## POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

## Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

# Sviluppo di un processo idrometallurgico green per il recycling di catodi LFP delle batterie litio-ione



#### **Relatrice** Professoressa Silvia Fiore

**Co-relatrice** Professoressa Carlotta Francia

> **Candidato** Ottavio Montauti S275492

## A.A. 2021/2022

## Indice

Abstract	3
Indice delle figure	4
Indice delle tabelle	7
Introduzione	9
1. Processi di riciclo delle batterie litio-ione	.12
1.1. Motivazione della scelta dei catodi delle batterie LFP	.12
1.2. Fasi iniziali del processo di riciclo	.15
1.3. Processi per il riciclo dei catodi LFP	.17
1.3.1. Pirometallurgia	.18
1.3.2. Idrometallurgia	.20
1.3.3. Bio-leaching	.21
1.3.4. Direct recycling	.23
1.4. Processi di riciclo degli altri elementi delle batterie litio-ione	.24
1.4.1. Riciclo degli anodi in grafite	.24
1.4.2. Riciclo dell'elettrolita	.25
1.5. Confronto tra i possibili processi di riciclo e motivazione della scelta dell'idrometallurgia.	.26
2. Il processo idrometallurgico	.29
2.1. Leaching	.29
2.2. Recupero e precipitazione	.34
2.3. Conversione a materiali attivi	.37
2.4. Definizione di processo sostenibile	.42
2.5. Approccio bibliografico	.43
3. Materiali e metodi	.51
3.1 Strumentazione	.51
3.2.1 Processo	.51
3.2.2 Caratterizzazioni	.56
3.2 Processo sviluppato	.57
3.1.1 Pretrattamento	.58
3.1.2 Leaching	.60
3.1.3 Precipitazione	.61
4. Risultati e discussione	.64
4.1 Ottimizzazione del pretrattamento	.64
4.2 Ottimizzazione del leaching	.76
4.3 Fase di precipitazione	.88
4.3.1 Precipitazione con NaOH	.88
4.3.2 Precipitazione del litio	.97
Conclusioni	104
Riferimenti bibliografici	106

#### Abstract

Il continuo aumento nella produzione di auto elettriche e, di conseguenza, di batterie, rende sempre più necessario lo sviluppo di un processo di riciclo che sia il più efficiente possibile. Non solo, per poter avere un vero e proprio processo green, è necessario cercare di ottimizzare il più possibile le condizioni del riciclo stesso, in modo da ridurre il più possibile l'impatto ambientale. Ad esempio, lavorando per tempi brevi ed a temperature il più possibile vicine a quella ambientale; oppure utilizzando il minor numero di agenti chimici e che essi siano il meno dannosi possibile per l'ambiente.

L'obiettivo di questa tesi è stato, appunto, quello di sviluppare un processo di riciclo per i catodi delle batterie LFP (LiFePO<sub>4</sub>), mettendolo a confronto con un processo standard, cercando di ridurre l'impatto ambientale il più possibile.

Nello specifico esso si è strutturato il quattro fasi: pretrattamento, leaching, precipitazione con NaOH e precipitazione del litio. La fase di pretrattamento è stata necessaria per la separazione del materiale attivo (LiFePO<sub>4</sub>) dal collettore di corrente in alluminio e per la produzione della polvere da trattare negli step successivi. La fase di leaching è stata quella maggiormente studiata e che ha permesso il reale confronto tra il processo sviluppato e quello standard. Come processo standard è stato scelto, dalla letteratura, quello con l'acido solforico, mentre come alternativa green è stato utilizzato l'acido citrico. Nel primo caso l'obiettivo era quello di solubilizzare tutti gli elementi catodici (litio, ferro e fosforo), mentre nel secondo caso è stato attaccato solamente il litio, cercando di mantenere ferro e fosforo nel residuo, sottoforma di FePO<sub>4</sub>.

Rispetto al processo standard, sono state utilizzate delle condizioni migliori dal punto di vista della concentrazione dell'acido, della temperatura, del tempo di processo e del rapporto solido-liquido, anche se, per contro, è stato utilizzato un agente (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 6%) in più come ossidante.

Nelle due fasi di precipitazione, invece, sono state utilizzate le stesse condizioni; nella prima è stato impiegato l'NaOH con una concentrazione 10M per la precipitazione delle impurezze e, solo nel caso del processo di riferimento, dei composti di interesse (fosfato di ferro e vivianite). L'obiettivo della seconda fase, invece, è stato quello di recuperare il litio, sottoforma di fosfato (semplicemente scaldando la soluzione a 95°C) e di carbonato (aggiungendo del carbonato di sodio al 30%).

## Indice delle figure

Figura 1 - Ciclo-vita di una "Sustainable Battery"
Figura 2 - Calcolo della domanda cumulativa di Co in Mt per i tre scenari fino al 2050, con un tasso
di recupero teorico del 50 e 90%
Figura 3 - A sinistra, calcolo della domanda cumulativa di Fe in Gt fino al 2050 per i tre scenari, con
un tasso di recupero medio del 50 e 90%
Figura 4 - A destra, calcolo della domanda cumulativa di P in Gt fino al 2050 per i tre scenari, con un
tasso di recupero teorico del 50 e 90%
Figura 5 - Calcolo della domanda cumulativa di Li in Mt fino al 2050 per i tre scenari con un tasso di
recupero teorico del 50 e 90%
Figura 6 - A sinistra, processo generale di riciclo delle batterie agli ioni di litio a fine vita
Figura 7 - A destra, esempio più in dettaglio di un processo di riciclo
Figura 8 - Esempi di diversi materiali utilizzati come catodi, anodi ed elettroliti nelle batterie al litio
15
Figura 9 - Flow chart dei processi industriali maggiormente utilizzati per il riciclo delle batterie agli
ioni di litio
Figura 10 - Overview sui processi di riciclo piro e idrometallurgici
Figure 11 - Uno schema dei tre principali approcci al bioleaching. (a) Bioleaching in una fase. (b) in
due fasi e (c) "senza mezzo"
Figura 12 - Diagramma schematico del riciclo diretto delle batterie aglio ioni di litio
Figure 12 - Schema del processo idrometallurgico 29
Figure 14 - Grafico sulle concentrazioni degli acidi utilizzati negli esempi della tabella sul leaching
32
Figura 15 - Grafico sulle concentrazioni degli agenti ausiliari utilizzati negli esempi della tabella sul
leaching 32
Figura 16 - Grafico sui rapporti solido/liquido utilizzati negli esempi della tabella sul leaching 33
Figure 17 - Grafico sulle temperature utilizzate negli esempi della tabella sul leaching 33
Figure 18 - Grafico sui tempi di processo utilizzati negli esempi della tabella sul leaching
Figure 10 - Grafico sulla percentuale di litio ottenuta negli esempi della tabella sul leaching 34
Figura 20 - Grafico sulle temperature utilizzate negli esempi della tabella sul processo di
precipitazione del litio
Figura 21 - Grafico sui tempi utilizzati negli esempi della tabella sul processo di precipitazione del
litio
Figura 22 - Grafico sulle temperature utilizzate negli esempi della tabella sul processo di conversione
a materiali attivi
Figura 23 - Grafico sui tempi utilizzati negli esempi della tabella sul processo di conversione a
materili attivi
Figura 24 - Classificazione degli articoli trovati in base all'anno di nubblicazione 43
Figura 25 - Nº di articoli in base alla loro tipologia
Figura 26 – Classificazione articoli secondo la tipologia in base all'anno di pubblicazione 44
Figure 27 – N° di articoli in base al Sustainable developments $44$
Figura 28 – Classificazione degli articoli secondo il Sustainable developments in base all'anno di
nublicazione
Figure 20 Classificazione degli articoli utilizzati per i processi di riciclo in base all'anno di
nubblicazione (45
Figura 30 - Classificazione degli articoli utilizzati in base alla fase del processo idrometallurgico 46
Figura 31 – Classificazione degli articoli utilizzati ner le tre fasi del processo metallurgico in basa
all'anno di pubblicazione

Figura 32 - Classificazione dei paper in base alla tipologia di trattamento chimico utilizzata nella Figura 33 – Classificazione in base alla tipologia di acido utilizzato per il processo di leaching.....47 Figura 35 - Classificazione in base all'utilizzo o meno di un agente ossidante nella fase di leaching Figura 36 - Classificazione in base al composto utilizzato per la precipitazione di ferro e fosforo ...49 Figura 38 - Classificazione in base alla tipologia di processo utilizzata per la conversione a materiali Figura 45 - Piastra magnetica riscaldante con annessa termocoppia......54 Figura 55 - Schema del processo di leaching e precipitazione che sfrutta l'acido solforico......60 Figura 56 - Schema del processo di leaching e precipitazione che sfrutta l'acido citrico......60 Figura 57 - Foto della fase di leaching. Il campione è immarso in un becker con acqua distillata per Figura 58 - Esempi di precipitazione: a sinistra nel processo dell'acido citrico; a destra in quello con Figura 62 – Confronto tra la % persa di materiale dopo il trattamento in umido rispetto al rapporto Figura 63 - Confronto tra la % di ferro nel collettore di corrente rispetto al rapporto solido-liquido69 Figura 64 - Confronto tra la % di fosforo nel collettore di corrente rispetto al rapporto solido-liquido Figura 65 - Confronto tra la % di alluminio nel materiale attivo rispetto al rapporto solido-liquido 70 Figura 66 - Confronto tra la % persa di materiale dopo il trattamento in umido rispetto alla concentrazione dell'NaOH......71 Figura 67 - Confronto tra la % di ferro nel collettore di corrente rispetto alla concentrazione Figura 68 - Confronto tra la % di fosforo nel collettore di corrente rispetto alla concentrazione dell'NaOH......71 Figura 69 - Confronto tra la % di alluminio nel materiale attivo rispetto alla concentrazione dell'NaOH......72 Figura 70 - Confronto tra la % persa di materiale dopo il trattamento in umido rispetto alla percentuale 

Figura 71 - Confronto tra la % di ferro nel collettore di corrente rispetto alla percentuale di ultrasuoni utilizzata
Figura 72 - Confronto tra la % di fosforo nel collettore di corrente rispetto alla % di ultrasuoni utilizzata
Figura 73 - Confronto tra la % di alluminio nel materiale attivo rispetto alla % di ultrasuoni utilizzata
Figura 74 - Polvere di partenza dono il pretrattamento 77
Figure 75 - Residuo post leaching con H2SO4
Figura 76 - Confronto tra le efficienze di leaching ottenute in presenza di acido citrico a differenti
concentrazioni in presenza/assenza di perossido di idrogeno.
Figura 77 - Diffrattogramma del campione prima del trattamento termico a 700°C per 3 ore
Figura 78 - Diffrattogramma del campione dono il trattamento termico a 700°C per 3 ore 87
Figura 79 - Residuo nost leaching con acido citrico, prima (a sinistra) e dono (a destra) del trettamento.
termico a 700°C per 3h
Figura 80 - Precipitati a pH=? del processo con l'acido solforico, prima (foto a sinistra) e dopo (a
destra) il trattamento termico
Figura 81 - Difrattogramma del precipitato a pH=2 del processo con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Figura 82 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=2 dopo trattamento termico a 700°C per
3 ore
Figura 83 - Precipitato a pH=5.6 del processo con l'acido solforico
Figura 84 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=5.6
Figura 85 - Precipitato a pH=12 del processo con l'acido solforico
Figura 86 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=12
Figura 87 - Precipitato del processo con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH=5,6 dopo il trattamento termico
Figura 88 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=5,6 dopo trattamento termico a 700°C
per 3h
Figura 89 - Precipitato a pH=12 del processo con l'acido citrico
Figura 90 - Diffrattogramma del precipitato a pH=12 del processo con acido citrico
Figura 91 - Diffrattogramma del precipitato dopo il riscaldamento a 95°C
Figura 92 - Precipitati a 95°C dei processi con l'acido solforico (a sinistra) e con l'acido citrico (a
destra)
Figura 93 - Precipitati a 95°C dopo l'aggiunta di Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> nei processi con gli acidi solforico (a sinistra)
e citrico (a destra)
Figura 94 - Diffrattogramma del composto ottenuto dopo l'aggiunta di Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> a 95°C99
Figura 95 - Precipitato ottenuto dal processo non ancora ottimizzato

### Indice delle tabelle

Tabella 1 - Scenari considerati per il 2050 con diverse tipologie di batterie	12
Tabella 2 - Vantaggi e svantaggi del processo pirometallurgico	26
Tabella 3 - Vantaggi e Svantaggi del processo idrometallurgico	26
Tabella 4 - vantaggi e svantaggi del processo di riciclo diretto	27
Tabella 5 - Parametri di processo del leaching	31
Tabella 6 - Parametri del processo meccanochimico	31
Tabella 7 - Mediana dei valori dei parametri importanti di processo	34
Tabella 8 - Parametri di processo di recupero e precipitazione	35
Tabella 9 - Estrapolazione dei risultati derivanti dai grafici sul processo di precipitazione	36
Tabella 10 - Parametri del processo di conversione a materiali attivi tramite processo tradizion	nale
(solo calcinazione)	37
Tabella 11 - Parametri del processo di conversione a materiali attivi tramite autoclave	più
calcinazione	38
Tabella 12 - Parametri del processo di conversione a materiali attivi tramite microonde	più
calcinazione	
Tabella 13 - Estrapolazione dei risultati derivanti dai grafici sul processo di conversione a mater	riali
attivi	42
Tabella 14 - Classificazione iniziale dei campioni in base ai parametri variati	59
Tabella 15 - Medie e deviazioni standard delle analisi con l'XRF dei vari campioni dopo	o il
pretrattamento con ultrasuoni	65
Tabella 16 - Medie e deviazioni standard delle analisi con l'XRF dei vari campioni dop	o il
pretrattamento senza ultrasuoni	66
Tabella 17 - Bilanci di massa post trattamento in umido e macinazione + setacciatura	67
Tabella 18 - Bilanci di massa totali dopo il pretrattamento	67
Tabella 19 - Confronto tra i campioni per valutare i parametri ottimali	68
Tabella 20 - Ripetizioni svolte del processo con le condizioni del campione D1, con rispettive me	edie
e deviazioni standard	74
Tabella 21 - Risultati dell'analisi all'ICP-MS per la polvere di partenza dopo il pretrattamento	77
Tabella 22 - Risultati dell'analisi all'XRF per la polvere di partenza dopo il pretrattamento	77
Tabella 23 - Risultati derivanti dall'analisi ICP-MS sul primo campione trattato con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78
Tabella 24 - Elaborazione dei dati dell'ICP-MS per l'ottenimento dell'efficienza del leaching	con
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sul primo campione testato	78
Tabella 25 - Risultati derivanti dall'analisi XRF sul primo campione trattato con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78
Tabella 26 - Elaborazione dei dati dell'XRF per l'ottenimento dell'efficienza del leaching con H2	SO <sub>4</sub>
sul primo campione trattato	79
Tabella 27 - Campioni relativi alle ripetizioni del processo di leaching con acido solforico, con	n le
rispettive condizioni e masse	79
Tabella 28 – Risultati delle ripetizioni del leaching con acido solforico relativi all'XRF	79
Tabella 29 - Risultati delle ripetizioni del leaching con acido solforico relativi all'ICP-OES	80
Tabella 30 - Media, mediana e miglior risultato del processo di leaching con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per litio, fer	ro e
fosforo calcolate con i risultati dell'ICP-OES	80
Tabella 31 - Media, mediana e miglior risultato del processo di leaching con H2SO4 per litio, fer	ro e
fosforo calcolate con i risultati dell'XRF	81
Tabella 32 - Risultati del leaching con l'acido citrico, utilizzando le condizioni iniziali	81
Tabella 33 - Risultati delle ripetizioni svolte con acido citrico 1M	81
Tabella 34 - Media, mediana e miglior riultato del processo con acido citrico 1M	82

Tabella 35 - Risultati del leaching con l'acido citrico dopo aver introdotto l'agente ossidante H2O2
Tabella 36 - Risultati del leaching con acido citrico 0,5M
Tabella 37 - Risultati del leaching con acido citrico 0.25M    83
Tabella 38 - Campioni relativi alle ripetizioni del processo di leaching con acido solforico, con le rispettive condizioni e masse
Tabella 39 - Ripetizioni delle condizioni con acido citrico 0,25M e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 6%
Tabella 40 - Media, mediana e miglior risultato delle varie condizioni di leaching per la valutazione della quantità recuperata di ferro e fosforo
Tabella 41 - Risultati derivanti dall'analisi ICP-MS sul campione trattato con acido citrico
Tabella 42 - Elaborazione dei dati dell'ICP-MS per l'ottenimento dell'efficienza del leaching con acido citrico
Tabella 43 - Efficienze di leaching e di recupero di ferro e fosforo nel processo con l'acido citrico 86
Tabella 44 - Calcolo della purezza dell'FePO4 in base ai risultati ottenuti con XRF
Tabella 45 - Calcolo della purezza dell'FePO4 in base ai risultati ottenuti con ICP-OES         88
Tabella 46 - Prime prove senza piaccametro sul processo di precipitazione
Tabella 47 - Risultati dell'analisi all'XRF di ferro e fosforo per i precipitati del processo con H2SO4
Tabella 48 - Bilanci di massa di ferro e fosforo su diversi campioni nel processo con H2SO492
Tabella 49 - Media, mediana e miglior risultato dell'efficienza di recupero (a pH=2) di ferro e fosforo
nel processo con H2SO493
Tabella 50 - Calcolo della purezza dei fosfati di ferro in base ai risultati ottenuti con XRF95
Tabella 51 - Risultati ottenuti con XRF per i precipitati ottenuti con diverse condizioni di leaching
e/o di precipitazione nel processo con acido citrico
Tabella 52 - Bilanci di massa dei precipitati secondo diverse condizioni di leaching con acido citrico
Tabella 53 - Analisi all'ICP-OES dei campioni ottenuti dal processo con l'acido solforico100
Tabella 54 - Masse di Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dei campioni ottenuti100
Tabella 55 - Elaborazione dei dati dell'analisi ICP-OES100
Tabella 56 - Confronto tra le analisi XRF per i primi campioni ripsetto agli ultimi con il processo
ottimizzato101
Tabella 57 - Analisi ICP-OES sui campioni ottenuti nel processo con l'acido citrico102
Tabella 58 - Masse dei campioni Li3PO4 e Li2CO3102
Tabella 59 - Elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi ICP-OES    102
Tabella 60 - Medie, mediane e migliori risultati del recupero del litio per i due processi103
Tabella 61 - Calcolo delle purezze dei precipitati ottenuti    103

#### Introduzione

La costante minaccia dei cambiamenti climatici, e delle loro conseguenze, ha portato ad una sempre più necessaria transizione verso delle soluzioni più sostenibili dal punto di vista ambientale.

Uno dei settori che sta modificando in modo sostanziale la sua natura negli ultimi anni è sicuramente quello automotive, grazie all'introduzione sul mercato delle auto elettriche, arrivando nel 2016 a superare i due milioni di unità.[1 – Speirs et al., 2018] In più, secondo l'International Energy Agency questo numero continuerà a crescere, arrivando a 125 milioni entro il 2030 [15 – Yadav et al., 2020] e si prevede che nel 2040 500 milioni di veicoli elettrici saranno in circolazione, tutti probabilmente alimentati da batterie agli ioni di litio (LIB).[12 – Sarkar et al., 2021] Questi numeri, ovviamente, non tengono conto di tutte le altre possibili applicazioni elettroniche di questo tipo di batterie.

La scelta delle batterie agli ioni di litio deriva principalmente dalla leggerezza del litio stesso e dalla sua elevata negatività del suo potenziale dell'elettrodo. In più, la maggior parte dei prodotti chimici delle batterie al litio funzionano a temperatura ambiente e, poiché non necessitano di preriscaldamento, sono sempre disponibili per l'uso, caratteristica molto importante per le applicazioni ad uso discontinuo, come le autovetture. Queste caratteristiche favorevoli, insieme all'elevata densità di potenza e alla lunga durata del ciclo, spiegano perché le batterie al litio sono l'attuale tecnologia preferita per le auto elettriche.

La crescita continua della richiesta di batterie al litio pone, però, un problema fondamentale, ovvero, il loro smaltimento, visto, soprattutto, che la loro vita media varia tra 5 e 12 anni e che, storicamente, solo piccole quantità sono state riciclate. Infatti, il Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente ha stimato tassi di riciclo del litio a fine vita inferiori all'1% nel 2011. Tuttavia, più recentemente stiamo assistendo ad un suo aumento a causa della crescente dimensione di mercato delle batterie, che ha portato a una nuova regolamentazione sul loro smaltimento. In Europa, gli Stati membri sono stati obbligati a raccogliere il 25% delle batterie fuori uso entro il 2012 e il 45% entro il 2016, anche se, questa legislazione, non imponeva loro il riciclo.[1 – Speirs et al., 2018] Dato che si stima una quantità di batterie a fine vita di circa 28,6 mila tonnellate nel 2020 e di 1,36 milioni di tonnellate nel 2025[5 – Ma et al., 2018], è chiaro che sia necessario introdurre un sistema di raccolta e riciclo per evitare altri milioni di rifiuti.

Sebbene esistano molti vantaggi economici e ambientali derivanti dal riciclo, esso è ancora agli inizi a causa di molti impedimenti, tra cui lacune scientifiche e tecnologiche, barriere economiche, problemi di raccolta, logistica e smistamento e lacune normative. Ad esempio, le grandi fluttuazioni del prezzo delle materie prime e il loro costo costantemente in diminuzione, ne riducono l'incentivo. Inoltre, la raccolta inefficiente, le infrastrutture di raccolta insufficienti, i costi elevati per il trasporto e i problemi di sicurezza durante lo stoccaggio e la spedizione rappresentano ulteriori barriere a questo scopo.**[21 – Bai et al., 2020]** Inoltre, a causa dell'elevata complessità e delle lunghe catene di processo, il riciclo di materiali specifici non offre necessariamente un vantaggio ecologico rispetto alla loro produzione primaria.**[1 – Speirs et al., 2018]** Risulta, quindi, di fondamentale importanza riuscire a trovare una soluzione, poiché i benefici sarebbero molti e da diversi punti di vista.

Senza un trattamento adeguato, infatti, lo smaltimento diretto delle batterie al litio a fine vita comporterebbe problemi ambientali e di sicurezza come il rilascio di metalli pesanti tossici (come Co, Mn, Ni ecc.) nel suolo o nelle acque sotterranee e la produzione di gas nocivi come HF.[15 – Yadav et al., 2020] Inoltre, la produzione di batterie richiede quantità significative di energia, provocando, di conseguenza, l'emissione di

CO<sub>2</sub>. Ad esempio, secondo un rapporto del WEF, le emissioni di CO<sub>2</sub> generate nel 2030 arriveranno circa a 182 Mt.[**11 – Titirici et al., 2021**]

Invece, i materiali riciclati possono fungere da materie prime per la produzione di nuove batterie, offrendo una soluzione per superare i problemi della catena di approvvigionamento legati alla dipendenza da risorse limitate e alla distribuzione irregolare delle riserve, migliorando la sicurezza energetica riducendo le importazioni e abbassando la dipendenza da fonti estere. [21 - Bai et al., 2020] Quest'ultimo aspetto, in particolare, risulta essere particolarmente critico, soprattutto per quanto riguarda la situazione dell'Unione Europea. Da un lato, infatti, la maggior parte delle risorse mondiali si trovano nel cosiddetto "triangolo del litio", ovvero in Cile, Bolivia e Argentina che detengono oltre il 75% della fornitura mondiale (zone, oltretutto, di povertà estrema, dove i governi locali hanno preso accordi con compagnie straniere, senza ottenere nessun risultato positivo).[11 - Titirici et al., 2021] Dall'altro lato, l'Asia, rappresentata da Cina (con il 66%), Giappone e Corea del Sud, fornisce circa l'86% dei materiali e dei componenti lavorati per le batterie al litio a livello globale, mentre L'UE (con solo lo 0,2% di produzione) è completamente dipendente in questo mercato, esponendosi ad incertezze nella fornitura e a potenziali costi elevati. [8 – Bobba et al., European Commission, 2020] In più, i materiali recuperati potrebbero essere una risorsa stabile e a basso costo, se venissero sviluppate tecnologie di riciclo convenienti, che potrebbero stabilizzare il prezzo dei materiali, riducendo il costo delle batterie e, di conseguenza, dei veicoli elettrici. Una recente ricerca prevede che questo mercato crescerà da 12,2 miliardi di dollari nel 2025 a 18,1 miliardi entro il 2030, con un tasso di crescita annuale dell'8,2%.[21 – Bai et al., 2020] Perciò, come accennato in precedenza, riuscire ad introdurre un sistema di riciclo efficiente potrebbe portare a diversi benefici a partire da quello ambientale, fino a quello economico-politico e sociale.

