione [14].

**Separazione:** La selezione meccanica viene effettuata in base alle proprietà elettromagnetiche, elettrostatiche, di densità e granulometriche al fine di separare i principali componenti e materiali liberati. I processi comunemente usati sono la separazione magnetica, la separazione per gravità o con tavoli oscillanti pneumatici, nonché la flottazione. Tuttavia i materiali catodici recuperati con metodi meccanici e fisici sono una miscela multicomponente che necessita di essere raffinata mediante un processo metallurgico al fine di ottenere prodotti ad elevata purezza. In ogni caso la combinazione delle fasi di separazione è estremamente specifica per il materiale e il processo considerati [14].

#### **4.1.4 Metallurgia**

I processi di raffinazione metallurgica vengono classificati come processi idro- e pirometallurgici.

#### **4.2 Processo pirometallurgico**

Il processo pirometallurgico è caratterizzato dall'utilizzo di alte temperature, generalmente comprese fra 800 °C e 1250 °C ed è quindi idoneo al recupero dei materiali metallici, ma non di grafite, carbone o materiale plastico. La fusione dei metalli produce una lega di rame, cobalto, nichel e ferro che viene venduta come materia prima seconda, come la lega d'acciaio. I singoli metalli sono successivamente recuperati per lisciviazione. La scoria invece include litio, alluminio, silicio, calcio, manganese ma il riciclo di alluminio o litio dalle scorie non è né economico, né ad alta efficienza energetica. Pertanto in generale le scorie sono attualmente utilizzate come materiale di riempimento, ad esempio nella costruzione di strade o nel calcestruzzo, oppure vengono depositate in discariche. Le tecnologie pirometallurgiche mostrano una flessibilità relativamente bassa e sono caratterizzati da basse capacità, elevato consumo di energia e limitata efficienza di riciclo. Un vantaggio di questa tecnologia è tuttavia la sua robustezza in quanto richiede un modesto pretrattamento e condizionamento del materiale da riciclare poiché molti potenziali pericoli sono minimizzati dalla fusione [2].

#### **4.3 Processo idrometallurgico**

Il processo idrometallurgico prevede il recupero dei metalli presenti nelle batterie Li-ione mediante il processo chimico di lisciviazione con acidi o basi. L'operazione è normalmente eseguita con acido solforico, cloridrico o nitrico, a temperature moderate.

Per ottenere un tasso di lisciviazione ottimale bisogna considerare diverse condizioni, quali: concentrazione dell'acido di lisciviazione, tempo, temperatura della soluzione, rapporto solido-liquido e aggiunta di un agente riducente. Molti studi hanno suggerito che l'efficienza di lisciviazione migliora mediante l'aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> che agisce da agente riducente, per esempio per convertire i sali di Co (III) insolubili a quelli di Co (II) solubili [16, 17].

Pertanto ad oggi la combinazione più comune riportata per i trattamenti idrometallurgici è  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . Una volta lisciviati, i metalli possono essere recuperati attraverso una serie di reazioni di precipitazione controllate manipolando il pH della soluzione. Il cobalto viene solitamente recuperato come solfato, ossalato, idrossido o carbonato, invece il litio può essere estratto attraverso una reazione di precipitazione formando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Sebbene questa operazione di lisciviazione abbia un basso consumo energetico, possono essere necessarie operazioni aggiuntive per trattare i gas tossici e le acque reflue prodotte.