Nello specifico, in questa tesi abbiamo deciso di focalizzarci sui processi di riciclo dei catodi delle batterie LFP (Litio-Ferro-Fosfato). Da un lato, perché questo tipo di batteria rappresenta il futuro, non solo dal punto di vista delle prestazioni, ma anche per quanto riguarda i materiali utilizzati. Infatti, elementi come il ferro e il fosforo non fanno parte dei Critical Raw Materials, al contrario, ad esempio, del cobalto che è presente in molte altre tipologie di batterie al litio (NMC o LCO, ad esempio). Dall'altro lato, ci focalizziamo sui catodi, principalmente poiché il loro valore economico risulta essere maggiore rispetto agli altri componenti della cella e perché il litio è entrato nel 2020 nella lista dei CRM.

L'obiettivo più importante, però, non riguarda solamente la creazione di un sistema di riciclo che permetta di avere un'economia il più circolare possibile, ma rendere il processo stesso, nel suo complesso, il più sostenibile possibile. Questo tipo di approccio è tipico della cosiddetta Green Chemistry, la quale può essere definita come "la progettazione, lo sviluppo e l'implementazione di processi o prodotti chimici per ridurre o eliminare composti pericolosi per la salute umana e l'ambiente". Purtroppo, uno dei problemi centrali che complicano la discussione e la valutazione dei miglioramenti in questo campo è l'assenza di criteri e di giudizio uniformi. Analogamente alla scala industriale, i dati sui volumi reali di rifiuti pericolosi e sul reale impatto ambientale delle tecniche analitiche ampiamente utilizzate rimangono scarsamente disponibili. Inoltre, ogni tecnica analitica può essere considerata "verde" in un aspetto, ma in contraddizione con i principi della chimica verde in altri. in ogni caso, la Green Chemistry si basa su 12 principi fondamentali: prevenire gli sprechi, progettare materiali chimici e prodotti più sicuri, progettare metodi di sintesi chimica meno pericolosi, utilizzare materie prime rinnovabili, utilizzare catalizzatori invece di reagenti stechiometrici, evitare derivatizzazioni chimiche, massimizzare l'economia atomica, utilizzare solventi e condizioni di reazione più sicuri, migliorare l'efficienza energetica, progettare agenti e prodotti chimici che si degradino dopo l'uso, fare analisi in tempo reale per prevenire l'inquinamento e minimizzare potenziali incidenti.[6 - Sagandykova et al., 2021] Questi principi, connessi insieme alle 5 R (Ridurre, Riutilizzare, Raccogliere, Riciclare e Recuperare)[7 - Mohan et al., 2021],

rappresentano le basi fondamentali per il futuro della nostra economia, che permetteranno di renderla il più circolare e sostenibile possibile.

Nello specifico, questa ricerca, svolta presso il laboratorio di Circular Economy del DIATI e di Elettrochimica del DISAT del Politecnico di Torino, si prefigge di studiare attentamente i metodi di riciclo dei catodi delle batterie al litio LFP (litio, ferro, fosfato). Si soffermerà, in particolare, sui metodi idrometallurgici sviluppati fino ad ora, per svilupparne uno che sia il più sostenibile possibile e soddisfi almeno 3 punti della sopracitata Green Chemistry.

#### 1. Processi di riciclo delle batterie litio-ione



Figura 1 - Ciclo-vita di una "Sustainable Battery" - [11 - Titirici et al., 2021]

#### 1.1. Motivazione della scelta dei catodi delle batterie LFP

I concetti espressi nell'introduzione sono alla base del principio di Sustainable Battery, ovvero cercare di rendere l'intero ciclo vita di una batteria, dall'estrazione delle materie prime al suo smaltimento, il più sostenibile possibile in tutti i suoi passaggi. In questa tesi ci si concentrerà principalmente sul fine vita delle batterie e, in particolare, sui processi di riciclo.

Dall'inizio della commercializzazione delle batterie al litio, l'ossido LixCoO<sub>2</sub> è stata la scelta principale come materiale per elettrodi positivi, utilizzato, ad esempio, nelle batterie NMC (nickel, manganese, cobalto). Purtroppo, l'alto costo del cobalto insieme ai problemi di sicurezza ha innescato lo sviluppo e l'uso di altre soluzioni.**[10 – Piatek et al., 2021]** Non solo, secondo uno studio, prendendo in considerazione 3 diversi scenari (ipotizzando nel 2050 una produzione di LFP bassa, medio o alta, come si vede dalla tabella 1), la domanda cumulativa di Co per i tre scenari fino al 2050 (figura 2), senza riciclo, è in tutti e tre gli scenari studiati superiore alle riserve di Co conosciute. Nel caso dello scenario LFP basso, la domanda supera di oltre 2,5 volte le riserve note e rappresenta circa il 70% delle risorse conosciute. Il riciclo riduce la domanda primaria di Co, ma solo nello scenario LFP elevato la domanda è inferiore alle riserve note.

Tinologia di hatteria		Percentuale nel 2050	
ripologia ui batteria	Low LFP (%)	Medium LFP (%)	High LFP (%)
LFP	25	50	75
LMO	10	10	10
NMC	32	20	7,5
NCA	33	20	7,5

Tabella 1 - Scenari considerati per il 2050 con diverse tipologie di batterie - [2 - Weil et al., 2018]



Figura 2 - Calcolo della domanda cumulativa di Co in Mt per i tre scenari fino al 2050, con un tasso di recupero teorico del 50 e 90% - [2 - Weil et al., 2018]

Dall'altra parte, la domanda cumulativa di ferro per i tre scenari fino al 2050, mostrata nella figura 3 a sinistra, riporta che tra gli scenari, non ci sono quasi differenze degne di nota nella domanda, che è piuttosto bassa rispetto ai valori di riserva. Senza riciclo, la domanda più alta è inferiore allo 0,2% delle riserve di Fe conosciute fino al 2050 (scenario LFP elevato), in tutti gli altri casi leggermente inferiore. Nel migliore dei casi (scenario LFP basso, riciclo del 90%), la domanda primaria è inferiore allo 0,06% delle riserve di Fe e inferiore allo 0,02% delle risorse di Fe. Nella figura 4 a destra, invece, viene mostrata la domanda di fosforo cumulativa fino al 2050, mostrando che per i tre scenari, anche in questo caso, non ci sono differenze degne di nota nella domanda, che è in ogni caso piuttosto bassa rispetto ai valori di riserva. Senza riciclo, la domanda più alta è inferiore allo 0,08% delle riserve di P note (scenario LFP elevato), in tutti gli altri casi leggermente inferiore allo 0,08% delle riserve di P note (scenario LFP elevato), in tutti gli altri casi leggermente inferiore allo 0,08% delle riserve di P note (scenario LFP elevato), in tutti gli altri casi leggermente inferiore allo 0,02% delle riserve di P note (scenario LFP elevato), in tutti gli altri casi leggermente inferiore. Nel migliore dei casi (scenario LFP basso, riciclo del 90%), la domanda primaria è inferiore allo 0,02% delle riserve di P note (scenario LFP elevato), in tutti gli altri casi leggermente inferiore. Nel migliore dei casi (scenario LFP basso, riciclo del 90%), la domanda primaria è inferiore allo 0,02% delle riserve di P e circa lo 0,003% delle sue risorse.[1 – Speirs et all, 2018]



Figura 3 - A sinistra, calcolo della domanda cumulativa di Fe in Gt fino al 2050 per i tre scenari, con un tasso di recupero medio del 50 e 90% - [2 - Weil et al., 2018]

## Figura 4 - A destra, calcolo della domanda cumulativa di P in Gt fino al 2050 per i tre scenari, con un tasso di recupero teorico del 50 e 90% - [2 - Weil et al., 2018]

Facendo, inoltre, un confronto dell'LCA di LFP e NMC ha indicato che le due batterie hanno mostrato impatti ambientali diversi in fasi diverse. Le batterie LFP sono più ecologiche nella fase di produzione, mentre le batterie NMC sono più ecologiche in quelle di applicazione e trasporto. In ogni caso, durante tutto il ciclo di vita, le batterie LFP sembrano essere generalmente più rispettose dell'ambiente. [24 – Xia et al., 2022] Allo stesso tempo, è importante sottolineare la situazione globale del litio, essendo sotto certi aspetti critica. Innanzitutto, il continuo aumento della produzione industriale delle batterie al litio ha incluso di recente il litio metallico tra i CRM (Critical Raw Materials) secondo l'elenco dell'UE pubblicato nel 2020. Per il percorso richiesto verso la sicurezza e la sostenibilità dell'approvvigionamento, si stima che l'UE avrà bisogno di 18 volte in più di litio entro il 2030.[10 - Piatek et al., 2021] Tuttavia, il calcolo delle riserve di litio è problematico poiché la distribuzione e la quantità effettiva sono sconosciute (come il caso della Bolivia, che non ha ancora produzione o riserve registrate). Riprendendo lo studio citato qualche riga sopra, data la rapida crescita della produzione di batterie al litio, gli studi hanno dimostrato, come si vede dalla figura 5, che senza riciclo la domanda di litio, in tutti e tre i casi, fino al 2050 sarà superiore alle relative riserve conosciute. Al contrario, con il riciclo, la domanda di litio primario potrà essere coperta (scenario LFP alto, tasso di recupero del 90%) o inferiore (scenario LFP medio, tasso di recupero del 90%) o anche notevolmente inferiore (scenario LFP basso, tasso di recupero del 90%).[2 – Weil et al., 2018]



Figura 5 - Calcolo della domanda cumulativa di Li in Mt fino al 2050 per i tre scenari con un tasso di recupero teorico del 50 e 90% - [2 - Weil et al., 2018]

Per tutti questi motivi sopra elencati è di fondamentale importanza concentrarsi sullo sviluppo di un processo che permetta di riciclare i catodi delle batterie LFP, poiché questo tipo di batterie potrebbero rappresentare il futuro delle batterie e, di conseguenza, di molti settori dell'economia mondiale.



#### 1.2. Fasi iniziali del processo di riciclo

Figura 6 - A sinistra, processo generale di riciclo delle batterie agli ioni di litio a fine vita - [10 - Piatek et al., 2021] Figura 7 - A destra, esempio più in dettaglio di un processo di riciclo - [10 - Piatek et al., 2021]



Figura 8 - Esempi di diversi materiali utilizzati come catodi, anodi ed elettroliti nelle batterie al litio [14 - Raj et al., 2022]

Generalmente, una batteria al litio è composta da un catodo, un anodo e un separatore, che sono immersi nell'elettrolita liquido e sigillati in una custodia di acciaio inossidabile, alluminio o di plastica. L'anodo contiene polvere di grafite come materiale attivo, che viene miscelato con un legante, tipicamente PVDF, e rivestito su un collettore di corrente in lamina di Cu. D'altra parte, il catodo può comprendere diversi tipi di materiali attivi, inclusi ossidi metallici di litio o fosfuri, come LiCoO<sub>2</sub> (LCO) [97 – Okubo et al, 2007], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) [98 – Luo et al., 2020], LiNixCoyMnzO<sub>2</sub> (LNCM) [99 – Yang et al., 2015], LiNixCoyAlzO<sub>2</sub> (LNCA) [100 – Xia et al., 2020] e LiFePO<sub>4</sub> (LFP) [101 – Kretschmer et al., 2015], che sono rivestiti su un collettore di corrente di Al con nerofumo come agente conduttivo e PVDF come legante.[29 – Ghahreman et al., 2021]

Sulla base dei molteplici componenti, sono necessari dei pretrattamenti iniziali per massimizzare il recupero di materiali preziosi, ridurre la portata del materiale sottoposto al processo a valle, garantire lo smaltimento sicuro dei componenti pericolosi e garantire la manipolazione sicura delle batterie a fine vita. Quest'ultimo aspetto è particolarmente importante perché potrebbe aiutare a ridurre i rischi per la sicurezza (rischi di incendio elevati) e di conseguenza diminuire i costi di trasporto, che potrebbero rappresentare il 40%-50% del costo complessivo.[4 – Larouche et al., 2020]

Le batterie vengono scaricate prima dello smontaggio manuale principalmente per garantire la sicurezza del personale ed eliminare il rischio di scosse elettriche. Inoltre, le scintille possono provocare l'accensione di composti organici volatili durante il processo di frantumazione e quindi provocare incendi. Lo scarico può essere eseguito con diversi metodi. Diverse aziende utilizzano il pretrattamento termico, bagni a base di acqua salata (NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o lo scarico controllato tramite circuiti esterni. In alcuni casi, le batterie vengono scaricate con metodi criogenici utilizzando azoto liquido o in atmosfere sottovuoto.[17 – Neumann et al., 2022]

Successivamente vi sono le fasi di smantellamento e separazione, che sono generalmente classificati in due tipi: manuale, che riduce al minimo gli effetti delle impurità sui materiali ottenuti **[3 – Fan et al., 2020]**, e meccanico, che comprende la frantumazione, la setacciatura, la separazione magnetica, la frantumazione fine e la classificazione.**[41 – Zheng et al., 2016]** A livello industriale, il pretrattamento meccanico è preferibile allo smontaggio manuale, soprattutto quando è necessario smontare grandi pacchi per veicoli elettrici in moduli più piccoli o celle singole.

Date le loro diverse proprietà fisiche, la lamina di alluminio, quella in rame, l'acciaio, il separatore, il catodo e l'anodo sono facili da separare mediante frantumazione e schermatura, ottenute mediante separazione per gravità e flottazione.[101 – Yang et al., 2018] I materiali della stessa dimensione delle particelle e dei diversi componenti, separati mediante setacciatura e vagliatura, possono essere selezionati in modo efficace mediante metodi di separazione per gravità basati sulle differenze di densità. Le parti a bassa densità sono composte principalmente da separatori, plastica e foglio di alluminio. Il catodo e l'anodo possono essere separati attraverso un processo di flottazione basato su differenze di bagnabilità. In particolare, la grafite è idrofoba e i materiali catodici sono idrofili.[3 – Fan et al., 2020]

A causa della bassa temperatura di evaporazione della maggior parte dei componenti elettrolitici (inferiore a 280°C), il loro recupero rimane una sfida chiave nel pretrattamento meccanico. Sono stati testati diversi approcci. Il più comune è il pretrattamento termico sotto i 300°C per far evaporare l'elettrolita. Questo metodo è stato applicato nell'industria, ma risulta avere ancora delle basse efficienze di recupero.[103 – Li et al., 2016] Per aumentare l'efficienza, sono stati sperimentati altri metodi, come il trattamento ad alta tensione o l'uso di  $CO_2$  supercritica.[104 – Liu et al., 2016] In più, poiché il carbonio rimanente dai diversi componenti interferirebbe con il recupero del litio, la rimozione è obbligatoria. Il carbonio conduttivo utilizzato e il nero di acetilene si decompongono al di sopra di 600 °C.[105 – Li et al., 2009]

La separazione dei materiali catodici dalla lamina di alluminio e la rimozione del legante organico sono step importanti nel processo di pretrattamento.[3 – Fan et al., 2020] Solitamente questi componenti sono attaccati tramite leganti forti come il PVDF e la carbossimetilcellulosa, i quali possono essere eliminati mediante dissoluzione in solvente, trattamento termico, ultrasuoni [106 - He et al., 2015], dissoluzione in soluzioni alcaline [107 - Chen et al., 2011] e metodi meccanici.[14 – Raj et al., 2022] Al giorno d'oggi, la ricerca si concentra principalmente sulla separazione tramite un processo di dissoluzione semplice ed efficiente. L'Nmetilpirrolidone (NMP) è il materiale più comunemente utilizzato per questo processo, il quale sfrutta il meccanismo de "il simile scioglie il simile". Molti ricercatori hanno utilizzato altri solventi organici come N,N dimetilacetammide (DMAC), [108 - Lee ert al., 2002] N,N-dimetilformammide (DMF), [109 - Chen et al., 2015] dimetilsolfossido (DMSO)[110 – Navaka et al., 2016] e liquido ionico[111 – Granata et al., 2012]. Tuttavia, questi solventi sono altamente tossici e ne limitano l'applicazione industriale. Uno studio recente ha evidenziato l'uso di un solvente verde bioderivato chiamato Cirene per recuperare materiali catodici attivi, fogli di alluminio, legante PVDF da scarti catodici, sottolineando l'importanza dell'uso di solventi verdi per sostituire il solventi comuni [112 – Li et al., 2013]. In generale, è stato dimostrato che la dissoluzione del legante può essere suddivisa in tre fasi: (1) infiltrazione del solvente nell'elettrodo, (2) raggiungimento del PVDF e dissoluzione e (3) distacco dei materiali attivi [113 – Zou et al., 2017]. Il trattamento di pirolisi sfrutta, invece, le alte temperature per la decomposizione del legante. Essa, però, può portare al rilascio di sostanze tossiche, come l'esempio del PVDF (che si decompone a circa 350°C), che porta alla formazione di composti come l'acido fluoridrico, causando la corrosione delle apparecchiature e introducendo spese extra per il trattamento del gas in uscita. I ricercatori hanno proposto l'uso dell'ossido di calcio come mezzo di reazione per abbassare la temperatura di decomposizione e per catturare l'acido fluoridrico [114 – Higuchi et al., 2016]. Un processo alternativo è quello ad ultrasuoni, che sfrutta l'esplosione di piccole bolle, che, producendo una forza d'urto, aiutano a rimuovere i materiali catodici dal foglio di alluminio. In questa tecnica, le batterie vengono frantumate e setacciate in dimensioni più piccole, quindi vengono sottoposte al lavaggio ad ultrasuoni. Questo processo completo viene proseguito a temperatura ambiente in un breve periodo di tempo e richiede quindi bassi consumi energetici, senza inquinamenti ambientali evidenti e con livelli più elevati di sicurezza operativa.[20 – Jena et al., 2021]

Dopo le varie fasi di pretrattamento, vi sono quelle che agiscono sui singoli componenti della cella, come il catodo. Esse comprendono il riciclo diretto, l'idrometallurgia (nella quale si ha la dissoluzione degli elementi tramite composti chimici e la loro precipitazione) e la pirometallurgia (che sfrutta le elevate temperature per la decomposizione e separazione dei componenti). **[22 – Moazzam et al., 2021]** 



#### 1.3. Processi per il riciclo dei catodi LFP

Figura 9 - Flow chart dei processi industriali maggiormente utilizzati per il riciclo delle batterie agli ioni di litio - [3 - Fan et al., 2020]

#### 1.3.1. Pirometallurgia

La pirometallurgia è un insieme generalmente noto di processi ad alta temperatura per l'estrazione di metalli da minerali e risorse secondarie, ovvero calcinazione, tostatura, riduzione degli ossidi o fusione, che provocano modifiche delle proprietà chimiche e fisiche e delle forme del materiale lavorato. Ad esempio, per quanto riguarda la tostatura, esse può essere divisa in tostatura a riduzione e la tostatura al sale. La prima si riferisce alla separazione e al recupero dei metalli mediante la conversione di composti metallici ad alta valenza in sostanze a bassa valenza sottovuoto o atmosfera inerte e negli ultimi anni ha ricevuto ampia attenzione.[115 – Nan et al., 2005] I materiali degli elettrodi delle batterie, ad esempio, possono essere convertiti in ossidi metallici, metalli puri e sali solubili di Li. Per ridurre la temperatura di calcinazione e aumentare il tasso di recupero, sono stati introdotti dei co-solventi salini.[116 – Zhang et al., 2016] La tostatura con sali, compresa la tostatura con solfato, la tostatura con clorurazione e la tostatura in soda, è stata ampiamente utilizzata nella pirometallurgia dei minerali fossili. Il principio principale è convertire l'ossido di metallo in un sale solubile in acqua arrostendo l'ossido di metallo sotto l'azione di un flusso d'aria.[3 – Fan et al., 2020]

Nel processo, le celle della batteria vengono alimentate in un forno a tino, nel quale le celle della batteria sono trattate termicamente in diverse zone di temperatura, vale a dire, 1) preriscaldamento, 2) pirolisi della plastica e 3) zona di fusione e riduzione. Nella zona di preriscaldamento (o zona fredda) del forno, le batterie a fine vita vengono riscaldate ad una temperatura inferiore a 300 °C per rilasciare i vapori dell'elettrolita senza esplosioni. Nella zona di pirolisi della plastica, in materiali polimerici presenti nelle batterie vengono completamente degradati. Per questo, la temperatura viene aumentata e mantenuta a ~700 °C. Essendo questo processo di tipo esotermico, il consumo di energia nelle fasi successive può essere notevolmente ridotto. Nell'ultima zona, i materiali vengono fusi e formano una lega con Cu, Co, Ni e Fe, con la formazione, contemporaneamente, di una scoria contenente Li, Al, Si, Ca e una parte del Fe.**[13 – Garole et al., 2020]** 

Questo processo, perciò, porta solitamente alla formazione di tre prodotti principali: frazione di lega metallica, scorie e gas. Il primo prodotto, una frazione di lega metallica, è solitamente costituito da metalli di transizione, a seconda della composizione della batteria, ed è nella maggior parte dei casi destinato al processo di raffinazione idrometallurgica.[10 – Piatek et al., 2021] Uno dei principali svantaggi dell'approccio di fusione pirometallurgica diretta è la perdita di Li che si verifica nei forni fusori ad alta temperatura. Per superare questa sfida, sono stati esplorati diversi approcci di ricerca in cui una combinazione dei processi pirometallurgici e idrometallurgici creerebbe una possibilità per il recupero del litio. Alcuni di questi sforzi includono l'incorporazione di litio nelle scorie [117 – Dunn et al., 2015], l'evaporazione sotto vuoto [118 – Li et al., 2012] e la tostatura in atmosfera inerte [119 – Gaines et al., 2014]. In una certa misura, questi metodi prevengono il Li altrimenti perso generando composti di litio che possono essere recuperati in una fase successiva utilizzando ulteriori tecniche di lavorazione idrometallurgica.[21 – Bai et al., 2020]

I gas che si formano durante il trattamento pirometallurgico a temperature più basse (fino a 250 °C) sono costituiti principalmente da composti organici volatili derivanti dall'elettrolita, mentre a temperature più elevate vengono rilasciati i gas della decomposizione dei componenti del legante e dei materiali degli elettrodi. Sebbene il trattamento termico sia un modo comune e relativamente efficiente per il riciclo dei metalli di transizione, richiede un'enorme quantità di energia per il processo e porta all'emissione di gas tossici durante la combustione.[10 – Piatek et al., 2021]

In generale, l'efficienza del processo dipende dalle condizioni operative quali temperatura, tasso di carico del suolo, tempo di riscaldamento, alimentazione in ingresso di gas di spurgo e flusso [120 – Liu et al., 2019]. In più, è importante sottolineare che la pirometallurgia fornisca solamente materiali che possono essere

classificati più come semiprodotti che come prodotti pronti per essere riutilizzati e che devono ancora essere raffinati o trasformati prima del completamento del ciclo di riciclo.[10 – Piatek et al., 2021]

In conclusione, la pirometallurgia è un processo piuttosto assodato e promettente per il recupero dei metalli, poiché è relativamente semplice e ha una grande capacità e un'ampia gamma di applicazioni, che consente inoltre di riciclare il potere calorifico delle parti non metalliche. Tuttavia, esso è responsabile di creare una sequenza di problemi ambientali tra cui l'emissione di composti volatili organici pericolosi e altri gas nocivi causati, ad esempio, dalla presenza di ritardanti di fiamma alogenati. Inoltre, non ha un'ampia varietà e ha meno selettività, consuma enormi quantità di energia e presenta basse efficienze di recupero. In più è significativo sottolineare che l'attrezzatura non è economicamente efficiente, richiedendo ingenti investimenti.[13 – Garole et al., 2020]



Figura 10 - Overview sui processi di riciclo piro e idrometallurgici - [21 - Bai et al., 2020]

Per superare questa sfida, sono stati esplorati diversi approcci di ricerca in cui una combinazione dei processi pirometallurgici e idrometallurgici creerebbe una possibilità migliore per il recupero del litio. Alcuni di questi sforzi includono l'incorporazione di litio nelle scorie, l'evaporazione sottovuoto e la tostatura in atmosfera inerte. In una certa misura, questi metodi prevengono che il litio altrimenti venga perso, generando composti dello stesso che possono essere recuperati in una fase successiva utilizzando tecniche di lavorazione idrometallurgica. Sebbene la pirometallurgia sia una tecnica semplice per recuperare metalli preziosi, lo svantaggio di un efficace recupero del Li pone questo processo in svantaggio per ottenere un approccio di riciclo del tipo closed-loop. Il processo è anche visto in modo sfavorevole per gli elevati costi di capitale e operativi, l'alto costo energetico dell'utilizzo di forni ad alta temperatura e la generazione dannosa associata di inquinanti gassosi. Tuttavia, a causa dei vantaggi della flessibilità del processo, della redditività a lungo termine, delle fasi di lavorazione semplici e dell'immediata redditività commerciale, diverse aziende hanno studiato e, in alcuni casi, utilizzato la pirometallurgia come processo di riferimento per riciclare le batterie al litio.**[21 – Bai et al., 2020]** 

#### 1.3.2. Idrometallurgia

L'idrometallurgia per definizione implementa soluzioni acquose per l'estrazione di metalli. I principali processi idrometallurgici implementati a livello globale nel settore sono il leaching, l'estrazione con solventi, l'elettrolisi e la cementazione. La maggior parte delle tecnologie industriali applica il leaching come metodo altamente efficiente per l'estrazione dei metalli e di solito implementa soluzioni di acidi inorganici come agenti liscivianti (a volte con l'aggiunta di un altro ossidante), in cui la maggior parte dei metalli preziosi e di transizione sono solubili.**[10 – Piatek et al., 2021]** 

Il leaching è un metodo di grande interesse per la ricerca sul riciclo delle batterie perché è noto per essere a basso costo, comporta un basso consumo di energia e mostra una buona impronta ambientale [121 -Bernandes et al., 2004]. Tuttavia, tali vantaggi possono essere argomentati a seconda della complessità del diagramma di flusso, degli schemi dei reagenti, della tossicità degli effluenti e del consumo di acqua. La complessità del processo dipende anche dall'obiettivo produttivo (grado di downcycling). Mentre alcuni processi mirano a recuperare elementi come composti vendibili, altri generano precursori di elevata purezza per la produzione di batterie o addirittura ri-sintesi di materiali attivi per la produzione di nuove batterie.[4 – Larouche et al., 2020] In generale, il processo si divide in due fasi, la dissoluzione e la lisciviazione dei metalli dai rifiuti e il loro isolamento, estrazione e purificazione. Inizialmente, i composti metallici (ossidi) vengono disciolti selettivamente utilizzando un agente di lisciviazione appropriato e successivamente separati e purificati utilizzando diversi metodi, come precipitazione, adsorbimento ionico, estrazione con solvente, scambio ionico, riduzione elettrochimica e altri processi.[13 - Garole et al., 2020] Il processo di estrazione con solvente è ampiamente utilizzato grazie ai vantaggi della selettività ionica e delle elevate efficienze di estrazione (>95%) offerte dalla moltitudine di estraenti disponibili. Uno svantaggio critico di questo processo è l'alto costo iniziale degli estraenti e il costo del trattamento dei rifiuti quando si hanno grandi volumi di materiale da trattare [122 - Chen et al., 2016]. La tecnica della precipitazione chimica è un'altra tecnica ampiamente utilizzata che sfrutta le differenze nei prodotti di solubilità tra le varie specie di ioni metallici. Sebbene il processo implichi idrossidi e carbonati relativamente convenienti per precipitare i metalli preziosi, la sensibilità al pH e i costi operativi sono fattori chiave che richiedono un'elevata attenzione prima dell'implementazione commerciale [123 – Nowak et al., 2017]. La tecnica di deposizione elettrochimica è una tecnica industriale ampiamente applicata che sfrutta le differenze nei potenziali degli elettrodi per ottenere un'efficace separazione dei costituenti metallici. Oltre alla selettività ionica e ai vantaggi di fattibilità offerti dalla deposizione elettrochimica, l'adozione di questa tecnica per un'efficace separazione dei costituenti metallici rimane attualmente relativamente inesplorata [124 – Zheng et al., 2018]. I costituenti metallici separati e recuperati come Ni, Co, Fe, Al e Mn possono essere incorporati nelle rispettive formulazioni saline come materie prime per la produzione di nuovi materiali catodici [123 – Nowak et al., 2017]. Alcune specie metalliche recuperate contenenti Ni, Fe, Al e Cu possono anche essere convertite nelle rispettive forme metalliche per essere incorporate in altri componenti, come le linguette degli elettrodi e i collettori di corrente. [21 – Bai et al., 2020]

In generale, il processo idrometallurgico è considerato un metodo migliori rispetto agli altri sviluppati per il riciclo delle batterie al litio grazie all'elevata efficienza di recupero, al basso contenuto di impurità nel prodotto e al basso consumo energetico del processo.[29 – Ghahreman et al., 2021]

#### 1.3.3. Bio-leaching

La bio-idrometallurgia, in quanto tecnologia verde, è un metodo promettente per l'estrazione di metalli da batterie a fine vita, applicabile anche ai circuiti stampati (PCB) e ad altri rifiuti elettronici. Il processo bioidrometallurgico ha recentemente attirato grande attenzione perché rappresenta un'alternativa economica ed ecologica ai processi convenzionali. Questa, nello specifico, si basa sull'estrazione di metalli da fonti secondarie come minerali, concentrati e materiali riciclati o di scarto utilizzando microbi, come batteri o funghi.

Il bio-leaching converte gli ossidi metallici insolubili in ioni metallici solubili in base alla produzione di acidi attraverso il metabolismo microbico. Alcuni batteri possiedono la capacità di produrre acidi minerali, mentre alcuni tipi di metaboliti dei funghi possono produrre acidi organici per promuovere i processi di leaching.[125

- Gomaa et al., 2018] Ad esempio, i batteri chemolitotrofi e acidofili Acidithiobacillus ferrooxidans possono utilizzare zolfo elementare e  $Fe^{2+}$  come fonte di energia per produrre  $H_2SO_4$  e  $Fe^{3+}$ .[126 – Paganelli et al., 2017] Il fungo Aspergillus niger può dissolvere i metalli dai LIB esauriti producendo acidi organici, inclusi acido ossalico, citrico, tartarico e malico.[125 – Gomaa et al., 2018] Sebbene la biolisciviazione abbia notevoli vantaggi in termini di risparmio energetico e protezione ambientale, la sua minore efficienza e la lenta coltura microbica hanno limitato le sue applicazioni industriali rispetto al leaching acido.[3 – Fan et al., 2020]

Il potenziale dei microrganismi e la composizione chimica dei rifiuti LIB esauriti determina l'efficienza di lisciviazione del processo. La cinetica può essere migliorata ottimizzando le condizioni di crescita del microbo, inclusi temperatura, pH, potenziale redox, fornitura di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, nutrienti per la crescita, tossicità dei metalli e densità della polpa.**[127 – Joulié et al., 2014]** La crescita microbica dipende dal nutriente specifico e dai loro dosaggi.

La dissoluzione assistita da microrganismi e il recupero di elementi dai LIB esauriti ha un potenziale immenso come tecnologia di riciclo verde perché è sicura per l'ambiente, non emette gas nocivi, ha bassi costi operativi e requisiti energetici.**[18 – Roy et al., 2021]** Tuttavia, nonostante le ricerche approfondite, le biotecnologie non sono comunemente applicate nel riciclaggio delle batterie a causa della cinetica di processo relativamente lenta, che porta a lunghi tempi di elaborazione. Alcuni componenti della batteria, come gli elettroliti organici a base di solventi normalmente utilizzati e i leganti selezionati, per lo più fluorurati, sono anche tossici per i microrganismi. Un altro svantaggio è che ad alta densità di polpa, l'efficienza del processo è molto inferiore.**[17 – Neumann et al., 2022]** 

Generalmente, gli esperimenti di bio-leaching, come si può vedere dall'immagine nella figura 11, possono essere eseguiti in tre modi: a una fase, a due fasi e "senza mezzo".



Figura 11 - Uno schema dei tre principali approcci al bioleaching, (a) Bioleaching in una fase, (b) in due fasi e (c) "senza mezzo" - [22 - Moazzam et al., 2021]

Nell'approccio a singola fase, i microrganismi vengono inoculati insieme ai rifiuti solidi nel mezzo microbico in cui si verificano insieme la coltura e la crescita microbica e il leaching dei metalli. In questo metodo semplice, l'efficienza del processo può essere limitata a causa dell'effetto degli ioni metallici presenti nei rifiuti solidi sulla crescita microbica. Questo tipo di operazione può ridurre i costi operativi dovuti all'esecuzione delle procedure di fermentazione e bio-leaching in un'unica fase. In alcune circostanze la crescita di microrganismi in presenza di rifiuti solidi nel mezzo microbico non può essere preferita a causa della natura velenosa dei rifiuti elettronici; e quindi, si potrebbe considerare il processo in due fasi per aumentare il tasso di crescita microbica. In questo caso, il microrganismo cresce inizialmente nel mezzo di origine fino a raggiungere la fase di crescita logaritmica (come si vede dai grafici nell'immagine), quindi viene eseguita l'aggiunta di rifiuti solidi per avviare il leaching del metallo. Per quanto riguarda il leaching fungino, una brusca diminuzione del pH (derivante dalla secrezione di acido organico) mostra l'ingresso nella fase esponenziale.

Nel bio-leaching in due fasi da parte dei funghi, la germinazione potrebbe limitare l'effetto di inibizione della polvere solida sulla crescita dei funghi, sulla produzione di acido organico e sull'estrazione di metalli. Anche in questo metodo, la tossicità degli ioni di metalli pesanti limita la densità ottimale della polpa senza un effetto appropriato sul leaching diretto. Rispetto al processo in una fase, questo può essere più appropriato nelle applicazioni industriali perché l'efficienza aumenta grazie alla generazione di una soluzione acida da parte dei microrganismi, prima di aggiungere i rifiuti solidi. Non solo il metodo in due fasi produca una maggiore resa di recupero rispetto all'approccio in una fase, ma la separazione dei microrganismi dalla coltura e la combinazione del mezzo esaurito raccolto con i rifiuti solidi possono comportare un'efficienza ancora maggiore.

L'ultima tipologia è un processo mediante il quale i microrganismi vengono inizialmente coltivati nel mezzo di crescita fino a raggiungere la fase stazionaria di produzione dei metaboliti. La sospensione e i microrganismi nel mezzo liquido vengono centrifugati e filtrati per ottenere un mezzo privo di cellule per ulteriori processi. L'aggiunta dei rifiuti solidi al mezzo privo di cellule costituito dai metaboliti prodotti biologicamente è l'ultima fase. Rispetto ai metodi precedenti, questo approccio beneficia di tempi di elaborazione inferiori e di un processo operativo più semplice. Infatti, esso consente di ottimizzare i processi chimici e biologici in modo indipendente perché lo stadio del processo di leaching e lo stadio di produzione dei metaboliti sono separati. In tali condizioni, senza la presenza di microrganismi, è possibile applicare condizioni di leaching più aggressive (temperature più elevate e pH più basso) per ottenere un maggiore recupero dei metalli dai rifiuti solidi. L'approccio, inoltre, non limita l'uso di densità di polpa elevate a causa dell'assenza di cellule microbiche e danni alle pareti cellulari derivanti dalla tossicità della batteria. Tuttavia, questo metodo richiede costi operativi elevati attraverso serbatoi extra di bioreattori a causa dell'esecuzione della fermentazione dei microbi e dell'utilizzo dei metaboliti prodotti dai microrganismi in due fasi separate. Diverse ricerche comparative sono state eseguite su questi tre processi di bio-leaching; tra questi, si è riscontrato che quest'ultimo metodo abbia spesso avuto le massime prestazioni.**[22 – Moazzam et al., 2021]** 



#### **1.3.4.** Direct recycling

Figura 12 - Diagramma schematico del riciclo diretto delle batterie aglio ioni di litio - [21 - Bai et al., 2020]

L'idea fondamentale alla base del riciclo diretto è quella di riattivare i materiali attivi al fine di ripristinare la capacità e le perdite di proprietà durante il ciclo-vita, invece di scomporli prima nei loro singoli componenti e poi ri-sintetizzarli.[15 – Yadav et al., 2020]

Gli approcci di riciclo diretto includono la rigenerazione non distruttiva meccanica, elettrochimica e di guarigione catodica **[128 – Harper et al., 2019]**. Inizialmente, i componenti della batteria vengono frammentati principalmente utilizzando metodi di separazione fisica, meccanica e magnetica, seguiti da un lavaggio/dissoluzione del legante PVDF e da un trattamento delicato a bassa temperatura per limitare la degradazione chimica dei materiali catodici **[129 – Shi et al., 2018]**. Il rifornimento del litio e la purificazione del prodotto insieme alla riparazione delle anomalie superficiali possono essere eseguiti mediante trattamenti termici o litiazione combinata a trattamenti termici.**[3 – Fan et al., 2020]** La re-litiazione può essere seguita da particolari approcci idrotermali, elettrochimici e biochimici **[130 – Ganter et al., 2014]**. La riattivazione idrotermale può essere eseguita anche dopo lo smantellamento e lo screening delle batterie per la rimozione

diretta del PVDF dopo il processo di ricottura, che può consentire l'instaurazione diretta della struttura. La relitiazione elettrochimica è un'altra tecnologia emergente usata principalmete per la dissoluzione e la deposizione di batterie LiCoO<sub>2</sub>. La tecnologia Etoile-Rebatt, infine, è una strategia che prevede il recupero di materiale catodico attraverso l'applicazione di corrente galvanostatica (1 mAcm<sup>-2</sup>) sotto una soluzione acquosa di LiOH 4M e KOH a 40–100 °C.**[14 – Raj et al., 2022]** 

Rispetto ai processi pirometallurgici e idrometallurgici, che recuperano prodotti chimici come leghe metalliche e sali rompendo il catodo termicamente o in soluzione, il riciclo diretto cerca di recuperare e rigenerare i materiali del catodo attivo senza alterarne la morfologia e tenta di riutilizzarli in una nuova batteria in produzione. Poiché i catodi sono l'elemento di importanza economica maggiore, è auspicabile recuperare i materiali catodici direttamente in modo efficiente dal punto di vista energetico e sostenibile dal punto di vista ambientale, evitando la raffinazione e la ri-sintesi ad alta intensità energetica. L'analisi del ciclo di vita ed i modelli di costo basati sui processi hanno rivelato che il riciclo diretto ha potenzialmente vantaggi economici e riduzioni delle emissioni di gas serra rispetto ai processi pirometallurgici e idrometallurgici. Essendo un processo a bassa temperatura e a basso consumo energetico, esso può essere utilizzato per recuperare gli scarti di produzione. Inoltre, sarebbe particolarmente vantaggioso per i produttori di batterie che riciclano le proprie batterie. Esistono molte sfide, però, che, purtroppo, mantengono questo approccio solamente su scala di laboratorio. Una barriera chiave, ad esempio, è la molteplicità dei prodotti chimici catodici in ingresso che ci sarebbero a livello industriale, portando, di conseguenza, ad una riduzione notevole nell'efficienza ed efficacia del processo. Ciò sarebbe possibile solamente tramite laboriosi processi di cernita e separazione che, ovviamente, aumenterebbero anche il costo dell'intero processo. Inoltre, un altro ostacolo tecnico per il direct recycling riguarda la qualità e la consistenza del materiale rigenerato che deve essere garantita per soddisfare i requisiti sempre crescenti dell'industria delle batterie in termini di densità di energia e durata del ciclo-vita.[21 - Bai et al., 2020]

#### 1.4. Processi di riciclo degli altri elementi delle batterie litio-ione

#### 1.4.1. Riciclo degli anodi in grafite

Visto che la maggior parte delle batterie al litio LFP è costituita da un anodo in grafite, è opportuno svolgere una breve overview anche sul suo riciclo. Sebbene non sia affermato come riciclo del catodo, quello dell'anodo ha guadagnato maggiore attenzione negli ultimi anni, soprattutto grazie al continuo aumento delle batterie a fine vita. Gli anodi possono contenere grafite naturale e artificiale, materiali carboniosi o anche silicio, anche se la grafite è per ora il materiale commercialmente più applicato.[131 – Cheng et al., 2017], principalmente grazie alla sua stabilità, all'elevata capacità e alle ottime conducibilità elettrica e stabilità termica e meccanica.[18 – Roy et al., 2021]

Nelle celle, il contenuto di grafite può variare tra il 12–21% in peso. Dato che per i paesi che non producono grafite o ne hanno una bassa riserva, come gli Stati Uniti e i paesi dell'Unione Europea, la grafite lamellare è considerata un materiale critico, il riciclo dell'anodo ha una grande importanza strategica.[29 – Ghahreman et al., 2021] In generale, l'anodo contiene carbonio e una piccola quantità di litio metallico (che può essere recuperato), più alcune impurità di alluminio e rame, che devono essere rimosse, solo grazie ad un lungo

processo tecnologico. Esistono diversi metodi per recuperare l'anodo come il trattamento termico, il leaching e la flottazione.[32 – Cao et al., 2021]

Tra i processi sviluppati per il recupero della grafite, quelli maggiormente utilizzati sono: l'evaporazione termica dell'elettrolita, l'estrazione di elettroliti mediante  $CO_2$  subcritica e acetonitrile e l'estrazione di tramite  $CO_2$  supercritica. Il miglior metodo di riciclo è l'estrazione dell'elettrolita con  $CO_2$  subcritica e acetonitrile, perché porta alla formazione di una grafite con le migliori prestazioni ed al recupero più elevato dell'elettrolita.[**3** – **Fan et al., 2020**]

Altri esempi sono quello di Yang et al., che hanno proposto un processo per riciclare simultaneamente il litio e rigenerare la grafite. Questo metodo di trattamento termico in due fasi può separare la grafite dalla lamina di rame e ossidare l'elemento di rame rimanente nella grafite per renderlo facilmente rimovibile dall'acido. Dopo il leaching con HCl, si ottiene grafite pura con Li, Al e Cu rimasti nel percolato. Dopo aver regolato il pH per rimuovere Al<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, il Li è recuperato sotto forma di Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dopo l'aggiunta di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nella soluzione. [29] - Ghahreman et al., 2021] Gao et al. hanno condotto un esperimento di lisciviazione con acido solforico e hanno rigenerato la grafite dopo una calcinazione sequenziale a 1500 °C. Cheng e Zhang hanno usato l'acido trifluoroacetico (TFA) come solvente per separare la lamina di rame e la grafite, quindi hanno lisciviato il litio con TFA e il litio precipitato con una soluzione di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Rothermel et al. hanno utilizzato un'estrazione di elettrolita assistita da anidride carbonica subcritica (CO<sub>2</sub> subcritica) prima del trattamento termico. Zhou et al. ha utilizzato la polverizzazione, lo screening vibratorio e la separazione pneumatica per separare e recuperare la polvere di rame e carbonio negli anodi. Zhang et al. hanno anche adottato la tecnologia di flottazione per separare grafite e LiCoO<sub>2</sub>, quindi hanno utilizzato la pirolisi per rimuovere i leganti organici in decomposizione a 500 °C e hanno utilizzato la pulizia ad ultrasuoni per rimuovere i prodotti di pirolisi residui. Infine, è stato svolto un altro esperimento, basato sull'elettrolisi per la separazione della grafite dai fogli di rame, nel quale 1,5 L di soluzione di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è stata aggiunta nella cella elettrolitica come elettrolita e la sua concentrazione è stata controllata come variabile. La piastra di grafite è stata collegata all'elettrodo positivo e l'anodo esaurito di LIB è stato collegato all'elettrodo negativo. I due elettrodi sono stati posizionati verticalmente nella cella elettrolitica e la distanza tra gli elettrodi è stata controllata. Dopo l'esperimento, la lamina di rame e la grafite separate sono state lavate con acqua distillata ed essiccate in un forno di essiccazione sottovuoto.

Nonostante, i metodi riportati sopra sono efficaci nel recuperare l'anodo in grafite, ci sono anche alcuni difetti. Il trattamento termico richiede alte temperature, un elevato consumo energetico e può rilasciare gas nocivi. La grafite riciclata nel processo di lisciviazione contiene impurità di alluminio e rame, che richiedono un'ulteriore rimozione delle impurità e un lungo processo tecnologico. La grafite ottenuta con la tecnologia della flottazione è di basso grado e non può essere completamente separata dalla lamina di rame.**[32 – Cao et al., 2021]** Perciò anche in questo caso sarà necessario continuare la ricerca verso trattamenti migliori, sia dal punto di vista delle prestazioni che da quello ambientale.