#### **4.4 Recupero biologico dei metalli**

La *biolisciviazione*, in cui batteri o funghi vengono sfruttati per recuperare metalli preziosi, è stata già utilizzata con successo nell'industria mineraria. Questa è una tecnologia emergente per il recupero dei metalli dalle batterie Li-ione e ed è potenzialmente complementare ai processi idrometallurgici e pirometallurgici attualmente utilizzati per l'estrazione dei metalli [17]. La biometallurgia si divide in due aree principali: la biolisciviazione ed il bioassorbimento. La biolisciviazione è stata applicata con successo nel recupero di metalli da solfuri metallici mediante reazioni assistite da microrganismi. L'estrazione di metalli come Co, Mo, Ni, Pb e Zn da minerali solfurei mediante biolisciviazione è quindi tecnicamente possibile. Tuttavia, solo rame ed oro sono ad oggi prodotti industrialmente in questo modo in proporzioni significative. Il bioassorbimento, invece, è un processo in cui possono essere utilizzati sia organismi viventi sia disattivati (sotto forma di biomassa): si tratta infatti di un'interazione passiva chimico-fisica tra i gruppi carichi esposti sulla superficie dei microrganismi e gli ioni in soluzione. Numerosi microrganismi, compresi alghe, batteri, lieviti e funghi sono stati utilizzati in questi processi biologici come ad esempio *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Aspergillus niger* [18]. I processi biologici, e specialmente quelli basati sul bioassorbimento, offrono una serie di vantaggi rispetto ai metodi convenzionali quali bassi costi di gestione, minimizzazione del volume di sostanze chimiche e/o di fanghi biologici da manipolare ed alta efficienza nella decontaminazione degli effluenti [19].

#### **RICONOSCIMENTI**

Questo elaborato si inquadra nell'ambito di un progetto di collaborazione tra il dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università degli studi di Ferrara e l'associazione Motus-E.

#### **BIBLIOGRAFIA**

[1] P. Christmann, E. Gloaguen, J.-F. Labbé, J. Melleton, P. Piantone, Chapter 1 - Global Lithium Resources and Sustainability Issues, in: A. Chagnes, J. Światowska (Eds.) *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 1-40.

- [2] M.R. Mancini, S. Frangini, Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo, in, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, Report RdS/PAR2014/184, 2015.
- [3]: A. Chagnes, Chapter 2 - Fundamentals in Electrochemistry and Hydrometallurgy, in: A. Chagnes, J. Światowska (Eds.) *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 41-80.
- [4] B.G. Survey, *World mineral production 2008-2012 centenary edition*, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, United Kingdom, 2014.
- [5] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy*, 150 (2014) 192-208.
- [6] R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nature Energy*, 3 (2018) 267-278.
- [7] OECD, *Extended Producer Responsibility: A Guidance Manual for Governments*, OECD Publishing, 2001.
- [8] N. Kunz, K. Mayers, L.N.V. Wassenhove, Stakeholder Views on Extended Producer Responsibility and the Circular Economy, *California Management Review*, 60 (2018) 45 - 70.
- [9] M. Pasquali, F. Vellucci, Second Life, approfondimento sullo studio dei criteri di ritiro delle celle, in, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, Report RdS/PAR2016/164, 2017.
- [10] D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Science & Engineering*, 3 (2015) 385-418.
- [11] Linklaters, *Powering the future Commercial opportunities and legal developments across the EV batteries lifecycle*, in, 2019.
- [12] L.C. Casals, B. Amante García, C. Canal, Second life batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis, *Journal of Environmental Management*, 232 (2019) 354-363.
- [13] L.C. Casals, B.A. García, Assessing Electric Vehicles Battery Second Life Remanufacture and Management, *Journal of Green Engineering*, 6 (2016) 77-98.
- [14] D. Werner, U.A. Peuker, T. Mütze, Recycling Chain for Spent Lithium-Ion Batteries, *Metals*, 10 (2020) 316.
- [15] H. Pinegar, Y.R. Smith, Recycling of End-of-Life Lithium-Ion Batteries, Part II: Laboratory-Scale Research Developments in Mechanical, Thermal, and Leaching Treatments, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6 (2020) 142-160.
- [16] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy*, 150 (2014) 192-208.
- [17] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature*, 575 (2019) 75-86
- [18] S. Zhao, W. He, G. Li, Recycling Technology and Principle of Spent Lithium-Ion Battery, in: L. An (Ed.) *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Processing Methods and Environmental Impacts*, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 1-26.
- [19] D. De Angelis, Rapporto sugli aspetti ambientali rilevanti dei nuovi processi di tipo idrometallurgico per il recupero di materiali da batterie al litio a fine vita, in, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Report RdS/PAR2013/198, 2014.