#### 1.4.2. Riciclo dell'elettrolita

La maggior parte della ricerca si è concentrata sul riciclo dei materiali catodici e anodici, trascurando quello dell'elettrolita. L'elettrolita, un'altra importante fonte di Li, è composto da solventi organici e sali tossici di Li, che rappresentano rischi per l'ambiente e richiedono una manipolazione adeguata. Gli elettroliti invecchiati non sono solo presenti in forma liquida nella batteria, ma penetrano e si immobilizzano sugli elettrodi durante il ciclo, rendendoli difficili da estrarre e raccogliere. Le proprietà fisiche e chimiche dei componenti

elettrolitici, tra cui volatilità, infiammabilità e tossicità, complicano ulteriormente il processo di riciclo. Nonostante queste difficoltà, anche il riciclo degli elettroliti ha fatto qualche progresso sia nell'industria che in laboratorio. Nel processo di riciclo della tecnologia AEA, l'elettrolita viene estratto con un solvente.**[132 – Zhu et al., 2011]** Nel processo di riciclo Accurec, l'elettrolita viene raccolto mediante un trattamento termico

sottovuoto a una temperatura inferiore a 250 °C seguito da condensazione.[133 – Kootstra et al., 2015] Poiché l'elettrolita è solubile in acqua e il suo punto di ebollizione (di circa 242-248 °C) è molto più alto, può essere recuperato contemporaneamente attraverso la dissoluzione e quindi la distillazione durante la separazione dei materiali degli elettrodi.[30 – He et al., 2019] In particolare, possono essere distinte due fasi da trattare: una parte organica e il LiPF<sub>6</sub>. La prima è facilmente volatilizzabile, raggiungendo temperature intorno ai 120°C [31 – Zhong et al., 2019], mentre è necessario convertire il LiPF<sub>6</sub> in una forma insolubile e più stabile, ovvero con un sale di sodio, in modo da formare NaPF<sub>6</sub> e sale di Li. In questo modo è possibile recuperare un'alta percentuale di litio, ma soprattutto garantire una maggior sicurezza per gli operatori e a livello ambientale.[30 – He et al., 2019]

L'estrazione risulta essere uno dei processi di riciclo più promettenti, nella quale vengono solitamente utilizzati solventi organici. Tuttavia, rispetto all'estrazione con solvente organico, quella con CO<sub>2</sub> supercritica evita l'introduzione di impurità nell'elettrolita ed emissioni pericolose e semplifica la separazione dei prodotti estratti per il riutilizzo, anche se l'alto costo associato e la bassa capacità di elaborazione ne limitano l'applicazione industriale. A causa della sensibilità delle proprietà dell'elettrolita all'acido fluoridrico (HF) e all'acqua, gli elettroliti estratti devono essere purificati mediante passaggio consecutivo attraverso resina a scambio anionico e setacci molecolari in modo che il contenuto di HF e acqua non sia troppo elevato.**[3 – Fan et al., 2020]** 

# 1.5. Confronto tra i possibili processi di riciclo e motivazione della scelta dell'idrometallurgia

	Vantaggi	Svantaggi				
•	Applicabile a tutti i tipi di batterie e	•	Non è possibile riciclare/trattare le batterie LFP			
	configurazioni	•	La pulizia del gas è necessaria per evitare			
•	Dopo la raccolta non sono necessari altri		emissioni tossiche nell'aria			
	pretrattamenti	• Elevato dispendio energetico e, di conseguenza, di				
•	Elevato recupero di metalli		soldi			
Processo semplice			Perdita significativa di litio e processo di recupero			
Elevata capacità			dalla scoria troppo complesso e inefficiente			
• Elevata applicabilità in ambito industriale			Contaminazione secondaria elevata			

Tabella 2 - Vantaggi e svantaggi del processo pirometallurgico

[16 – Jiang et al., 2021]; [18 – Roy et al., 2021]; [20 – Jena et al., 2020]; [24 – Xia et al., 2022]

Tabella 3 - Vantaggi e Svantaggi del processo idrometallurgic	gi del processo idrometallurgico
---	----------------------------------

	Vantaggi				Svan	taggi		
٠	Applicabile a qualunque tipo di batterie	•	Le	batterie	devono	essere	frantumate,	con
		possibili rischi per la sicurezza						

٠	Flessibile nei processi di recupero per	•	La struttura del catodo può subire danneggiamenti		
	selezionare uno specifico metallo	a causa del trattamento acido			
•	Elevato tasso di recupero e purezza	•	Necessario un elevato volume di materiale da		
•	Efficiente dal punto di vista energetico	trattare per avere un processo efficiente			
•	Costi più contenuti	• Non economico per le batterie LFP			
•	Basso inquinamento secondario	•	Tempi di processo lunghi		
•	Tecnica matura (dimostrata su scala	•	Elevato consumo di agenti chimici, anche		
	industriale)		aggressivi (inquinanti)		
		•	Difficile separare diversi materiali		

[16 – Jiang et al., 2021]; [18 – Roy et al., 2021]; [19 – Gaines et al., 2021]; [20 – Jena et al., 2020]; [24 – Xia et al., 2022]

Tabella 4 - vantaggi e svantaggi del processo di riciclo diretto

	Vantaggi		Svantaggi
•	Praticamente tutti i materiali	•	Necessaria separazione tra diversi tipi di batterie
	all'interno di una batteria possono	•	Pretrattamenti meccanici complessi e numerosi
essere recuperati, inclusi anodo,			Materiali recuperati possono non avere le stesse prestazioni
elettrolita e i fogli metallici			di quelli vergini o possono diventare obsoleti quando
•	Adatto alle batterie LFP		vengono introdotti sul mercato
•	Efficiente dal punto di vista	•	Il mix dei materiali catodici può ridurre il valore del
energetico			prodotto riciclato
Processo semplice			Processi di rigenerazione ancora da sviluppare
•	Basso inquinamento	•	Non applicabile alla scala industriale (anche per i processi
•	Economico		complessi di rottura della cella ed estrazione dei materiali)

[18 – Roy et al., 2021]; [19 – Gaines et al., 2021]; [20 – Jena et al., 2020]; [24 – Xia et al., 2022]

Come si vede dalle tabelle 2, 3 e 4, tutti i processi presentano degli aspetti positivi e altri negativi. È importante, perciò, riuscire a capire e focalizzarsi su quali siano i migliori aspetti positivi e quali tra quelli negativi siano più facilmente superabili o abbiano un minor impatto.

Ad esempio, sebbene il processo diretto sembri essere il più promettente, grazie al basso costo (\$ 2,1 per kg, rispetto ai \$3,4 del processo pirometallurgico ed ai \$2,4 di quello idrometallurgico **[23 – Xu et al., 2020]**) e al basso impatto ambientale, esso non è ancora stato implementato su scala industriale, principalmente perché necessita di una separazione minuziosa del materiale in ingresso e di pretrattamenti complessi. Allo stesso modo, il processo pirometallurgico risulta essere molto vantaggioso per l'elevata quantità di materiale processabile e per la sua semplicità. Tuttavia, gli elevati costi dovuti principalmente al dispendio energetico consistente ne limitano l'utilizzo al riciclo di batterie contenenti materiali ad alto valore (come il cobalto)[11 – **Titirici et al., 2021**]. In più bisogna tener conto del possibile impatto ambientale derivante dall'emissione di gas tossici durante la combustione di diversi elementi della batteria (in particolare leganti ed elettroliti)[10 – **Piatek et al., 2021**]. Per provare a sopperire a questi problemi, sono stati sviluppati dei processi ibridi piro-idrometallurgici, ma che, ovviamente hanno portato ad un incremento ulteriore dei costi **[16 – Jiang et al., 2021**].

La scelta, invece, dell'idrometallurgia sembra essere quella migliore, poiché combina elevate efficienze energetiche e di recupero dei materiali a dei costi contenuti e molto simili a quelli del riciclo diretto. Questi

aspetti sono fondamentali, visto l'aumento costante della richiesta di batterie e della conseguente necessità di avere efficienze e purezze dei materiali riciclati il più elevate possibili **[17 – Neumann et al., 2022]**.

In ogni caso, ci sono ancora molte sfide che complicano il riciclo delle batterie al litio e se, prima di tutto, le batterie non saranno progettate pensando fin da subito al riciclo, sarà tutto ancora più complesso. Una semplice modifica del design, ad esempio, può avere il potenziale per influire notevolmente sulla facilità di separazione e ripristino. Ovviamente, tutto ciò deve avvenire con la piena collaborazione tra produttore, consumatore ed ente pubblico, quest'ultimo, ad esempio, tramite sussidi finanziari ed incentivi, per promuovere nuove invenzioni e una rapida adozione di progetti atti a favorire il riutilizzo e il riciclo. Oltre alle politiche normative, allo stesso tempo, i produttori devono essere proattivi, incorporando attivamente i principi di progettazione per il riciclo nei loro prodotti e nei processi di produzione.**[21 – Bai et al., 2020]** 

#### 2. Il processo idrometallurgico

L'idrometallurgia è il metodo più comune e adottato industrialmente e consiste solitamente di tre fasi: la dissoluzione e lisciviazione degli elementi di interesse, la precipitazione chimica di composti, solitamente sottoforma di idrossidi, con successiva separazione e purificazione degli elementi ottenuti, e la conversione a materiali attivi degli elementi che andranno a costituire le nuove batterie o serviranno per altre applicazioni di interesse.



Figura 13 - Schema del processo idrometallurgico

#### 2.1. Leaching

Il leaching è una procedura comune utilizzata per dissolvere i metalli in soluzione per un'ulteriore separazione e riciclo. I processi di leaching possono essere suddivisi in tre tipi: acido, alcalino e bio-leaching. Grazie alla sua elevata efficienza e al basso costo, il leaching acido è il processo maggiormente utilizzato. I reagenti inorganici, come HCl, [41 – Zheng et al., 2016] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, [34 – Li et al., 2017] e HNO<sub>3</sub> [46 – Cai et al., 2014] possono dissolvere quasi tutti i metalli, sebbene con la produzione associata di gas tossici (come CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, etano, fosforo e NO<sub>x</sub>[20 – Jena et al., 2021]) e acque reflue tossiche.[3 – Fan et al., 2020] Di conseguenza, il trattamento e la decontaminazione di questi inquinamenti sarà costoso e verrà consumata una grande quantità di acqua o alcali per neutralizzare il percolato acido per l'estrazione dei metalli preziosi. Inoltre, l'assorbimento e la purificazione dei gas sottoprodotti richiedono anche dispositivi come un refrigeratore, una camera di condensazione, filtri a carboni attivi e filtri a maniche [134 – Sattar et al., 2019].

Rispetto agli acidi inorganici, quelli organici non solo riducono le emissioni di gas di scarico, ma attenuano anche efficacemente gli effetti negativi sull'ambiente, grazie alla loro biocompatibilità e biodegradabilità. Gli acidi organici hanno efficienze di leaching simili a quelle degli acidi inorganici e l'efficienza di leaching degli acidi organici è determinata principalmente dalla loro acidità, che è definita dalla loro costante di dissociazione acida (pKa) e dai loro gruppi funzionali.147 –152[**3** – **Fan et al., 2020**] In più, agendo sia come precipitante che come agente dilavante, l'acido organico semplifica il leaching e la separazione degli ioni metallici in un unico passaggio.[**29** – **Ghahreman et al., 2021**]

Quelli maggiormente utilizzati sono il citrico, [135 – Bahaloo-Horeh et al., 2017] il malico, [102 – Li et al., 2016] il lattico, [136 – Deng et al., 2017] ed il maleico [103 – Young et al., 2018]. Tuttavia, durante i processi

di leaching è necessaria un'elevata concentrazione di acido per garantire buone efficienze, portando, di conseguenza, ad una grande quantità di acque reflue da trattare. Per ridurre la quantità di acido, abbreviare il processo di riciclo e migliorare l'efficienza, sono stati proposti nuovi approcci, tra cui il leaching selettivo,[137]

Diekmann et al., 2017] metodi meccanochimici, [138 – Sathre et al., 2015] trattamenti con ultrasuoni, [41
Zheng et al., 2016] e metodi elettrochimici [139 – Grutzke et al., 2015]. Si può, inoltre, aggiungere un agente ossidante in più, come l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (che è il più comune, grazie al suo basso costo e all'elevata efficienza [14 – Raj et al., 2022]) per migliorare l'effetto di lisciviazione e ossidare Fe<sup>2+</sup> in Fe<sup>3+</sup>, favorendo la reazione tra Fe<sup>3+</sup> e PO<sup>4-</sup>, portando alla formazione di un precipitato di FePO<sub>4</sub>. [3 – Fan et al., 2020]

L'efficienza del leaching dipende da vari parametri tra cui la concentrazione di acido, la temperatura, il tempo di reazione e il rapporto solido-liquido. Alla fine del processo è necessario neutralizzare gli acidi concentrati con una grande quantità di acqua creando così un secondo flusso di rifiuti (inquinamento secondario) che deve essere trattato. Sono stati studiati altri acidi organici alternativi come acido citrico, acido succinico, acido malico, acido aspartico e acido ossalico. Questi acidi organici hanno una grande costante di dissociazione acida (pKa) compresa tra 3,1 e 4,2.**[15 – Yadav et al., 2020]** 

In termini generali, si possono distinguere due diversi approcci: la reazione non selettiva (N-SR) o recupero individuale (ad esempio di litio, ferro e fosforo), il quale è stato considerato il processo di riciclo più efficace per i catodi LFP **[26 – Kumar et al., 2020]**, e la reazione selettiva (SR), nella quale si va ad agire solamente su un elemento (ad esempio il litio).

La tecnica N-SR richiede diverse fasi per recuperare metalli specifici dalla soluzione, risultando in una grande quantità di acque reflue contaminate. Inoltre, una quantità in eccesso di minerali viene utilizzata per rompere la struttura dell'olivina LFP per recuperare i singoli ioni metallici nella soluzione di lisciviazione, rendendo l'approccio inadatto per il riciclo della batteria a lungo termine.

L'SR, invece, è un tipo di processo a singola fase, basata sulla lisciviazione selettiva di Li e la separazione in una fase di Fe e P (solitamente come FePO<sub>4</sub>). Questa tecnica si distingue dalla N-SR per tre motivi fondamentali: è un processo maggiormente rispettoso dell'ambiente, produce meno rifiuti secondari ed è più economico. Inoltre, a differenza della N-SR, essendo possibile il riciclo selettivo di Li e la preparazione in situ di FePO<sub>4</sub>, non si ha l'intaccamento della struttura cristallina LFP, portando ad un minor consumo di agente lisciviante, riducendo, di conseguenza, la produzione di rifiuti secondari. In più, i prodotti ottenuti, FePO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (residuo di lisciviazione) e il composto contente Li, possono essere utilizzati direttamente per la produzione di un catodo LFP fresco.**[28 – Kumar et al., 2022]** 

A differenza del leaching acido, quello alcalino non può dissolvere tutti i metalli in soluzione perché il meccanismo di leaching degli alcali si basa sulla chelazione tra ioni ammonio e ioni metallici e non tutti i complessi di ammoniaca sono solubili in acqua. Il leaching alcalino maggiormente utilizzato, sfrutta ammoniaca (NH<sub>3</sub>),[140 – Liu et al., 2019] carbonato di ammonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>],[104 – Liu et al., 2016] solfato di ammonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>],[141 – Swain et al., 2008] e cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl).[3 – Fan et al., 2020] Nonostante i vantaggi di selettività verso il recupero di alcuni elementi metallici, questo processo presenta svantaggi simili a quello che sfrutta gli acidi inorganici, con problemi relativi al trattamento dei rifiuti.

Sono anche state implementate strategie di leaching coadiuvate, ad esempio, da microonde [142 – Takacova et al., 2016], trattamenti meccanici (agitazione, ultrasuoni) [143 – Trager et al., 2015] e trattamenti meccanochimici e termici (bagni ad alta temperatura) [144 – Dunn et al., 2012] in combinazione con protocolli di leaching convenzionali, per ottenere un processo intensificato di recupero. Nonostante i migliori tassi di recupero rispetto alle tecniche di leaching standard, gli elevati costi si rivelano estremamente impegnativi per l'implementazione commerciale.[21 – Bai et al., 2020]

Anida	Conc.	Agente	Conc.	S/L	Т	Tempo	0/ T :	0/ Ea	D:f
Acido	Acido	ossidante	agente	(g/L)	(°C)	(min.)	70 LI	%ore	KII
$H_2SO_4$	2,5 M	\	\	100	60	240	97	98	41
$H_2SO_4$	0,3M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,02%	100	60	120	96,85	<1	34
$H_2SO_4$	0,3 M	$Na_2S_2O_8$	2,5	90,1	60	90	97,55	1,39	35
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,33 M	\	\	100	25	250	99,3	<1	40
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,32 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2%	6,3	60	120	96,9	97,6	46
$H_2SO_4$	2 M	/	\	50	70	120	96,67	93,25	33
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,8 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4%	33	40	40	97,57	1,12	42
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,6 M	\	\	50	25	20	94,29	97,67	38
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 M	\	\	25	RT	60	95,4	\	48
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9 M	/	\	100	25	300	97,98	99,1	47
MSA	4 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18%	80	RT	90	94	95	15
TsOH	4 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18%	60	RT	90	81	78	15
Succo di limone	0,25 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6%	67	25	90	94,83	4,05	26
Acido acetico	0,8 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6%	120	50	30	95,05	<1	37
Acido formico	1 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5%	100	30	30	99,5	4,05	27

Tabella 5 - Parametri di processo del leaching

[15 – Yadav et al., 2020]; [26 – Kumar et al., 2020]; [27 – Mahandra et al., 2021]; [33 – Song et al., 2021]; [34 – Li et al., 2017]; [35 – Li et al., 2020]; [37 – Yang et al., 2018]; [38 – Yang et al, 2018]; [40 – Jin et al., 2022]; [41 – Zheng et al., 2016]; [42 – Chen et al., 2015]; [46 – Cai et al., 2014]; [47 – Liu et al., 2021]; [48 – Bian et al., 2016]

	-							
Acido	Conc.	Agente	Conc.	Т	Tempo	0/ T ;	9/ Fo	Dif
	Acido	riducente	agente	(°C)	(min.)	70 LI	701°C	КП
Acido ossalico	1:1 ac./LFP	/	/	RT	30	99	94	39
Acido citrico	20g/g ac./LFP	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 ml	RT	120	99,35	3,86	25
Acido citrico	20g/g ac./LFP	H <sub>2</sub> O	1,0 ml	RT	480	97,82	95,62	25
$Na_2S_2O_8$	1,05 ac./Li	/	/	25	20	99	<1	9
$Na_2S_2O_8$	1:2 LFP/ac.	/	/	RT	5	99,7	20	43
$Na_2S_2O_8$	2:1,4 LFP/ac.	/	/	25	30	99,8	<1	44
NaCl	1:2 LFP/ac.	/	/	RT	360	95	<1	45
$Fe_2(SO_4)_3$	1:6 ac./LFP	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,6 M	60	30	96,48	\	36
$Fe_2(SO_4)_3$	1:6 ac./LFP	/	/	60	30	97,07	\	36

Tabella 6 - Parametri del processo meccanochimico

[9 – Zhang et al., 2019]; [25 – Li et al., 2019]; [36 – Dai et al., 2020]; [39 – Fan et al., 2018]; [43 – Liu et al., 2021]; [44 – Yue et al., 2021]; [45 – Liu et al., 2019]

Nelle tabelle 5 e 6 vengono riportati alcuni esempi delle condizioni di processo della fase iniziale. Nello specifico, nella prima sono riportati i risultati del leaching, mentre nella seconda dei processi meccanochimici. In generale si possono dividere in due grosse categorie: il leaching acido, nel quale si utilizzano agenti chimici

come l' $H_2SO_4$ , e il leaching alcalino, nel quale, invece, si può utilizzare l' $Na_2S_2O_8$ . Nel primo tipo, come detto in precedenza, si possono utilizzare sia acidi inorganici che organici (come l'acido citrico). Purtroppo, come si vede dalla tabella 5, nonostante le elevate percentuali di recupero del litio, che arrivano anche al 99%, quelle del ferro nella maggior parte dei casi sono sotto il 5%, presupponendo un approccio del tipo SR.

I grafici presenti nelle figure dalla 14 alla 19, invece, mettono insieme i dati della tabella 5 in modo da avere un quadro generale sui parametri utilizzati nei vari esempi. Questo sarà molto utile nella nostra scelta per capire quali possano essere le condizioni migliori e gli agenti chimici più efficaci da testare.

Nello specifico, è opportuno confrontare la concentrazione molare dell'acido utilizzato, il rapporto solido/liquido, il tempo e la temperatura del processo, nonché, ovviamente, la % di litio ricavata.



Figura 14 - Grafico sulle concentrazioni degli acidi utilizzati negli esempi della tabella sul leaching



Figura 15 - Grafico sulle concentrazioni degli agenti ausiliari utilizzati negli esempi della tabella sul leaching



Figura 16 - Grafico sui rapporti solido/liquido utilizzati negli esempi della tabella sul leaching



Figura 17 - Grafico sulle temperature utilizzate negli esempi della tabella sul leaching



Figura 18 - Grafico sui tempi di processo utilizzati negli esempi della tabella sul leaching



Figura 19 - Grafico sulla percentuale di litio ottenuta negli esempi della tabella sul leaching

Mediana								
	Conc. Molare (M)	Conc. Agente (M)	S/L (g/L)	T (°C)	Tempo (min)	% Li		
Totale	0,80	5,0	80	25	90	97,04		
Leaching alcalino	\	\	\	25	30	99,00		
Leaching acido	0,80	5,0	80	30	90	96,85		
Acidi inorganici	0,55	2,26	70	50	120	96,95		
Acidi organici	1,0	6,0	80	25	90	94,83		

Tabella 7 - Mediana dei valori dei parametri importanti di processo

#### 2.2. Recupero e precipitazione

La precipitazione chimica è un processo semplice ed efficace per recuperare i metalli dai LIB esauriti piuttosto che il metodo di estrazione con solvente. Ciò fornisce un prodotto di elevata purezza con bassi costi se vengono selezionati agenti di precipitazione chimici appropriati. Ciò si basa sulle diverse solubilità dei composti metallici a determinati pH della soluzione. **[20 – Jena et al., 2021]** 

Impurità, come Al, Cu e Fe, potrebbero essere presenti nei materiali catodici durante la produzione di batterie agli ioni di litio e nei processi di pretrattamento e leaching nel recupero dei LIB. Pertanto, è necessario purificare la soluzione per migliorare la purezza dei prodotti recuperati. Tali impurità vengono solitamente rimosse mediante precipitazione chimica, che si basa sulle diverse solubilità dei composti metallici a un determinato pH della soluzione. Le impurità di ioni metallici di solito precipitano a pH relativamente basso, mentre i metalli di transizione precipitano a pH elevato. Un approccio ragionevole consiste nel rimuovere prima le impurità per evitare la contaminazione del successivo processo di recupero del metallo di interesse. Per precipitare gli ioni di metalli di transizione, i precipitanti più comunemente usati sono idrossido di sodio (NaOH),[145 – Holdway et al., 2010] acido ossalico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),[146 – Joo et al., 2016] ossalato di ammonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>],[147 – Zackrisson et al., 2016] solfuro di sodio (Na<sub>2</sub>S),[148 – Natarajan et al., 2015] e

carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) **[149 – Sa et al., 2015]** per formare precipitati insolubili, come idrossidi di metalli di transizione, ossalati, solfuri o carbonati. Quindi, il carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),**[150 – Guo et al., 2017]** l'acido fosforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),**[151 – Chen et al., 2017]** e il fosfato di sodio (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) **[152 – You et al., 2012]** vengono usati come agenti di precipitazione per Li<sup>+</sup> per formare carbonato o fosfato di litio.**[3 – Fan et al., 2020]** La concentrazione di ioni di litio nella soluzione influisce direttamente sull'efficienza di recupero e sulla purezza del composto precipitato. Concentrazioni maggiori comportano efficienze di recupero maggiori con l'inconveniente di un valore di concentrazione massimo dopo il quale la purezza inizia a diminuire.**[153 – Nowak et al., 2018]** Sono stati studiati diversi valori di temperatura (da 25 a 95 °C) per la precipitazione del carbonato di litio o del solfato di litio e gli studi dimostrano che quanto più la temperatura è vicina a 100 °C, tanto più efficace è la precipitazione. Inoltre, il pH della soluzione è un fattore determinante nella precipitazione del carbonato/fosfato di litio. Quando si utilizza Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, il pH ottimale di funzionamento è compreso tra 10 e 11,5, mentre per Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> questo intervallo è compreso tra 11 e 13.**[154 – Bruckner et al., 2020]** Il tempo di agitazione ha solitamente un valore minimo di 35 min e 60 min è uno standard comune per ottenere efficienze di recupero superiori all'80%.**[17 – Neumann et al., 2022** 

<b>Recupero Fe e/o P</b>		Precipitazione Li						
Agente chimico	Conc	рН	Sale	Conc.	рН	T (°C)	Tempo (min)	Rif
NH4OH		4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,83M	12,2	96	30	15
NaOH	2 M	7-8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1-5 ml/min		95	120	37
NaOH		5-6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			95	180	26
$Fe_2(SO_4)_3$		2-3,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			100		35
NaOH	1M	7-8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			95	120	47
PEG-6000		2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					41
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			95	180	40
NaOH	2M		Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1 M	12,2		240	46
NaOH		9 (60°C)	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,33:3 PO4/Li	12,5	90		27
Presenza di PO <sub>4</sub> in soluzione di solfato		3,4	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			65	120	34
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			95	120	9
NaOH	10 M	11-12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25% wt		95		25
NaOH	5 M		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			95	120	36
NaOH	1 M	4	NaOH	1 M	8	90	120	39
			Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		8	80		43

Tabella 8 - Parametri di processo d	li recupero e	precipitazione
-------------------------------------	---------------	----------------

La tabella 8, anche in questo caso, è stata divisa in base alla prima fase di processo utilizzata, ovvero leaching (prima parte) o meccanochimico (seconda parte).

<sup>[9 –</sup> Zhang et al., 2019]; [15 – Yadav et al., 2020]; [25 – Li et al., 2019]; [26 – Kumar et al., 2020]; [27 – Mahandra et al., 2021]; [34 – Li et al., 2017]; [35 – Li et al., 2020]; [36 – Dai et al., 2020]; [37 – Yang et al., 2018]; [39 – Fan et al., 2018]; [40 – Jin et al., 2022]; [41 – Zheng et al., 2016]; [43 – Liu et al., 2021]; [46 – Cai et al., 2014]; [47 – Liu et al., 2021]

Sulla stessa linea del leaching, anche per i processi di recupero e precipitazione sono stati riportati alcuni esempi, anche se nella maggior parte dei casi è stato molto complesso riuscire ad ottenere tutti i parametri utili. Infatti, nei grafici nelle figure 20 e 21, che fanno riferimento solo alla prima parte della tabella, è stato solamente possibile mettere a confronto le temperature e i tempi di processo, poiché per quanto riguarda le concentrazioni i dati non erano sufficienti.



Figura 20 - Grafico sulle temperature utilizzate negli esempi della tabella sul processo di precipitazione del litio



Figura 21 - Grafico sui tempi utilizzati negli esempi della tabella sul processo di precipitazione del litio

	Temperatura			Тетро			
	Totale	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Totale	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Valore minimo	65	95	65	30	30	120	
Primo quartile	94	95	71	120	120	150	

Tabella 9 - Estrapolazione dei risultati derivanti dai grafici sul processo di precipitazione
Valore mediano	95	95	77,5	120	120	180
Secondo quartile	95	96	84	180	180	210
Valore massimo	100	100	90	240	180	240

## 2.3. Conversione a materiali attivi

La sintesi di LiFePO<sub>4</sub> utilizzando la reazione allo stato solido è fattibile, con un rigoroso requisito di un'atmosfera di sintesi inerte. La logica è prevenire l'ossidazione e la formazione di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che è inevitabile se la calcinazione viene condotta in presenza di gas O2 nell'aria. Introducendo un gas inerte come Ar, la calcinazione di FePO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con un agente riducente (zucchero) è possibile per la formazione di materiali LiFePO<sub>4</sub>.[155 – Markey et al., 2020] In questo caso, la qualità del precursore FePO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O determina in gran parte le prestazioni effettive del materiale catodico ottenuto.[29 - Ghahreman et al., 2021] In questa stessa atmosfera, inoltre, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> come fonte di ferro potrebbe essere utilizzato anche per la sintesi allo stato solido di LiFePO<sub>4</sub>, con una fase precedente che prevedeva la macinazione a sfere di FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, calcinazione a 350°C per 10 ore e poi a 600°C per 10 ore. [156 – Xuanye et al., 2016] Il metodo alternativo per sintetizzare LiFePO<sub>4</sub> comprende il processo idrotermale che utilizza, solitamente, FeSO<sub>4</sub>, LiOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in acqua deionizzata, in cui la soluzione deve essere riscaldata in un'autoclave a T=150-220°C (con temperatura ottimale solitamente a 180°C) per 5 ore. [157 – Nguyen et al., 2021] Il processo di riduzione del carbonio-termico può essere utilizzato anche per rigenerare LiFePO<sub>4</sub>. In questo metodo, un precursore di FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O può essere prodotto dalla soluzione derivante dal leaching mediante trattamento termico ed, in seguito, può essere calcinato con Li<sub>2</sub>CO3 e glucosio in ambiente inerte, con N<sub>2</sub>, per produrre il materiale catodico. Nel complesso, LiFePO<sub>4</sub> rigenerato tramite riduzione termica del carbonio ha prestazioni elettrochimiche superiori rispetto a quello rigenerato tramite reazione allo stato solido.[158 – Yang et al., 2021]

Infine, vi è anche la possibilità di sintetizzare il catodo tramite processo al microonde, il quale presenta, insieme a quello idrotermale, notevoli vantaggi rispetto alla tradizionale reazione allo stato solido, soprattutto in termini di dimensione delle particelle più facilmente controllabile, che è favorevole all'ottimizzazione dell'intercalazione degli ioni Li<sup>+</sup>. Un'elevata temperatura di reazione, inoltre, porta a un tasso di crescita inferiore del nucleo di LiFePO<sub>4</sub>, con conseguente dimensione dei grani minore, la quale può ridurre la distanza di diffusione degli ioni di litio e migliorare le prestazioni elettrochimiche del catodo.**[29 – Ghahreman et al., 2021]** 

Precursori Li, Fe e P	Concentrazione	Precursore C	T (°C)	t (h)	Rif
$Li_2CO_3 + FePO_4$	\	Glucosio (10%wt)	750	8	47
$Li_2CO_3 + FePO_4$	1,05:1	Saccarosio (12%wt)	700	10	40
$Li_2CO_3 + FePO_4$	L:F:P=1,05:1:1	Saccarosio (20%wt)	700	10	41
$Li_2CO_3 + FePO_4*H_2O$	2:1:4	Carbonio	600	24	15
$Li_2CO_3 + FePO_4$	L:F:P=1:1:1	Glucosio (20%wt)	700	3	26
LiOH + FePO <sub>4</sub>	\	Saccarosio	700	8	50

Tabella 10 - Parametri del processo di conversione a materiali attivi tramite processo tradizionale (solo calcinazione)

$LiOH + FeSO_4*7H_2O + H_3PO_4 + C_2H_6O_2$	3:1:1:0,1	Glucosio	600	6	52
Fe(AcAc) <sub>3</sub> + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	١	Triton-X in butanolo (2% vol.)	450	1	53
$Li_2CO_3 + FePO_4$	6:3:1	Glucosio	700	6	57
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + LiNO <sub>3</sub> +		Glucosio	700	24	58
$Fe(NO)_3*9H_2O + C_2H_6O_2$	\ \	Glucosio	700	27	50
$Li_2CO_3 + FeC_2O_4*H_2O +$			550	12	50
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	\ \	N N	550	12	37
$Li_2SO_4*H_2O + KH_2PO_4 + KOH$	0,96g; 0,68g; 0,392g;	Saccarosio	600	4	61
+ FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O in EG/H <sub>2</sub> O	1,39; 40mL	Saccarosio	000		01
$Li_2CO_3 + FePO_4*2H_2O$	20g/1mol di FePO4	Glucosio	650	12	62
$FeN_3O_9*9H_2O + NH_4H_2PO_4 +$			700	4	0
$LiNO_3 + C_2H_5NO_2$	λ	۱. ۱	/00	-	05
$Li_2CO_3 + Fe_2O_3 + NH_4H_2PO_4$	\	Saccarosio	700	1	65
$FeSO_4*7H_2O + H_3PO_4 +$	I.E.D-2.1.1	Chucosia (2.52g)	650	6	67
$C_6H_8O_6 + LiOH^*H_2O$	L.I.I - J.I.I	Giucosio (2,53g)	050	0	07
$\mathrm{Li}_{3}\mathrm{PO}_{4} + \mathrm{Fe}(\mathrm{NO}_{3})_{3} + \mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4} +$	1.3.2.0 5		800	3	60
acido citrico	1.5.2.0,5	N N	800	5	07
$LiOH + Fe(NO_3)_3 + H_3PO_4$ in	1.1.1		700	18	70
PVP/N e DMF	1.1.1	N N	700	10	10
$LiOH*H_2O + FeSO_4*7H_2O +$	I.F.D-3.1.1.50	Saccarosio	650	6	71
PhyA in glicole etilenico	L.I.I - 5.1.1,59	Saccarosio	050	0	/1
$FePO_4*4H_2O + LiOH*H_2O$	\	PP (36,8g)	650	10	72
FePO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	\	Glucosio (60g/1mol FePO4)	650	10	96

[15 – Yadav et al., 2020]; [26 – Kumar et a., 2020]; [40 – Jin et al., 2022]; [41 – Zheng et al., 2016]; [47 – Liu et al., 2021]; [50 – Jeaong et al., 2015]; [52 – Peter et al., 2017]; [53 – Alexis et al., 2016]; [57 – Xiang et al., 2018]; [58 – Shuxin et al., 2014]; [59 – Raza et al., 2013]; [61 – Liang et al., 2019]; [62 – Chien et al., 2014]; [63 – Swapnil et al., 2019]; [65 – Satoshi et al., 2013]; [67 – Li et al., 2015]; [69 – Jeong et al., 2019]; [70 – Zhaoxia et al., 2020]; [71 – Yin et al., 2021]; [72 – Mi et al., 2005]; [96 – Liu et al., 2018]

Tabella 11 - Parametri del	processo di conversione	a materiali attivi tramite	autoclave più calcinazione
I ubchu II I urumcht uch	processo ai conversione	a materian aniri n'antic	uniocure più curemazione

Procursori I i Foo P	Cono	Precursore	Autoclave		Calcinazione		Dif
i i ccui soi i Li, i e e i	Conc.	С	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	<b>NII</b>
		Zucchero +		5		١	
$FeSO_4*7H_2O + H_3PO_4 +$	L.E.D_2.1.1	MWCNT	180		١		40
LiOH	L:F:F-5:1:1	(1,3g/L;					49
		0,8g/L)					
$FeSO_4*7H_2O + LiNO_3 +$	\	Glucosio	120	2	650	6	51
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	X X	(15%wt)	120	3	650	0	51
$LiOH*H_2O + H_3PO_4 +$	2.1.1	Saccarosio	150	0.2	650	5	55
$C_{12}H_{22}FeO_{14}$	5.1.1	(20%wt)	130	0,5	030	3	33

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + PEG4000 + LiOH + FeSO <sub>4</sub>	150mL 1M; 600mL; 450mL 1M; 300mL 0,5M	Glucosio (17%wt)	180	١	600	5	56
$(CTAB + C_2H_5OH) + CH_3COOLi*2H_2O + Fe(NO_3)_3*9H_2O + H_3PO_4$	L:F:P=1:1:1	Acido citrico (1:2,5%wt)	160	3	700	18	60
$FeSO_4*7H_2O + H_3PO_4 + LiOH*H_2O + C_6H_8O_7 in C_2H_6O_2 e DI$	1:1:3:0,33	Saccarosio (1/0,25)	180	6	600	6	64
$FeCl_2*4H_2O + C_2H_6O_2 + Li_3PO_4$	2mmol; 5mL; 2mmol	Glucosio (0,1M)	80	3	600	2	66
FeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> in DI	2,44g; 1,04g	\	180	12	700	10	68

 [49 - Chen et al., 2006]; [51 - Jinxue et al., 2013]; [55 - Chang et al., 2011]; [56 - Shiliu et al., 2010]; [60 - Young et al., 2014];

 [64 - Yongbing et al., 2014]; [66 - Shiliu et al., 2013]; [68 - Goudong et al., 2019]

Precursori Li, Fe e	Cono	Precursore	Micr	oonde	Calcinazione		D;f
Р	Conc.	С	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (h)	КП
$Fe-(CH_{3}COO)_{2} + H_{3}PO_{4} + Li-$ (CH_{3}COO)	1:1:1	GO (5%wt)	300	20	600	12	54
FePO <sub>4</sub> *4H <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,114g; 0,185g	Glucosio (0,5g)	١	(20"- 10")x4	\	١	73
$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{Fe} + \mathrm{H}_3\mathrm{PO}_4 + (\mathrm{SO}_4)_2*6\mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{LiOH}$	١	Carbon black (5%wt)	١	\	١	١	74
$\begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$	0,15mol; 0,05mol; 0,5g; 20mL; 50mL	Glucosio (30%wt)	200	10	700	1	75
$\begin{array}{c} CH_3COOLi*2H_2O + \\ (C_2H_3O_2)Fe + H_3PO_4 + \\ C_6H_{14}O_4 \end{array}$	L:F:P=1:1:1	C super P (3%wt)	310	1,5	600	12	76
$\frac{\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2}{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$	١	\	١	10	\	١	77
$LiOH*H_2O + H_3PO_4 + FeSO_4*7H_2O + C_6H_8O_6$	0,15mol; 0,05mol; 0,05mol; 0,15g; 60mL	Glucosio (30%wt)	160	62,5	700	1	78
$ \begin{array}{c} \text{LiOH*H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \\ \text{FeSO}_4*7\text{H}_2\text{O} + \\ \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{GO} \end{array} $	0,15mol; 0,05mol; 60mL;	Glucosio (30%wt)	200	10	700	1	79

Tabella 12 - Parametri del processo di conversione a materiali attivi tramite microonde più calcinazione

	0,05mol; 0,5g; 20mL; 50mL						
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O + LiOH*H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	\	Acetilene (2%wt)	\	30	600	15	79
FePO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O + LiOH	L:F:P=1:1:1	Saccarosio (12,4g/mol di FePO4)	700	15	١	\	80
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O + Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,7g; 12%wt	C + glucosio (3,4%wt; 8,6%wt)	300	١	\	\	81
Fe(III)-citrato + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	L:F:P=1:1:1	١	100	12	700	1	82
$FeC_2O_4*H_2O + Li_2CO_3 + NH_4H_2PO_4$	١	C6H8O7 + GO (15%wt; 3%wt)	١	5	١	\	83
$LiOH + H_3PO_4 + FeSO_4*7H_2O + C_6H_8O_6 + glicerolo$	0,15mol; 0,05mol; 0,05mol; 0,4g; 70mL	Glucosio (30%wt)	200	10	700	1	84
LiOH + acetato di Fe + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	١	Saccarosio (18%wt)	300	5	700	1	85
LiOH + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + FeSO <sub>4</sub>	L:F:P=3:1:1	/	235	15	700	1	85
NaOH + acetato di Fe + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,3mM; 5,2mM; 5,1mM	\	300	15	١	١	86
$FePO_4 + HNO_3 + FePO_4*4H_2O + C_6H_8O_6$	5mmol; 20mL; 5mmol; 2,5mmol	١	١	5"-5"	700	6	87
LiOH + acetato di Fe in TEG + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	\	\	300	5	١	١	88
LiOH + acetato di Fe in TEG + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	\	/	300	5	١	١	89
LiCl + acetato di Fe + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4mL; 1mL; 0,5mmol	Glucosio (30%wt)	50; 195	5; 3	550	6	90
LiOH*H <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	0,219mol; 5,14mL; 0,072mol	C5H6O2 (1,52mL per 0,019mol LiFePO4)	180	14	700	3	91
$FeSO4*7H_2O + H_3PO_4 \\ + GO + LiOH*H_2O$	L:F:P=3:1:1	\	\	10	\	١	92

$FeC_2O_4*2H_2O + LiOH$ $*H_2O + NH_4H_2PO_4$	١	C super P + glicina (20%wt)	\	4	750	5	93
$CH_{3}CO_{2}Li^{*}2H_{2}O + H_{3}PO_{4} + FeSO_{4}^{*}7H_{2}O$	١	\	200	10	١	١	94
$\frac{\text{LiOH}^*\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{FeSO}_4^*7\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$	0,6623g; 0,567g; 1,404g; 0,1g	Glucosio	160	20	700	3	95

[54 – Lim et al., 2016]; [73 – Hongli et al., 2010]; [74 – Park et al., 2003]; [75 – Guo et al., 2016]; [76 – Baboo et al., 2015]; [77 – Higuchi et al., 2003]; [78 – Shuqing et al., 2014]; [79 – Wei et al., 2017]; [80 – Lin et al., 2011]; [81 – Beninati et al., 2008]; [82 – Beninati et al., 2009]; [83 – Wang et al., 2014]; [84 – Guo et al., 2018]; [85 – Murugan et al., 2008]; [86 – Praneetha et al., 2013]; [87 – Shen et al., 2011]; [88 – Muraliganth et al., 2008]; [89 – Vadivel et al., 2008]; [90 – Zeng et al., 2013]; [91 – Yang et al., 2018]; [92 – Liu et al., 2020]; [93 – Calderon et al., 2017]; [94 – Bezerra et al., 2021]; [95 – Gao et al., 2017]

Ovviamente, anche in questo caso è stata applicata la stessa procedura delle altre due fasi del processo idrometallurgico. In particolare, nella tabella 10 sono stati riportati i paper che sfruttavano un processo standard, basato, quindi, su una semplice calcinazione ad elevata temperatura. Nelle tabelle 11 e 12, invece, vi sono due tipologie di processo più innovative, perché accoppiano la calcinazione, nel primo caso, con un processo in autoclave, mentre nel secondo con un processo al microonde.

Rielaborando, quindi, i dati ottenuti, si possono notare le variazioni dell'ultima fase di calcinazione nei tre processi. Dai grafici nelle figure 22 e 23 e dalla tabella 13, si può notare una netta riduzione nel tempo di calcinazione nei due casi che sfruttano il processo in autoclave e in microonde.



Figura 22 - Grafico sulle temperature utilizzate negli esempi della tabella sul processo di conversione a materiali attivi



Figura 23 - Grafico sui tempi utilizzati negli esempi della tabella sul processo di conversione a materili attivi

		Temperatu	ra		Tempo			
	Processo	Autoclave +	Microonde +	Processo	Autoclave +	Microonde +		
	standard	calcinazione	calcinazione	standard	calcinazione	calcinazione		
Valore minimo	450	600	550	1	2	1		
Primo quartile	650	600	650	4	5	1		
Valore mediano	700	650	700	8	6	3		
Secondo quartile	700	675	700	10	8	6		
Valore massimo	800	700	750	24	18	15		

Tabella 13 - Estrapolazione dei risultati derivanti dai grafici sul processo di conversione a materiali attivi

## 2.4. Definizione di processo sostenibile

Come è già stato citato all'inizio, un processo può essere definito realmente sostenibile se rispecchia i punti della Green Chemistry. In generale, però, risulta essere molto complesso riuscire a soddisfarli tutti e 12, perciò è necessario riuscire a definire quali possano essere quelli attuabili. Nello specifico, in questa tesi ci siamo posti l'obiettivo di riuscire a soddisfarne almeno 3 dei seguenti 5 punti: utilizzare sostanze chimiche il meno pericolose possibile, valutando la scheda di sicurezza dei solventi; progettare dei prodotti chimici il più sicuri possibile, valutando anche la loro concentrazione, per ridurla al minimo; utilizzare solventi ausiliari sicuri o eliminarli completamente; valutare la degradabilità dei prodotti di scarto ottenuti, in modo che siano il meno dannosi possibile; valutare quanto possano essere dannosi i materiali che verranno utilizzati ed i prodotti ottenuti nel caso di un possibile incidente. In questo modo sarà possibile avere una sorta di scala per mettere a confronto il processo standard con quello sviluppato in questa tesi.

Per quanto riguarda il processo idrometallurgico, ad esempio, uno dei principali problemi legati all'impatto ambientale è quello dell'utilizzo di agenti chimici aggressivi, come l'acido solforico, molto spesso accoppiato l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'obiettivo, quindi, di questa tesi sarà cercare una possibile alternativa a questo prodotto chimico, sostituendolo con un acido organico, come ad esempio l'acido citrico, cercando, allo stesso tempo, di eliminare

 $l'H_2O_2$  o qualunque altro agente. In più, per migliorare l'efficacia del processo, verranno utilizzati dei pretrattamenti, come il ball-milling, la sabbiatura e il bagno ad ultrasuoni, puntando, inoltre, a ridurre il più possibile il tempo e la temperatura di processo.

## 2.5. Approccio bibliografico

Per quel che riguarda lo studio bibliografico svolto per questa tesi, sono stati riportati alcuni grafici per spiegare l'approccio e i risultati della ricerca dei vari paper trovati. In particolare, i primi cinque (figure dalla 24 alla 28) sono più di natura generale e vanno a sottolineare la tipologia e l'impronta dei paper, mentre i successivi (figure dalla 29 alla 39) entrano maggiormente a fondo nel tema della tesi.

La figura 24 rappresenta una semplice classificazione dei paper in base all'anno di pubblicazione, mostrando una maggior concentrazione dal 2015 al 2021, il che sottolinea quanto sia recente ed attuale questo tipo di studio. le figure 25 e 26 mostrano, invece, la loro tipologia (sempre in base all'anno di pubblicazione), sottolineando la netta prevalenza degli articoli rispetto a review, conference paper e chapter book.

Infine, per quanto riguarda gli ultimi due grafici (figure 27 e 28), vi è una classificazione rispetto ai sustainable developments, molto importanti data la continua ricerca verso un'economia più sostenibile. Dai risultati, si può notare che gli studi si concentrino maggiormente sul tema dell'"Affordable and clean energy", in primis, e sul "Responsible consumption and production", subito dopo.



Figura 24 - Classificazione degli articoli trovati in base all'anno di pubblicazione



Figura 25 - N° di articoli in base alla loro tipologia



Figura 26 – Classificazione articoli secondo la tipologia in base all'anno di pubblicazione



Figura 27 – N° di articoli in base al Sustainable developments



Figura 28 – Classificazione degli articoli secondo il Sustainable developments in base all'anno di pubblicazione

Nei grafici successivi, invece, come accennato in precedenza, ci si concentra maggiormente sugli argomenti trattati in relazione alla tesi.

In particolare, nella figura 29 vi è una classificazione in base alla tipologia dei processi studiati per il riciclo, ovvero direct recycling, pirometallurgia, idrometallurgia e bioleaching. Tra questi, i primi tre sono quelli maggiormente studiati e, come si può facilmente notare, la maggior parte della ricerca si è concentrata negli ultimi tre anni.



Figura 29 – Classificazione degli articoli utilizzati per i processi di riciclo in base all'anno di pubblicazione

Gli ultimi grafici, invece, riguardano il processo idrometallurgico nel suo complesso. Nello specifico, le figure 30 e 31, permettono di avere un'idea del numero di articoli utilizzati per fase di processo, mentre gli altri entrano ancora di più nello specifico delle tre fasi. Come si può vedere, dal primo grafico, è stato utilizzato un maggior numero di articoli per il processo finale di conversione a materiali attivi. Questo perché era la fase meno conosciuta e, perciò, è stato necessario svolgere una più accurata ricerca bibliografica per capire lo stato dell'arte. Nel secondo, invece, gli stessi articoli del primo grafico sono stati classificati anche in base all'anno di pubblicazione, mostrando, ancora una volta, che la maggior parte di essi si concentri negli ultimi anni.



Figura 30 - Classificazione degli articoli utilizzati in base alla fase del processo idrometallurgico



Figura 31 – Classificazione degli articoli utilizzati per le tre fasi del processo metallurgico in base all'anno di pubblicazione

Scendendo ancora di più nello specifico, i seguenti grafici mostrano i parametri più importanti delle tre fasi del processo idrometallurgico.

Ad esempio, la ricerca bibliografica ha mostrato due diverse tipologie di approccio alla prima fase del processo: da un lato il leaching, dall'altro il processo meccanochimico (figura 32). Dato che la nostra scelta, fin dal

principio, è ricaduta sul leaching, è normale che il maggior numero dei paper trovati si concentri su questa tipologia di processo.

I grafici nelle figure 33, 34 e 35, invece, guardano più da vicino le caratteristiche del leaching stesso e, di conseguenza, i risultati sono stati utili per definire le proprietà da cui partire. Ad esempio, si può vedere molto bene dal primo che gli acidi maggiormente utilizzati sono quelli inorganici, tra i quali (figura 34), quello solforico rappresenta la fetta maggiore (il quale, perciò, è stato sfruttato come riferimento per lo sviluppo del nostro processo).

Infine, un'altra caratteristica importante da sottolineare è stata l'eventuale aggiunta di un agente ossidante coadiuvante (figura 35), utile per migliorare ulteriormente l'efficienza del processo. In questo caso, la maggior parte dei paper trovati ha utilizzato l'agente (solitamente  $H_2O_2$ ) nel processo sviluppato.



Figura 32 – Classificazione dei paper in base alla tipologia di trattamento chimico utilizzata nella prima fase del processo



Figura 33 – Classificazione in base alla tipologia di acido utilizzato per il processo di leaching



Figura 34 – Classificazione in base all'acido utilizzato nel processo di leaching



Figura 35 - Classificazione in base all'utilizzo o meno di un agente ossidante nella fase di leaching

Per quanto riguarda la seconda fase di processo (recupero e precipitazione), i parametri che sono stati presi maggiormente in considerazione sono stati gli agenti utilizzati nel processo (figure 36 e 37). Per quanto riguarda il primo grafico, si può vedere molto bene che l'NaOH è nettamente l'agente più studiato per la fase di precipitazione di ferro e fosforo, mentre per la precipitazione del litio il carbonato di sodio (Na2CO3) ha la netta predominanza rispetto agli altri.

Anche in questo caso, i risultati ottenuti sono stati molto utili per lo sviluppo del nostro processo.



Figura 36 - Classificazione in base al composto utilizzato per la precipitazione di ferro e fosforo



Figura 37 - Classificazione in base al composto utilizzato per la precipitazione del litio

Infine, per quanto riguarda l'ultima fase del processo, sono state trovate tre tipologie di processo (figura 38). Quella standard, che si basava semplicemente su una calcinazione, un processo che sfruttava un primo trattamento in autoclave e dopo una calcinazione e l'ultima tipologia che utilizzava un processo con il microonde più la calcinazione. Delle tre tipologie è stato fatto uno studio più approfondito su quello al microonde, poiché era la scelta alternativa a quello standard, per provare ad abbassare il numero di ore ad alta temperatura all'interno del processo.

L'ultimo parametro da tenere in considerazione è stato il precursore del carbonio da utilizzare (figura 39). Come si può vedere dall'ultimo grafico, il glucosio, seguito dal saccarosio, è quello maggiormente sfruttato.



Figura 38 - Classificazione in base alla tipologia di processo utilizzata per la conversione a materiali attivi



Figura 39 - Classificazione in base al precursore del carbonio utilizzato

# 3. Materiali e metodi

## 3.1 Strumentazione

#### 3.2.1 Processo

Partendo dai catodi, sottoforma di fogli, composti dal materiale attivo (LiFePO<sub>4</sub>) e dal collettore ci corrente (alluminio) Per la riuscita del processo sono stati utilizzati i seguenti composti chimici: idrossido di sodio (NaOH), per il pretrattamento e la fase di precipitazione, gli acidi solforico e citrico, per la fase di leaching, l'acqua ossigenata, per il leaching, e il carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) per la fase di precipitazione del litio.

**Catodi.** Il materiale di partenza, catodi a fine vita, è stato fornito dalla MIDAC Batteries SPA. Essi sono composti da uno strato di materiale attivo (LiFePO<sub>4</sub>) posto sopra una lamina sottile di alluminio (con la funzione di collettore di corrente).

**Idrossido di sodio.** In pellet, con purezza > 98%, della Honeywell/Fluka. CAS [1310-73-2]. Esso è stato utilizzato, con concentrazioni di 0,5M e 1M, nella fase di pretrattamento iniziale e nella fase di precipitazione in concentrazione di 1M (solo nelle prime ripetizioni) e 10M.

Acido solforico. In forma liquida, con purezza del 96%, della Carlo Erba Reagents. CAS [7664-93-9]. È stato utilizzato come acido per il processo di leaching standard, in concentrazione pari a 1M.

Acido citrico. In polvere, con purezza > 99,5%, della Sigma-Aldrich; CAS [77-92-9]. È stato utilizzato come acido alternativo a quello solforico, per lo sviluppo di un processo più green, accoppiato, in alcune ripetizioni, all'acqua ossigenata. Le concentrazioni sono state: 1M, 0,5M e 0,25M.

Acqua ossigenata. In forma liquida, al 30% (diluita, in seguito, con acqua distillata per avere una concentrazione del 6%), della Carlo Erba Reagents. CAS [7722-84-1]. Utilizzata insieme all'acido citrico nella fase di leaching.

**Carbonato di sodio.** Anidro, reagent grade, in polvere, della Scharlau; CAS [497-19-8]. Importante per la precipitazione ed il recupero del carbonato di litio.

**Glucosio.** È stato utilizzato del D(+)glucosio anidro della Carlo Erba Reagents. Utilizzato nella fase di conversione a materiali attivi come fonte di carbonio.

Per quanto riguarda, invece, la strumentazione, sono stati utilizzati: bilancia, forno ad ultrasuoni, essiccatore, mulino e setacciatore per il pretrattamento, piastra magnetica, sia riscaldante che non, centrifuga ed essiccatore per leaching e precipitazione. In più è stato utilizzato un forno a muffola con atmosfera non controllata per la conversione dell'FePO<sub>4</sub> da amorfo a cristallino e uno con atmosfera controllata (in Ar) per la conversione a materiali attivi. Di fondamentale importanza è stato anche il piaccametro, per avere una maggiore precisione durante le fasi di precipitazione.

**Bilance.** Sono state utilizzate una bilancia PLJ (foto a sinistra nella figura 40) ed una ABJ-NM/ABS-N della KERN (figura 40 a destra). Utilizzate durante tutto il processo per pesare i campioni e calcolare i bilanci di massa. La seconda, essendo più precisa, è stata utilizzata quando le polveri ottenute avevano un peso inferiore al grammo.



Figura 40 - Bilance utilizzate

Ultrasuoni. È stato utilizzato il modello SONOREX DIGIPLUS, della Bandelin. La tecnica degli ultrasuoni sfrutta delle onde, che si muovono attraverso acqua distillata, per provocare uno sforzo meccanico sui campioni. Nello specifico, gli ultrasuoni sono stati sfruttati per favorire la separazione tra il materiale attivo ed il collettore di corrente durante la fase di pretrattamento.



Figura 41 - Forno ad ultrasuoni per il pretrattamento

**Essiccatore.** È stato utilizzato il modello TCN 30 della ARGO LAB. Utilizzato, ovviamente, per far evaporare l'acqua distillata dopo che i campioni sono stati risciacquati e prepararli per le analisi o gli step successivi del processo.



Figura 42 - Forno utilizzato per l'essiccazione

**Mulino per macinazione.** Il modello del mulino che è stato utilizzato è MM 200 della Retsch. Esso sfrutta l'oscillazione ad alta frequenza e l'eventuale presenza di sfere per ridurre la dimensione dei campioni. Nel nostro caso sono state utilizzate 2 sfere in carburo di tungsteno con diametro di 0,5cm. L'obiettivo nell'utilizzo di questo strumento è stato di produrre contemporaneamente il distaccamento del materiale attivo dal collettore e di produrne una polvere senza intaccare il collettore.



Figura 43 - Mulino a sfere per la macinazione

**Mulino per miscelazione.** Il modello del mulino che è stato utilizzato è MM 400 della Retsch. È stato utilizzato per miscelare i componenti utilizzati in seguito per la risintesi, ovvero, FePO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e glucosio. Il processo di miscelazione è stato fatto con delle sfere di zirconia di 0,5cm, per 3 ore a 20Hz.

**Setacciatore.** Ne è stato utilizzato uno della Giuliani. In questo caso il setacciatore è stato utilizzato con un'apertura di maglia molto grande (3,15mm) semplicemente perché vi era da separare la polvere del materiale attivo dai foglietti di collettore di corrente di circa 1cm2.

**Piastra magnetica.** È stato utilizzato il modello MULTISTIRRER 15 Magnetic Stirrers della VELP Scientifica. Nello specifico, è stata utilizzata per la fase di precipitazione con NaOH, in quanto non fosse necessario un controllo accurato della temperatura.



Figura 44 - Piastra magnetica

**Piastra magnetica riscaldante.** È stata utilizzata una AREX-6DIGITAL PRO Heating Magnetic Stirrer, con annessa termocoppia VTF EVO Digital thermoregulator, entrambi della VELP Scientifica SRL. Rispetto alla prima piastra, questa è stata utilizzata nella fase di leaching e in quella di precipitazione dei composti del litio, perché è stato molto importante controllare la temperatura.



Figura 45 - Piastra magnetica riscaldante con annessa termocoppia

**Centrifuga.** È stata utilizzata la centrifuga Z 206 A della HERMLE Labor Technik. Essa è stata fondamentale per compattare le polveri ottenute e separarle dal liquido (che fosse la soluzione acida o semplice acqua distillata).



Figura 46 - Centrifuga

**Forno a muffola in aria.** È stato utilizzato un forno ZE V220 monofase della Prederi Vittorio e figli SNC. L'aria, in questo caso, è stata sfruttata per l'ossidazione, e quindi eliminazione, del carbonio, presente soprattutto nel residuo ottenuto dal processo con acido citrico.



Figura 47 - Forno a muffola senza atmosfera controllata

**Forno a muffola in atmosfera controllata (Ar).** Il modello del forno è MTF 12/38/400 della Carbolite. È stato utilizzato nella fase finale di risintesi per ottenere le polveri catodiche rigenerate. È stata necessaria un'atmosfera inerte, poiché essendo una sintesi ad elevata temperatura (700°C), senza di essa ci sarebbe stata l'ossidazione e, quindi, la perdita del carbonio presente come legante.



Figura 48 - Forno a muffola con atmosfera controllata

**PHmetro.** È stato utilizzato il modello Multi 3620 IDS, con la sonda SenTix 940, entrambi della WTW. È stato fondamentale nel processo di precipitazione per avere una maggiore precisione sul pH, evitando una possibile sovrapposizione dei vari precipitati (soprattutto nel processo con l'acido solforico)



Figura 49 - PHmetro portatile

### 3.2.2 Caratterizzazioni

Per quanto riguarda le caratterizzazioni, sono state utilizzate principalmente la spettroscopia a fluorescenza di raggi X (XRF), per verificare la presenza di ferro e fosforo e per il calcolo dei bilanci di massa, la cristallografia

a raggi X (XRD), per valutare l'effettiva presenza dei composti utili (principalmente FePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), nonché dei precipitati contenenti le impurezze da eliminare, e per verificare la presenza del litio e la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), per valutare il contenuto di litio presente, soprattutto, nella polvere post-trattamento, nei residui post-leaching e nei sali di litio, in modo da poter fare i bilanci di massa.

**XRF.** È stato utilizzato il modello NEX-DE Series della RIGAKU. Essendo una prova di tipo quantitativo, è stato utile per il calcolo dei bilanci di massa, in particolare, di ferro e fosforo (purtroppo il litio non può essere rilevato).



Figura 50 - Strumento per l'analisi XRF

**XRD.** Il modello è PANanalytical X'Pert (Cu K alfa radiation) with a PIXcel detector under the condition 10-80° (2theta) con uno step size di 0.026°/s. È stato utilizzato per ottenere gli spettri dei composti ottenuti dal leaching e dalla precipitazione, in modo da verificare la presenza dei composti di interesse.

**ICP-MS.** Dato che con l'analisi XRF non è stato possibile identificare il litio, è stato necessario svolgere un'analisi all'ICP-MS, per poterne calcolare i bilanci di massa. La procedura di dissoluzione è stata eseguita in un forno a microonde della ditta Milestone (mod. 1200 MEGA). La miscela di attacco è composta da 5 ml di acqua regia. Il volume finale delle soluzioni è di 20 mL. Sono state eseguite tre repliche per ciascun campione. Il contenuto degli elementi è stato determinato mediante l'impiego di uno spettrometro di emissione ottica con sorgente a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-OES) della ditta Perkin Elmer (mod. 7000 DV). Lo strumento è equipaggiato con un nebulizzatore a tubi concentrici in PEEK, una camera di nebulizzazione ciclonica ed un monocromatore Echelle.



Come si può vedere dallo schema in figura 51, il processo di riciclo dei catodi LFP è stato suddiviso in quattro fasi: pretrattamento, leaching, precipitazione con NaOH e precipitazione del litio. Tutte queste fasi sono state studiate non solo in ottica di laboratorio, ma anche pensando ad una possibile applicazione a livello industriale.



Figura 52 - Schema delle fasi del pretrattamento

Il materiale di partenza era costituito da fogli composti da uno strato di materiale attivo (LiFePO<sub>4</sub>) e da uno di alluminio (con funzione di collettore di corrente).

L'obiettivo del pretrattamento è stato, in primis, quello di separare i due strati e, successivamente di ottenere la polvere di materiale attivo da trattare. In figura 52 si possono vedere gli step del processo, nei quali i campioni, dapprima, sono stati tagliati, in piccoli quadratini di dimensioni inferiori al cm<sup>2</sup> in modo da facilitare le fasi successive, e, quindi, pesati. In seguito, sono stati inseriti in boccette da 50mL insieme ad acqua distillata e/o idrossido di sodio, con l'obiettivo, appunto, di ottenere il distacco del materiale attivo dal collettore di corrente. In questa fase, i parametri che sono stati fatti variare, come si vede dalla tabella 14, sono stati il rapporto solido-liquido (S/L), utilizzando 100 e 200g/L e la concentrazione dell'idrossido di sodio (0, 0,5 e 1M). Inoltre, la differenza sostanziale del processo è stato l'utilizzo o meno degli ultrasuoni (figura 53), impostati all'inizio al 50% per 5 minuti a temperatura ambiente e, in seguito, per provare a migliorarne l'efficienza, sono stati testati al 50% per 30 minuti e al 100% per 30 minuti. Nel caso, invece, senza ultrasuoni i campioni sono stati semplicemente lasciati riposare nelle boccette per 5 minuti.



Figura 53 - Campioni pronti per il trattamento in ultrasuoni

Dopo il trattamento in umido, i campioni sono stati separati dal liquido, risciacquati con acqua distillata e, infine, essiccati in forno a 70°C per almeno 6 ore (figura 54). Successivamente, pensando in ottica industriale

ed ottenere, quindi, una più semplice separazione tra il materiale attivo ed il collettore di corrente, in modo da avere due flussi di materiali diversi, i campioni sono stati prima macinati con sfere in carburo di tungsteno per 5 minuti a 10 Hz e poi setacciati manualmente con maglie da 3,15mm.



Figura 54 - Campioni posto nel forno ad essiccare

Infine, sia le polveri che i foglietti di alluminio sono stati caratterizzati tramite spettrometria a fluorescenza di raggi X (XRF), per capirne la composizione, verificare le eventuali impurezze e calcolare i bilanci di massa e le efficienze dei singoli step e dell'intero processo.

Compiono	$S/I_{\alpha}/I_{\alpha}$		0/ ultraguani	t ultrasuoni
Campione	5/L (g/L)	NaOH (MI)	% uitrasuoni	(min)
A1	100	0,0	50	5
A2	200	0,0	50	5
B1	100	0,5	50	5
B2	200	0,5	50	5
C1	100	1,0	50	5
C2	200	1,0	50	5
A3	100	0,0	0	\
A4	200	0,0	0	\
B3	100	0,5	0	\
B4	200	0,5	0	\
C3	100	1,0	0	\
C4	200	1,0	0	\
D1	100	0,0	50	30
D2	200	0,0	50	30
D1'	100	0,0	100	30
D2'	200	0,0	100	30

Tabella 14 - Classificazione iniziale dei campioni in base ai parametri variati

#### 3.1.2 Leaching



Figura 55 - Schema del processo di leaching e precipitazione che sfrutta l'acido solforico



Figura 56 - Schema del processo di leaching e precipitazione che sfrutta l'acido citrico

L'approccio iniziale a questa fase è stato quello di identificare, attraverso la letteratura, quale fosse uno dei processi standard, in modo da poterlo utilizzare come parametro di partenza e confrontarlo, in seguito, con il nostro processo sviluppato, sia dal punto di vista dell'efficienza che da quello dell'impatto ambientale. Tra le varie opzioni, il leaching con acido solforico sembrava essere quello maggiormente utilizzato, a partire dal quale abbiamo definito le condizioni iniziali (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, S/L = 50g/L, T = 40°C e t = 120 minuti).

Nella figura 55 si può vedere il processo con l'acido solforico nella sua completezza. L'obiettivo del leaching, in questo caso, è stato quello di solubilizzare direttamente i tre elementi principali che componevano la polvere, ovvero litio, ferro e fosforo, per poi ottenerli sottoforma di altri composti durante il processo di precipitazione. Come detto nei capitoli iniziali, il problema principale degli acidi inorganici riguarda il loro impatto sull'ambiente, perciò il nostro secondo obiettivo è stato quello di sviluppare un processo che sfruttasse un acido organico e che, eventualmente, migliorasse anche le condizioni sfruttate (ad esempio riducendo la concentrazione dell'acido stesso e/o abbassando la temperatura).

L'acido organico che abbiamo deciso di testare è stato quello citrico. Partendo nuovamente da circa un grammo di polvere, abbiamo definito le seguenti condizioni di partenza:  $C_6H_8O_7$  1M, S/L = 67g/L, T = 25°C e t = 60

minuti. Anche in questo caso, l'obiettivo iniziale è stato quello di solubilizzare tutti e tre gli elementi catodici. Questo processo è anche stato testato con l'aggiunta di  $H_2O_2$  all'acido citrico, il quale, diversamente dal caso precedente, è stato necessario per ossidare il ferro da +2 a +3, favorendo la formazione di FePO<sub>4</sub> amorfo nella polvere di partenza, lisciviando, perciò selettivamente solo il litio. Quest'ultimo caso è stato scelto come processo definitivo ed è rappresentato nella figura 56. Inoltre, il residuo di FePO<sub>4</sub> ottenuto è stato calcinato in aria a 700°C per 3 ore, da un lato, per favorirne la cristallizzazione, dall'altro, per eliminare il carbonio presente.

In entrambi i casi, il processo nel suo insieme si è svolto su una piastra magnetica riscaldante, sulla quale è stata posta una boccetta con l'acido prodotto, la polvere catodica ottenuta dal pretrattamento e una barretta magnetica per agitare la soluzione e favorire la reazione. Finita la fase di leaching, lo step successivo è stato quello di separare le polveri residue dalla soluzione acquosa tramite centrifugazione a 6000 rpm per 10 minuti (in alcuni casi ripetendola per 2 o più volte). Dopodiché, le polveri sono state risciacquate in acqua distillata, centrifugate nuovamente e, infine, essiccate in forno a 70°C per almeno 4 ore.

Le polveri ottenute sono state, in seguito, pesate ed analizzate con l'XRF, per valutarne la composizione e fare i bilanci di massa.



Figura 57 - Foto della fase di leaching. Il campione è immarso in un becker con acqua distillata per l'inserimento della termocoppia

### 3.1.3 Precipitazione

La fase di precipitazione (due esempi si possono vedere nella figura 58) è stata fondamentale da un lato per l'ottenimento dei composti necessari alla ri-sintesi del catodo LFP, dall'altro per l'eliminazione delle impurezze, in modo da ottenere i composti del litio (ottenuti nell'ultimo step di precipitazione) il più puri possibile. Il processo è stato suddiviso in due fasi, uguali dal punto di vista degli agenti utilizzati, sia per il leaching con acido solforico che per quello con acido citrico. Nella prima, come agente di precipitazione è

stato utilizzato l'idrossido di sodio (NaOH), in modo da far precipitare dei fosfati di ferro (solo nel caso dell'acido solforico) e delle impurezze, principalmente di ferro, sottoforma di idrossidi. All'inizio è stata scelta una concentrazione di 1M, ma vedendo che la quantità di liquido da inserire prima che avvenisse la precipitazione era troppo elevata, la concentrazione è stata aumentata a 10M. Questa prima precipitazione, in entrambi i casi, è avvenuta a temperatura ambiente su un piastra magnetica.

Di fondamentale importanza, inoltre, è stato il controllo del pH, poiché, soprattutto nel caso dell'acido solforico, vi era il rischio di sovrapporre le precipitazioni e, di conseguenza, ottenere dei precipitati con troppe impurezze. Nel caso dell'acido solforico, infatti, la prima fase di precipitazione era suddivisa in 3 sottofasi: a pH di 1,9-2,1 è stato ottenuto FePO<sub>4</sub> amorfo (il quale, anche in questo caso, è stato trattato termicamente a 700°C per ottenere una struttura cristallina), a pH di circa 5,5 è stato ottenuto un altro fosfato di ferro, la Vivianite, trattato anch'esso termicamente, e pH di circa 11,5-12 sono precipitate delle impurezze. Nel caso, invece, dell'acido citrico, vi è stata una singola precipitazione a pH tra 11 e 12,5, con la formazione di un composto non identificato, ma molto simile nel colore all'ultimo precipitato del processo con l'acido solforico.



Figura 58 - Esempi di precipitazione: a sinistra nel processo dell'acido citrico; a destra in quello con acido solforico

Nella seconda fase di precipitazione (figura 59), invece, l'obiettivo è stato quello di recuperare il litio, innanzitutto, riscaldando la soluzione a 95°C per circa un'ora, lasciando il sistema aperto in modo da far evaporare dell'acqua e concentrare la soluzione, favorendo la precipitazione di Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. In seguito, alla soluzione rimanente, è stato aggiunto del carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) al 30% a 95°C sotto agitazione magnetica per 2 ore, lasciando, anche in questo caso, evaporare l'acqua, in modo da ottenere carbonato di litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).



Figura 59 - Esempio di precipitazione del carbonato di litio

Ovviamente, dopo ogni precipitazione, il precipitato è stato separato dal liquido tramite centrifugazione, per poi essere risciacquato con acqua distillata e, infine, essiccato in forno a 70°C per almeno 4 ore. Il risultato si può vedere in figura 60.



Figura 60 - Esempi di campioni dopo la centrifugazione

Le polveri ottenute sono state, poi, pesate ed analizzate con l'XRF e, alcune di esse, con l'ICP per valutarne la composizione e fare i bilanci di massa.

# 4. Risultati e discussione

## 4.1 Ottimizzazione del pretrattamento

Partendo dalla fase iniziale, il pretrattamento, per valutare le prestazioni in base alla variazione dei diversi parametri, è stata verificata, innanzitutto visivamente, la separazione tra materiale attivo (nella tabella 15 identificato come "AM") e collettore di corrente ("CC") dopo la macinazione. Infatti, ad esempio, senza ultrasuoni, il caso con sola acqua portava, anche dopo macinazione, ad un residuo molto elevato di materiale attivo sul collettore di corrente, come si può anche vedere dall'immagine a sinistra nella figura 61. Per gli altri campioni, invece, essendo i risultati molto simili, è stato necessario calcolare i bilanci di massa dopo il trattamento in umido e dopo il processo di macinazione più setacciatura. Un esempio è riportato nella foto a destra della figura 61, nella quale i foglietti di collettore sono perfettamente puliti ad occhio nudo, mostrando, quindi, una migliore efficienza nelle condizioni di pretrattamento.



Figura 61 - Campioni del collettore di corrente dopo pretrattamenti in condizioni differenti

Quindi, sono state messe a confronto le percentuali di materiale perso durante il processo, quelle di alluminio nel materiale attivo e quelle di ferro e fosforo nel collettore, confrontandole sia in valore assoluto che in base al rapporto solido-liquido, alla concentrazione di NaOH e alla percentuale di ultrasuoni utilizzata. Questo, perché uno degli obiettivi era quello di staccare il materiale attivo, lasciando il collettore il più pulito possibile, e, allo stesso tempo, avere un bassissima quantità di alluminio nel materiale attivo.

I valori riportati nelle tabelle 15 e 16 sono stati ottenuti a partire dalle analisi XRF delle polveri e dei foglietti di collettore alla fine della macinazione. In particolare, la prima tabella riporta i campioni che sono stati trattati con gli ultrasuoni, mentre la seconda quelli lasciati semplicemente riposare in acqua e/o idrossido di sodio. Inoltre, sono state fatte tre analisi per ogni campione, per poi calcolarne una media e la deviazione standard in modo da avere dei risultati più completi. Per quanto riguarda i campioni di materiale attivo, in più, sono stati calcolati in modo stechiometrico (perché l'XRF non li identifica) anche i contenuti di litio ed ossigeno.

		Medie con deviazioni standard (mg/kg)						
Campioni	Materiale	Al	Li*	Р	Fe	0*		
A 1	A M	$2467 \pm 12$	28431 ±	$117667 \pm$	$246000 \pm$	$262867 \pm$		
$\begin{array}{c} \mathbf{AI} \\ (100  \text{g/I}  \text{N}_{2} \text{OH} \ 0 \text{M} \end{array}$	AM	$2407 \pm 12$	1163	7095	6000	10749		
US 50% 5')	CC	$789333 \pm 50013$	\	$7317\pm727$	$7787\pm502$	١		
	AM	$4527\pm330$	27810 ± 2255	$\frac{116000 \pm}{11358}$	$\begin{array}{c} 239000 \pm \\ 15875 \end{array}$	$\begin{array}{r} 257126 \pm \\ 20848 \end{array}$		
US 50% 5')	CC	723000 ± 25515	١	$11367 \pm 252$	4797 ± 15	١		
<b>B1</b> (100g/L, NaOH 0,5M, US 50% 5')	AM	$4827\pm843$	$27273 \pm 540$	99400± 3672	$\begin{array}{c} 260333 \pm \\ 2082 \end{array}$	252201 ± 4987		
	CC	$\begin{array}{r} 753667 \pm \\ 3055 \end{array}$	\	$19467\pm862$	$7153 \pm 327$	\		
<b>B2</b>	АМ	$4290 \pm 26$	29215 + 438	$116000 \pm$	$261667 \pm$	$270134 \pm$		
(200g/L, NaOH	7 11/1	1290 - 20	2)215 - 150	2646	2309	4045		
0,5M, US 50% 5')	CC	$\begin{array}{r} 685667 \pm \\ 8505 \end{array}$	١	$16867 \pm 116$	$6463 \pm 141$	١		
C1 (100g/L, NaOH 1M, US 50% 5')	AM	9157 + 539	25914 + 533	$88367 \pm$	$258333 \pm$	$239642 \pm$		
			20911-000	2663	3786	4925		
	CC	$\begin{array}{c} 628000 \pm \\ 1732 \end{array}$	\	$21300\pm 693$	$5657\pm40$	١		
C2	АМ	$8290 \pm 131$	$27093 \pm 34$	$99267 \pm$	$257667 \pm$	$250533 \pm$		
(200g/L, NaOH 1M,				1514	3055	3230		
US 50% 5')	CC	574667 ± 10214	١	$20433\pm289$	$5143\pm72$	\		
D1	AM	1820 + 40	26439 + 655	$109667 \pm$	$228333 \pm$	$244455 \pm$		
(100g/L, NaOH 0M.		1020 - 10	20109 - 000	4163	3055	6054		
US 50% 30')	CC	439667 ± 31943	١	$3107\pm361$	$2043 \pm 125$	١		
D2	АМ	$3143 \pm 151$	$27168 \pm 752$	$112667 \pm$	$234667 \pm$	$251192 \pm$		
(200g/L, NaOH 0M.		5115 - 101	2/100 - /02	4933	3215	6944		
US 50% 30')	CC	$\begin{array}{r} 757000 \pm \\ 28478 \end{array}$	١	$11300\pm 625$	$4427\pm127$	١		
D1'	АМ	$510 \pm 883$	$27163 \pm 491$	$109667 \pm$	$240000 \pm$	$251150 \pm$		
(100g/L, NaOH 0M.	+			3055	2646	4538		
US 100% 30')	CC	494000 ± 7937	\	$2063\pm336$	$2037\pm25$	\		
D2'	AM	$1157 \pm 1008$	$27748 \pm 980$	116000±	238000±	256552±		
D2				5292	6245	9053		

Tabella 15 - Medie e deviazioni standard delle analisi con l'XRF dei vari campioni dopo il pretrattamento con ultrasuoni

(200g/L, NaOH 0M,	CC	$761333 \pm$	\	8060 ± 460	$4680 \pm 214$	\
US 100% 30')	cc	37541	λ	8000 ± 409	$4000 \pm 214$	1

\*elementi calcolati in modo stechiometrico

*AM* = materiale attivo; *CC* = collettore di corrente; *US* = ultrasuoni

		Medie con deviazioni standard (mg/kg)							
Campioni	Materiale	Al	Li*	P	Fe	0*			
<b>A3</b> (100g/L, NaOH 0M, 5')	АМ	$6247 \pm 179$	$28137\pm95$	$118000 \pm 0$	240667 ± 1528	$260151\pm877$			
	CC	721667 ± 34064	\	$\begin{array}{r} 15300 \pm \\ 1778 \end{array}$	145667 ± 10970	\			
<b>A4</b> (200g/L, NaOH 0M, 5')	AM	6417 ± 165	$27093 \pm 988$	112000 ± 4359	$\begin{array}{r} 234667 \pm \\ 8083 \end{array}$	250502± 9132			
B3	АМ	$563\pm976$	$25685\pm934$	96100± 4973	240667 ± 6110	$\begin{array}{r} 237502 \pm \\ 8637 \end{array}$			
(100g/L, NaOH 0,5M, 5')	CC	$717333 \pm 31501$	\	$8450\pm593$	$4720\pm234$	\			
<b>B4</b> (200g/L, NaOH 0,5M, 5')	AM	$1273 \pm 1106$	$24647 \pm 1582$	$\begin{array}{r} 96067 \pm \\ 7695 \end{array}$	224000 ± 11790	$\begin{array}{c} 227903 \pm \\ 14622 \end{array}$			
	CC	$\begin{array}{r} 673000 \pm \\ 21633 \end{array}$	\	$15133 \pm 666$	$7463\pm 624$	/			
	АМ	3733 ± 155	$25410\pm965$	$\begin{array}{r} 85533 \pm \\ 4636 \end{array}$	255333 ± 7234	234990 ± 8919			
1M, 5')	CC	628667 ± 11846	\	$22867 \pm 851$	$4520\pm53$	\			
C4 (200g/L, NaOH 0,5M, 5')	AM	$3483\pm67$	$25033 \pm 347$	90100± 2163	241000 ± 1732	231488 ± 3204			
	CC	686667 ± 5859	\	$13633 \pm 252$	6447 ± 85	\			
	CC	601667 ± 11240	\	$12100 \pm 529$	$6253 \pm 160$	\			

Tabella 16 - Medie e deviazioni standard delle analisi con l'XRF dei vari campioni dopo il pretrattamento senza ultrasuoni

Insieme alle analisi XRF, sono stati calcolati i bilanci di massa dopo il processo in umido e dopo la macinazione, riportando i risultati nella tabella 17.

Bilanc	cio di massa	asuoni	Bilancio di massa post macinazione					
Compiono	Massa	Massa	Efficienza	Massa	Massa fi	Efficienza		
Campione	iniziale (g)	finale (g)	(%)	iniziale (g)	LFP	Al	(%)	
A1	1,05	0,94	89,52	0,94	0,77	0,15	97,87	
A2	2,05	1,91	93,17	0,88	0,77	0,09	97,73	
B1	1,02	0,85	83,33	0,85	0,76	0,07	97,65	
B2	2,03	1,86	91,63	0,81	0,70	0,10	98,77	
C1	1,02	0,86	84,31	0,86	0,69	0,07	88,37	
C2	2,05	1,78	86,83	0,82	0,73	0,08	98,78	
D1	1,02	0,94	92,16	0,94	0,81	0,11	97,87	
D2	2,04	1,90	93,14	1,90	1,66	0,23	99,47	
D1'	1,04	0,95	91,35	0,95	0,82	0,11	97,89	
D2'	2,00	1,83	91,50	1,83	1,58	0,23	98,91	
Dop	o risciacquo	o e asciuga	atura					
A3	1,02	0,94	92,16	0,94	0,72	0,22	100	
A4	2,02	1,92	95,05	1,92	1,57	0,32	98,44	
B3	1,09	0,97	88,99	0,97	0,84	0,12	98,97	
<b>B4</b>	2,01	1,85	92,04	1,85	1,58	0,27	100	
C3	1,01	0,85	84,16	0,85	0,75	0,10	100	
C4	1,99	1,76	88,44	1,76	1,55	0,20	99,43	

Tabella 17 - Bilanci di massa post trattamento in umido e macinazione + setacciatura

Dalle analisi all'XRF sono state calcolate per ogni campione le % di massa del materiale attivo e del collettore ottenute e il materiale perso durante il processo (riportate nella tabella 18). In più, le stesse percentuali sono state anche calcolate ipotizzando la fase di setacciatura con un'efficienza del 100% (risultati riportati in tabella con "\*"), in modo da avere un'idea migliore sulla reale efficacia del processo in umido.

Quindi, i risultati sono stati evidenziati, come si può vedere in tabella 18, con due tonalità di verde, per aiutare nella selezione del processo. Il verde più chiaro rappresenta dei buoni risultati, quello più scuro i migliori.

Campione	% massa AM	% massa CC	% persa	*% massa AM	*% massa CC	*% persa
A1	73,33	14,29	12,38	74,93	14,60	10,48
A2	81,53	9,53	8,94	83,42	9,75	6,83
B1	74,51	6,86	18,63	76,31	7,03	16,67
B2	79,19	11,31	9,50	80,17	11,45	8,37
C1	67,65	6,86	25,49	76,55	7,77	15,69
C2	77,30	8,47	14,23	78,25	8,58	13,17
A3	70,59	21,57	7,84	70,59	21,57	7,84
A4	77,72	15,84	6,44	78,96	16,09	4,95

Tabella 18 - Bilanci di massa totali dopo il pretrattamento

	1	-	-	-		-	-
B3	77,06	11,00	11,94		77,87	11,12	11,01
B4	78,61	13,43	7,96		78,61	13,43	7,96
C3	74,26	9,90	15,84		74,26	9,90	15,84
C4	77,89	10,05	12,06		78,33	10,11	11,56
D1	79,41	10,78	9,80		81,14	11,02	7,84
D2	81,37	11,27	7,35		81,80	11,33	6,86
D1'	78,85	10,58	10,58	1	80,54	10,80	8,65
D2'	79,00	11,50	9,50	1	79,87	11,63	8,50

\*Bilancio di massa considerando l'efficienza del processo di setacciatura pari al 100%

In seguito, come accennato in precedenza, sono state calcolate per ogni campione le % di ferro e fosforo nel collettore di corrente e la percentuale di alluminio nel materiale attivo, riportate nella tabella 19. Anche in questo caso, sono stati evidenziati i risultati, questa volta con quattro colori diversi. Le due sfumature diverse hanno lo stesso significato della tabella precedente. I risultati evidenziati in giallo rappresentano i campioni con dei pessimi risultati, mentre quelli in rosso sono i peggiori. In questo modo è stato più semplice riuscire ad identificare il campione con le condizioni migliori.

Compiono	S/L	NaOH	%	t ultra	% Foin CC	% D in CC	9/ Alin AM	
Campione	(g/L)	<b>(M)</b>	ultra	(min)	76 Fe m CC			
A1	100	0,0	50	5	$0,7787 \pm 0,0012$	$0,7317 \pm 0,073$	$0,2467 \pm 0,05$	
A2	200	0,0	50	5	$0,4796 \pm 0,0015$	$1,137 \pm 0,025$	$0,\!4527\pm0,\!033$	
<b>B</b> 1	100	0,5	50	5	$0,7153 \pm 0,033$	$1,947 \pm 0,086$	$0,\!4827 \pm 0,\!084$	
B2	200	0,5	50	5	$0,\!6463 \pm 0,\!014$	$1,\!687 \pm 0,\!012$	$0,\!4290 \pm 0,\!0026$	
C1	100	1,0	50	5	$0,5657 \pm 0,004$	$2,130 \pm 0,069$	$0,9157 \pm 0,054$	
C2	200	1,0	50	5	$0,5143 \pm 0,0072$	$2,043 \pm 0,029$	$0,8290 \pm 0,013$	
A3	100	0,0	0	\	$14,57 \pm 1,1$	$1,53 \pm 0,18$	$0,\!6247\pm0,\!018$	
A4	200	0,0	0	\	$0,6253 \pm 0,016$	$1,21 \pm 0,053$	$0,\!6417 \pm 0,\!017$	
B3	100	0,5	0	\	$0,\!4720 \pm 0,\!023$	$0,8450 \pm 0,059$	$0,1690 \pm 0,098$	
<b>B4</b>	200	0,5	0	\	$0,7463 \pm 0,062$	$1,5130 \pm 0,067$	$0,1910 \pm 0,11$	
C3	100	1,0	0	\	$0,4520 \pm 0,0053$	$2,2870 \pm 0,085$	$0,3733 \pm 0,016$	
C4	200	1,0	0	\	$0,6447 \pm 0,0085$	$1,3630 \pm 0,025$	$0,3483 \pm 0,0067$	
D1	100	0,0	50	30	$0,2043 \pm 0,013$	$0,3107 \pm 0,036$	$0,1820 \pm 0,004$	
D2	200	0,0	50	30	$0,4427 \pm 0,013$	$1,1300 \pm 0,062$	$0,3143 \pm 0,015$	
D1'	100	0,0	100	30	$0,2037 \pm 0,0025$	$0,2063 \pm 0,034$	$0,1530 \pm 0,088$	
D2'	200	0,0	100	30	$0,4680 \pm 0,021$	$0,8060 \pm 0,047$	$0,1735 \pm 0,1$	

Tabella 19 - Confronto tra i campioni per valutare i parametri ottimali

S/L = rapporto solido-liquido

Per avere una visione più ampia dei risultati riportati nelle due tabelle soprastanti, essi sono stati plottati in grafici secondo le condizioni di processo, ovvero il rapporto solido-liquido (figure dalla 62 alla 65), la

concentrazione di NaOH (figure dalla 66 alla 69) e la % degli ultrasuoni (figure dalla 70 alla 73). È stata scelta la tipologia "scatola e baffi" come grafico per avere un'idea della dispersione dei risultati ottenuti e la loro relativa mediana (linea continua all'interno del blocco colorato).



Figura 62 – Confronto tra la % persa di materiale dopo il trattamento in umido rispetto al rapporto solido-liquido



Figura 63 - Confronto tra la % di ferro nel collettore di corrente rispetto al rapporto solido-liquido



Figura 64 - Confronto tra la % di fosforo nel collettore di corrente rispetto al rapporto solido-liquido



Figura 65 - Confronto tra la % di alluminio nel materiale attivo rispetto al rapporto solido-liquido

Dai primi quattro grafici si può notare che il rapporto di 100g/L presenta una maggiore dispersione nei risultati, anche se i valori mediani dei due rapporti non variano molto. In particolare, 100g/L sembra essere il rapporto migliore per quanto riguarda la purezza dei campioni (ovvero guardando le % di ferro e fosforo nel collettore e di alluminio nel materiale attivo), mentre il rapporto di 200g/L ha ottenuto un miglior risultato nella quantità di materiale persa durante il processo. Essendo, però, i risultati molto simili, è stato necessario valutare gli altri risultati per poter fare una scelta più accurata.

I grafici nelle figure dalla 66 alla 69, invece, riportano i risultati classificati in base alla concentrazione dell'idrossido di sodio (ovvero 0M, 0,5M e 1M). Nello specifico, si può notare facilmente che, in quasi tutti i casi, aumentando la concentrazione dell'idrossido di sodio i campioni risultato essere meno puri e si ha una maggiore perdita di materiale durante il processo. Il risultato migliore, ingenerale, è stato raggiunto con una concentrazione pari a 0M.



Figura 66 - Confronto tra la % persa di materiale dopo il trattamento in umido rispetto alla concentrazione dell'NaOH



Figura 67 - Confronto tra la % di ferro nel collettore di corrente rispetto alla concentrazione dell'NaOH



Figura 68 - Confronto tra la % di fosforo nel collettore di corrente rispetto alla concentrazione dell'NaOH



Figura 69 - Confronto tra la % di alluminio nel materiale attivo rispetto alla concentrazione dell'NaOH

Infine, negli ultimi quattro grafici vi è una rappresentazione dei risultati secondo la % di ultrasuoni utilizzata (0%, 50% e 100%). In questo caso, si può vedere che utilizzando un'intensità degli ultrasuoni del 100% si hanno, non solo, dei risultati migliori, ma anche una minor dispersione degli stessi (anche se, ovviamente, si ha un impatto ambientale maggiore, a causa di un maggior consumo di energia). Per quanto riguarda, invece, i casi con il 50% e lo 0%, questi sono piuttosto simili nei risultati, soprattutto dal punto di vista dei valori mediani.



Figura 70 - Confronto tra la % persa di materiale dopo il trattamento in umido rispetto alla percentuale degli ultrasuoni


Figura 71 - Confronto tra la % di ferro nel collettore di corrente rispetto alla percentuale di ultrasuoni utilizzata



Figura 72 - Confronto tra la % di fosforo nel collettore di corrente rispetto alla % di ultrasuoni utilizzata



Figura 73 - Confronto tra la % di alluminio nel materiale attivo rispetto alla % di ultrasuoni utilizzata

Incrociando, quindi, tutti i risultati delle tabelle e dei grafici riportati, è stato possibile stabilire le migliori condizioni operative per il pretrattamento. In particolare, sono stati identificati i campioni D1 e D1' (rispettivamente 100g/L, NaOH 0M, US 50% 30' e 100g/L, NaOH 0M, US 100% 30'), ma avendo dei risultati molto simili, la scelta è ricaduta sul processo che ha originato il campione D1, poiché sfruttava una minor intensità degli ultrasuoni e, di conseguenza, un minor consumo energetico (e, quindi, un minor impatto ambientale, come detto in precedenza).

Nella tabella 20, sono riportati tutti i bilanci di massa, delle ripetizioni fatte con le condizioni del campione D1, con la loro media e la deviazione standard. Queste ripetizioni sono state fatte, ovviamente, per avere abbastanza materiale da trattare nelle fasi successive.

Bilancio di massa dopo bagno			Bilancio di massa post			post	Pilangia di massa totala			
	ad ultra	suoni			macin	azione		Dhancio ul massa totale		
	Massa	Massa		Massa	lassa Massa finale			0/		0/2
Campione	iniziale	finale	%	iniziale	(g	g)	%	/0111112		70 nersa
	(g)	(g)		(g)	LFP	Al		LFP	Al	persu
D1	1,02	0,94	92,16	0,94	0,81	0,11	97,87	79,41	10,78	9,80
D1.2	1,02	0,91	89,22	0,91	0,77	0,14	100,00	75,49	13,73	10,78
D1.3	1,00	0,92	92,00	0,92	0,80	0,11	98,91	80,00	11,00	9,00
D1.4	1,02	0,93	91,18	0,93	0,78	0,13	97,85	76,47	12,75	10,78
D1.5	1,04	0,93	89,42	0,93	0,79	0,12	97,85	75,96	11,54	12,50
D1.6	1,01	0,92	91,09	0,92	0,80	0,11	98,91	79,21	10,89	9,90
D1.7	1,01	0,92	91,09	0,92	0,81	0,11	100,00	80,20	10,89	8,91
D1.8	1,03	0,94	91,26	0,94	0,80	0,12	97,87	77,67	11,65	10,68
D1.9	1,03	0,91	88,35	0,91	0,78	0,12	98,90	75,73	11,65	12,62
D1.10	1,01	0,91	90,10	0,91	0,76	0,12	96,70	75,25	11,88	12,87
D1.11	1,02	0,97	95,10	0,97	0,83	0,13	98,97	81,37	12,75	5,88
D1.12	1,01	0,91	90,10	0,91	0,78	0,11	97,80	77,23	10,89	11,88
D1.13	1,03	0,95	92,23	0,95	0,82	0,11	97,89	79,61	10,68	9,71
D1.14	1,02	0,92	90,20	0,92	0,80	0,10	97,83	78,43	9,80	11,76
D1.15	1,04	0,94	90,38	0,94	0,81	0,10	96,81	77,88	9,62	12,50
D1.16	1,01	0,92	91,09	0,92	0,80	0,11	98,91	79,21	10,89	9,90
D1.17	1,01	0,95	94,06	0,95	0,83	0,11	98,95	82,18	10,89	6,93
D1.18	1,01	0,94	93,07	0,94	0,79	0,10	94,68	78,22	9,90	11,88
D1.19	1,00	0,93	93,00	0,93	0,80	0,10	96,77	80,00	10,00	10,00
D1.20	1,02	0,94	92,16	0,94	0,80	0,12	97,87	78,43	11,76	9,80
D1.21	1,00	0,93	93,00	0,93	0,79	0,12	97,85	79,00	12,00	9,00
D1.22	1,01	0,95	94,06	0,95	0,81	0,12	97,89	80,20	11,88	7,92
D1.23	1,01	0,92	91,09	0,92	0,80	0,11	98,91	79,21	10,89	9,90

Tabella 20 - Ripetizioni svolte del processo con le condizioni del campione D1, con rispettive medie e deviazioni standard

D1.24	1,01	0,90	89,11	0,90	0,78	0,10	97,78	77,23	9,90	12,87
D1.25	1,04	0,96	92,31	0,96	0,84	0,12	100,00	80,77	11,54	7,69
D1.26	1,02	0,96	94,12	0,96	0,82	0,11	96,88	80,39	10,78	8,82
D1.27	1,01	0,95	94,06	0,95	0,80	0,11	95,79	79,21	10,89	9,90
D1.28	1,02	0,93	91,18	0,93	0,80	0,11	97,85	78,43	10,78	10,78
D1.29	1,02	0,92	90,20	0,92	0,79	0,12	98,91	77,45	11,76	10,78
D1.30	1,03	0,95	92,23	0,95	0,80	0,11	95,79	77,67	10,68	11,65
D1.31	1,03	0,94	91,26	0,94	0,80	0,11	96,81	77,67	10,68	11,65
D1.32	1,01	0,90	89,11	0,90	0,76	0,12	97,78	75,25	11,88	12,87
D1.33	1,04	0,98	94,23	0,98	0,84	0,11	96,94	80,77	10,58	8,65
D1.34	1,03	0,97	94,17	0,97	0,83	0,12	97,94	80,58	11,65	7,77
D1.35	1,02	0,96	94,12	0,96	0,81	0,11	95,83	79,41	10,78	9,80
D1.36	1,02	0,93	91,18	0,93	0,77	0,10	93,55	75,49	9,80	14,71
D1.37	1,01	0,94	93,07	0,94	0,83	0,10	98,94	82,18	9,90	7,92
D1.38	1,03	1,01	98,06	1,01	0,86	0,15	100,00	83,50	14,56	1,94
D1.39	1,01	0,99	98,02	0,99	0,85	0,10	95,96	84,16	9,90	5,94
D1.40	1,05	0,94	89,52	0,94	0,83	0,10	98,94	79,05	9,52	11,43
D1.41	1,01	0,95	94,06	0,95	0,80	0,11	95,79	79,21	10,89	9,90
D1.42	1,01	0,91	90,10	0,91	0,80	0,11	100,00	79,21	10,89	9,90
D1.43	1,02	0,99	97,06	0,99	0,81	0,11	92,93	79,41	10,78	9,80
D1.44	1,02	0,96	94,12	0,96	0,79	0,15	97,92	77,45	14,71	7,84
D1.45	1,03	0,97	94,17	0,97	0,78	0,17	97,94	75,73	16,50	7,77
D1.46	1,02	0,93	91,18	0,93	0,78	0,15	100,00	76,47	14,71	8,82
D1.47	1,01	0,97	96,04	0,97	0,79	0,17	98,97	78,22	16,83	4,95
D1.48	1,03	0,97	94,17	0,97	0,78	0,17	97,94	75,73	16,50	7,77
D1.49	1,01	0,93	92,08	0,93	0,80	0,11	97,85	79,21	10,89	9,90
D1.50	1,04	0,95	91,35	0,95	0,79	0,12	95,79	75,96	11,54	12,50
D1.51	1,03	0,95	92,23	0,95	0,82	0,13	100,00	79,61	12,62	7,77
D1.52	1,02	0,94	92,16	0,94	0,81	0,11	97,87	79,41	10,78	9,80
D1.53	1,03	0,94	91,26	0,94	0,81	0,13	100,00	78,64	12,62	8,74
D1.54	1,02	0,95	93,14	0,95	0,81	0,12	97,89	79,41	11,76	8,82
D1.55	1,02	0,96	94,12	0,96	0,81	0,12	96,88	79,41	11,76	8,82
D1.56	1,04	0,93	89,42	0,93	0,82	0,11	100,00	78,85	10,58	10,58
D1.57	1,02	0,92	90,20	0,92	0,80	0,11	98,91	78,43	10,78	10,78
D1.58	1,02	0,92	90,20	0,92	0,79	0,11	97,83	77,45	10,78	11,76
D1.59	1,02	0,93	91,18	0,93	0,80	0,11	97,85	78,43	10,78	10,78
D1.60	1,05	0,97	92,38	0,97	0,83	0,14	100,00	79,05	13,33	7,62
D1.61	1,04	0,99	95,19	0,99	0,85	0,13	98,99	81,73	12,50	5,77

D1.62	1,01	0,95	94,06	0,95	0,80	0,10	94,74	79,21	9,90	10,89
D1.63	1,02	0,90	88,24	0,90	0,80	0,10	100,00	78,43	9,80	11,76
D1.64	1,01	0,93	92,08	0,93	0,82	0,11	100,00	81,19	10,89	7,92
D1.65	1,01	0,91	90,10	0,91	0,81	0,10	100,00	80,20	9,90	9,90
D1.66	1,01	0,92	91,09	0,92	0,81	0,10	98,91	80,20	9,90	9,90
D1.67	1,04	0,95	91,35	0,95	0,82	0,11	97,89	78,85	10,58	10,58
D1.68	1,03	0,94	91,26	0,94	0,80	0,11	96,81	77,67	10,68	11,65
D1.69	1,04	0,93	89,42	0,93	0,81	0,11	98,92	77,88	10,58	11,54
D1.70	1,03	0,96	93,20	0,96	0,83	0,11	97,92	80,58	10,68	8,74
D1.71	1,03	1,01	98,06	1,01	0,90	0,11	100,00	87,38	10,68	1,94
D1.72	1,04	0,96	92,31	0,96	0,83	0,12	98,96	79,81	11,54	8,65
D1.73	1,01	0,92	91,09	0,92	0,80	0,10	97,83	79,21	9,90	10,89
D1.74	1,04	0,96	92,31	0,96	0,82	0,12	97,92	78,85	11,54	9,62
D1.75	1,01	0,92	91,09	0,92	0,80	0,11	98,91	79,21	10,89	9,90
D1.76	1,01	0,92	91,09	0,92	0,81	0,11	100,00	80,20	10,89	8,91
D1.77	1,05	0,98	93,33	0,98	0,82	0,11	94,90	78,10	10,48	11,43
D1.78	1,03	1,00	97,09	1,00	0,86	0,11	97,00	83,50	10,68	5,83
D1.79	1,05	0,94	89,52	0,94	0,83	0,10	98,94	79,05	9,52	11,43
D1.80	1,02	0,94	92,16	0,94	0,81	0,10	96,81	79,41	9,80	10,78
D1.81	1,03	0,94	91,26	0,94	0,82	0,11	98,94	79,61	10,68	9,71
D1.82	1,02	0,93	91,18	0,93	0,81	0,10	97,85	79,41	9,80	10,78
D1.83	1,01	0,92	91,09	0,92	0,77	0,10	94,57	76,24	9,90	13,86
Media	\	/	92,16	/	/	\	97,96	79,00	11,28	9,72
Dev. Std.	١	/	2,19	١	١	١	1,59	2,07	1,53	2,27

## 4.2 Ottimizzazione del leaching

Come detto in precedenza, le polveri ottenute dal pretrattamento (un esempio può essere visto in figura 74) sono state analizzate con la tecnica dell'XRF, la quale, però, non identifica il litio. Perciò, per ovviare a questo problema, è stata necessaria la collaborazione del dipartimento di Chimica Analitica dell'Università degli Studi di Torino che ha permesso di svolgere delle analisi con la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).



Figura 74 - Polvere di partenza dopo il pretrattamento

I risultati ottenuti dalle due tecniche sono riportati nelle tabelle 21 e 22. Vi sono le deviazioni standard, poiché su ogni campione sono state svolte tre analisi, per avere una maggiore precisione nei risultati.

<u> </u>			
Campione	Li (g/kg)	Fe (g/kg)	P (g/kg)
LiFePO <sub>4</sub>	$24{,}5\pm0{,}8$	$296\pm13$	$148 \pm 4$

Tabella 21 - Risultati dell'analisi all'ICP-MS per la polvere di partenza dopo il pretrattamento

Tabella 22 - Risultati dell'analisi all'XRF per la polvere di partenza dopo il pretrattamento

Campione	*Li (mg/kg)	Fe (mg/kg)	P (mg/kg)
LiFePO4	$26439\pm655$	$228333\pm3055$	$109667\pm4163$

\*il litio è stato calcolato in modo stechiometrico a partire dai valori di ferro e fosforo ottenuti

Come si può vedere, i risultati, soprattutto di ferro e fosforo, differiscono significativamente (circa del 22,87% e del 25,88%, rispettivamente). Questo è dovuto, probabilmente, alla presenza del carbonio, sotto forma di grafite, nella polvere. Infatti, nel caso dell'XRF il campione viene analizzato tutto, anche se vi sono alcuni elementi, come appunto il carbonio, che non possono essere identificati e vengono raggruppati all'interno della voce "Balance". Dall'altra parte, nel caso dell'ICP-MS, il campione viene solubilizzato in un liquido (ad esempio acqua regia), e, in questo caso, il carbonio rimane come residuo, venendo, di conseguenza, escluso dalla caratterizzazione. In questo modo, le percentuali degli altri elementi saranno maggiori rispetto a quelle ottenute dall'analisi all'XRF.

Passando alla struttura del processo, come detto in precedenza, ne sono stati testati due, uno con l'acido solforico, come esempio di leaching standard, l'altro con l'acido citrico, come processo più sostenibile a livello ambientale.

Il primo aveva come condizioni iniziali le seguenti:  $H_2SO_4$  1M, rapporto S/L = 50g/L, T = 40°C e tempo = 2h (partendo, inizialmente, da 1g). Per il calcolo dell'efficienza (per litio, ferro e fosforo), anche in questo caso sono state sfruttare le tecniche XRF e ICP-MS. in particolare, è stato analizzato il residuo (che si può vedere nella figura 75) alla fine del processo, mettendo a confronto la sua composizione con quella delle polveri di partenza (tabelle 23 e 25).



Figura 75 - Residuo post leaching con H2SO4

Dato che i risultati ottenuti, come si può vedere dalle tabelle 24 e 26, sono stati fin da subito molto buoni, con efficienze al di sopra del 95% per tutti e tre gli elementi, le condizioni iniziali sono rimaste inalterate (aumentando solamente la quantità di grammi trattati, da 1 a 3 fino a 5 grammi).

Campione	Li (g/kg)	Fe (g/kg)	P (g/kg)
LiFePO4	$24{,}5\pm0{,}8$	296 ± 13	$148 \pm 4$
Residuo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,83 \pm 0,04$	$60 \pm 2$	$25{,}8\pm0{,}8$

Tabella 23 - Risultati derivanti dall'analisi ICP-MS sul primo campione trattato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tabella 24 - Elaborazione dei dati dell'ICP-MS per l'ottenimento dell'efficienza del leaching con H2SO4 sul primo campione testato

		Li	Fe	Р
Massa iniziale del campione (1020mg)		$24{,}99\pm0{,}82$	301,9 ± 13,3	$151,0 \pm 4,1$
Residuo (220mg)	Massa (mg)	$0,\!403 \pm 0,\!009$	$13,20 \pm 0,44$	$5,\!68 \pm 0,\!18$
	Efficienza (%)	$1,\!61 \pm 0,\!67$	$4,\!37\pm0,\!34$	$3,76 \pm 0,22$
Efficienza totale del leaching (%)		98,39 ± 0,67	95,63 ± 0,34	96,24 ± 0,22

Tabella 25 - Risultati derivanti dall'analisi XRF sul primo campione trattato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Campione	Li (mg/kg)	Fe (mg/kg)	P (mg/kg)
LiFePO4	\	$236571\pm4359$	$112952\pm7132$
Residuo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	\	$33367 \pm 451$	$15867\pm569$

Nel caso della tabella 25, non è stato possibile calcolare stechiometricamente il litio per il residuo (e, quindi, farne il bilancio di massa), perché non si conosceva la reale struttura e composizione rimasta dopo il leaching, quindi non è stato nemmeno riportato il calcolo del litio per la polvere iniziale.

		Fe	Р
Massa iniziale del campione (1020mg)		$241,3 \pm 4,4$	115,2 ± 7,3
Residuo (220mg)	Massa (mg)	$7,34 \pm 0,1$	$3,\!49\pm0,\!13$
	Efficienza (%)	$3,04 \pm 0,1$	$3,03 \pm 0,31$
Efficienza totale del leaching (%)		$96,96 \pm 0,1$	96,97 ± 0,31

Tabella 26 - Elaborazione dei dati dell'XRF per l'ottenimento dell'efficienza del leaching con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sul primo campione trattato

È stato, quindi, ripetuto il processo più volte per avere, da un lato, un maggior numero di risultati, dall'altro, più materiale per le fasi successive. I risultati delle analisi, sia dell'XRF che dell'ICP-MS, sono riportati nelle tabelle 28 e 29.

I campioni sono stati identificati come D1, perché la polvere di partenza è stata prodotta con il pretrattamento nelle condizioni del campione D1; ad ogni ripetizione, essendo sempre nelle stesse condizioni, è bastato aggiungere ".X", dove X corrisponde alla ripetizione fatta.

Tabella 27 - Campioni relativi alle ripetizioni del processo di leaching con acido solforico, con le rispettive condizioni e masse

Campioni	Condizioni	Masse (mg)		
D1.2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M 40°C 50g/L 120'	1020		
D1.3	"	2020		
D1.4	ςς	5020		
D1.5	"	5020		
D1.6	"	5030		

Tabella 28 –	Risultati delle ripetizio	ni del leaching con	acido solforico	relativi all'XRF
	T T		·····	

	Bilanci di massa (risultati ottenuti con XRF)							
Campione	Materiale	Bilancio	Fe	Р				
	Massa iniziale del	campione (1020mg)	$241,3 \pm 6,2$	$115,2 \pm 4$				
D1 2	Posiduo (120mg)	Massa	$24,36 \pm 0,15$	$10,78 \pm 0,06$				
D1.2	Kesiduo (420ilig)	Efficienza	$10,10 \pm 0,32$	$9,36\pm0,38$				
	Efficienza te	otale leaching	<b>89,90</b> ± 0,32	<b>90,64</b> ± 0,38				
	Massa iniziale del	campione (2020mg)	477,9 ± 12,2	$228,2 \pm 7,9$				
D1 3	Residuo (380mg)	Massa	$13,74 \pm 0,04$	$6,688 \pm 0,066$				
D1.5		Efficienza	$2,\!88\pm0,\!082$	$2,93\pm0,13$				
	Efficienza te	otale leaching	<b>97,12</b> $\pm$ 0,082	<b>97,07</b> ± 0,13				
	Massa iniziale del	campione (5020mg)	$1082\pm58$	524,6 ± 43,9				
D1 4	Residuo (820mg)	Massa	$44,64 \pm 0,13$	$16,\!48 \pm 0,\!79$				
D1.4	Kesiddo (620mg)	Efficienza	$4,12 \pm 0,23$	$3,14 \pm 0,42$				
	Efficienza te	otale leaching	<b>95,88</b> ± 0,23	<b>96,86</b> ± 0,42				
	Massa iniziale del	campione (5020mg)	$1059\pm62$	524,1 ± 23,1				
D1 5	Residuo (600mg)	Massa	$17,26 \pm 0,09$	$6,36 \pm 0,24$				
<b>D</b> 1.5	Residuo (ooonig)	Efficienza	$1,\!63\pm0,\!97$	$1,21 \pm 0,1$				
	Efficienza te	otale leaching	<b>98,37</b> ± 0,97	<b>98,79</b> ± 0,1				

	Massa iniziale del	campione (5030mg)	$1071\pm85$	533,9 ± 25,3
D1.6	Desidue (840mg)	Massa	$26{,}49\pm0{,}34$	$10,\!42 \pm 0,\!22$
	Residuo (0+011g)	Efficienza	$2,\!47 \pm 0,\!23$	$1,95 \pm 0,11$
	Efficienza totale leaching		<b>97,53</b> ± 0,23	<b>98,05</b> ± 0,11

Tabella 29 - Risultati delle ripetizioni del leaching con acido solforico relativi all'ICP-OES

Bilanci di massa con (risultati ottenuti con ICP-OES)						
Campione	Materiale	Bilancio	Li	Fe	Р	
	Massa iniziale del ca	mpione (1020mg)	$24,99\pm0,82$	$301,9 \pm 13,3$	$151,0 \pm 4,1$	
D1 2	Residua (120mg)	Massa	$0,769 \pm 0,017$	$25,20 \pm 0,84$	$10,84 \pm 0,34$	
D1.2	Kesiddo (420ilig)	Efficienza	$3,08 \pm 0,17$	$8,35\pm0,65$	$7,18 \pm 0,42$	
	Efficienza tota	ale leaching	<b>96,92</b> ± 0,17	<b>91,65</b> ± 0,65	<b>92,82</b> ± 0,42	
	Massa iniziale del ca	mpione (2020mg)	$49,49 \pm 1,62$	$597,9 \pm 26,3$	$299,0 \pm 8,1$	
D1 3	Pasiduo (380mg)	Massa	$0,695 \pm 0,015$	$22,\!80 \pm 0,\!76$	$9,8 \pm 0,3$	
D1.5	Kesiduo (Soonig)	Efficienza	1,41 ± 0,08	3,81 ± 0,3	$3,28 \pm 0,19$	
	Efficienza tota	ale leaching	<b>98,59</b> ± 0,08	$96,19 \pm 0,3$	<b>96,72</b> ± 0,19	
	Massa iniziale del ca	123,0 ± 4	$1486\pm65$	$743,0 \pm 20,1$		
D1 4	Residuo (820mg)	Massa	$1,50 \pm 0,03$	$49,20 \pm 1,64$	21,16 ± 0,66	
D1.4		Efficienza	$1,22 \pm 0,06$	3,31 ± 0,26	$2,85 \pm 1,37$	
	Efficienza tota	ale leaching	<b>98,78</b> ± 0,06	<b>96,69</b> ± 0,26	<b>97,15</b> ± 1,37	
	Massa iniziale del ca	mpione (5020mg)	123,0 ± 4	$1486\pm65$	$743,0 \pm 20,1$	
D1 5	Residuo (600mg)	Massa	$1,098 \pm 0,024$	$36,0 \pm 1,2$	$15,\!48 \pm 0,\!48$	
<b>D</b> 1.5	Residuo (ooonig)	Efficienza	$0,89 \pm 0,05$	$2,42 \pm 0,19$	$2,08 \pm 0,12$	
	Efficienza totale leaching		<b>99,11</b> ± 0,05	<b>97,58</b> ± 0,19	<b>97,92</b> ± 0,12	
	Massa iniziale del ca	mpione (5030mg)	$123,2 \pm 4$	$1489\pm65$	$744,\!4\pm20$	
D1.6	Residuo (840mg)	Massa	$1,537 \pm 0,034$	$50,4 \pm 1,7$	21,67 ± 0,67	
D1.0	icesiduo (0+011g)	Efficienza	$1,25 \pm 0,07$	$3,39 \pm 0,26$	$2,91 \pm 0,17$	
	Efficienza tota	ale leaching	<b>98,75</b> ± 0,07	<b>96,61</b> ± 0,26	<b>97,09</b> ± 0,17	

Le tabelle 30 e 31 mostrano, infine le medie, le mediane e i migliori risultati ottenuti per il leaching di litio, ferro e fosforo tramite ICP-MS ed XRF.

Tabella 30 - Media, mediana e miglior risultato del processo di leaching con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per litio, ferro e fosforo calcolate con i risultati dell'ICP-OES

Risultati ottenuti con ICP-OES									
	Media con deviazione standard		Mediana			Miglior risultato			
	Li	Fe	Р	Li	Fe	Р	Li	Fe	Р
Efficienza totale	98,42	95,72	96,32	08 67	06.40	06.00	99,11	97,58	97,92
leaching (%)	$\pm 0,77$	± 2,1	$\pm 1,8$	98,67	90,40	90,90	$\pm 0,05$	± 0,19	± 0,12

Tabella 31 - Media, mediana e miglior risultato del processo di leaching con  $H_2SO_4$  per litio, ferro e fosforo calcolate con i risultati dell'XRF

	Risultati ottenuti con XRF						
	Media con devia	Mediana		Miglior risultato			
	Fe	Р	Fe	Р	Fe	Р	
Efficienza totale	$95.96 \pm 3.08$	$96.40 \pm 2.92$	97.04	97.02	$98,\!37\pm$	98,79 ±	
leaching (%)	95,90± 5,08	90,40 ± 2,92 97,04 9	97,02	0,97	0,1		

Per quanto riguarda il processo con l'acido citrico, le condizioni di partenza erano le seguenti:  $C_6H_8O_7$  1M, S/L = 67g/L,  $T = 25^{\circ}C$  e tempo = 1h (anche in questo caso nella prima ripetizione è stato utilizzato circa 1g di polvere).

L'obiettivo fondamentale, come accennato nei capitoli precedenti, è stato quello di sviluppare un processo che avesse un impatto ambientale inferiore rispetto a quello con l'acido solforico. Guardando, invece, in termini tecnici lo svolgimento del processo, come nel caso dell'acido solforico, l'obiettivo iniziale è stato quello di solubilizzare tutti e tre gli elementi. Nella tabella 32 si possono vedere i risultati della prima prova a partire dai dati ottenuti dall'analisi con l'XRF.

Campione (acido citrico 1M)		Fe (mg/kg)	P (mg/kg)
Prima del leaching		$237944 \pm 6057$	$113500 \pm 3913$
Dopo il leaching		$64700\pm346$	$39400 \pm 436$
		Fe	Р
Massa inizial	le (1200 mg)	$285,5 \pm 7,2$	136,2 ± 4,7
Residuo (220mg)	Massa (mg)	$14,23 \pm 0,08$	8,668 ± 0,1
Residuo (220mg)	Efficienza (%)	$4,\!99 \pm 0,\!15$	$6,36 \pm 0,29$
Efficienza totale del leaching (%)		<b>95,01</b> ± 0,15	$93,64 \pm 0,29$

Tabella 32 - Risultati del leaching con l'acido citrico, utilizzando le condizioni iniziali

Tabella 33 - Risultati delle ripetizioni svolte con acido citrico 1M

	Bilanci di massa con l'XRF						
Campione	Materiale	Bilancio	Fe	Р			
	Massa iniziale del ca	ampione (2040mg)	485,4 ± 12,4	231,5 ± 8			
D119	Residuo (420mg)	Massa	$51,20 \pm 0,84$	$20,\!28 \pm 0,\!46$			
D1.1.2		Efficienza	$10,55 \pm 0,44$	$8,76\pm0,5$			
	Efficienza tot	ale leaching	$89,45 \pm 0,44$	<b>91,24</b> ± 0,5			
	Massa iniziale del campione (1010mg)		$240,3 \pm 6,1$	$114,6 \pm 4$			
D1 1 3	Residuo (380mg)	Massa	$25,05 \pm 0,22$	$9,95 \pm 0,4$			
<i>D</i> 1.1.5	Residuo (500mg)	Efficienza	$10,\!42 \pm 0,\!36$	$8,\!68\pm0,\!65$			
	Efficienza totale leaching		<b>89,58</b> ± 0,36	<b>91,32</b> ± 0,65			

Dopo aver fatto altre due prove (riportate nella tabella 33), dato che i risultati ottenuti (visibili nella tabella 34) con queste condizioni non sono risultati soddisfacenti, soprattutto nella fase successiva di precipitazione (presente nel capitolo successivo), è stata tentata una strada alternativa, basandosi sempre sulla letteratura.

Per inciso, i campioni sono stati identificati come D1.X.Y, dove X rappresenta la condizione relativa alla concentrazione dell'acido citrico, mentre la Y rappresenta la ripetizione nelle stesse condizioni.

	Media con devia	Med	iana	Miglior risultato		
	Fe	Р	Fe	Р	Fe	Р
Efficienza totale	91,35 ± 3,18	92,07 ± 1,36	89,58	91,32	89,45±	$91,24 \pm$
leaching					0,44	0,5

Tabella 34 - Media, mediana e miglior riultato del processo con acido citrico 1M

La variante testata si è basata sull'aggiunta di un agente ossidante che facilitasse l'ossidazione del ferro da 2+ a 3+, in modo da renderlo più stabile ed incline alla formazione del suo fosfato nel residuo. Quindi è stata completamente cambiata la strategia iniziale, puntando sulla solubilizzazione solamente del litio, cercando di attaccare il meno possibile gli altri due elementi. L'agente scelto, in particolare, è stato l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con concentrazione pari al 6% (mantenendo, allo stesso tempo, costante la concentrazione dell'acido citrico a 1M). I risultati di questa seconda prova sono riportati nella tabella 35.

Tabella 35 - Risultati del leaching con l'acido citrico dopo aver introdotto l'agente ossidante H2O2

Campione (AC 1M + 6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		Fe (mg/kg)	P (mg/kg)
Prima del leaching		$230152 \pm 11612$	$109197\pm8738$
Dopo il leaching		$192000\pm2000$	$82733\pm2335$
		Fe	Р
Massa inizia	ale (1020 mg)	234,8 ± 11,8	$111,4 \pm 8,9$
Residuo (940mg)	Massa (mg)	180,5 ± 1,9	77,77 ± 2,19
residuo (> romg)	Efficienza (%)	$76,\!88\pm4,\!68$	$69,82 \pm 7,59$
Efficienza totale del leaching		$23,12 \pm 4,68$	$\textbf{30,}\textbf{18}\pm7,\!59$

Come si può vedere, vi è una netta differenza tra le efficienze di leaching ottenute nelle condizioni di partenza rispetto a quelle nuove, con una loro netta riduzione (così facendo, nella fase di precipitazione sono stati ottenuti i prodotti voluti). Per cercare di ridurre ulteriormente le efficienze e, di conseguenza, aumentare la quantità di ferro e fosforo nel residuo, è stata ridotta la concentrazione dell'acido citrico prima a 0,5M, poi a 0,25M. I risultati sono riportati nelle tabelle 36 e 37.

Campione (AC 0,5M + 6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		Fe (mg/kg)	P (mg/kg)
Prima del leaching		$230152 \pm 11612$	$109197 \pm 8738$
Dopo il leaching		$187000 \pm 6557$	$78000 \pm 5012$
		Fe	Р
Massa inizial	e (3020 mg)	695,1 ± 35,1	329,8 ± 26,4
Residua (2790mg)	Massa (mg)	521,7 ± 18,3	217,6 ± 14,0
Residuo (27)omgj	Efficienza (%)	$75,06 \pm 6,44$	$65,99 \pm 9,59$
Efficienza totale del leaching		$24,94 \pm 6,44$	<b>34,01</b> ± 9,59

Tabella 36 - Risultati del leaching con acido citrico 0,5M

Campione (AC 0,25M + 6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		Fe (mg/kg)	P (mg/kg)
Prima de	el leaching	$215556 \pm 11612$	$104497 \pm 8738$
Dopo il leaching		$206667\pm5508$	$93600\pm2551$
		Fe	Р
Massa inizia	ale (2020 mg)	435,4 ± 23,5	211,1 ± 17,7
Residua (1870mg)	Massa (mg)	$386,5 \pm 10$	175,0 ± 4,6
Residuo (1070mg)	Efficienza (%)	88,76 ± 7,11	82,92 ± 9,19
Efficienza totale del leaching		<b>11,24</b> ± 7,11	<b>17,08</b> ± 9,19

Tabella 37 - Risultati del leaching con acido citrico 0,25M



Figura 76 - Confronto tra le efficienze di leaching ottenute in presenza di acido citrico a differenti concentrazioni, in presenza/assenza di perossido di idrogeno

Plottando i risultati riportati nelle tabelle in un grafico (figura 76) si può capire ancora meglio prima di tutto l'influenza che l'agente ossidante ha sull'efficienza del leaching. In più, si può notare che diminuendo la concentrazione dell'acido citrico si possono ottenere dei risultati ancora migliori.

Campioni	Condizioni	Masse (mg)
D1.4.2	Acido citrico 0,25M + H2O2 6% 25°C 67g/L 60'	1030
D1.4.3	"	5030
D1.4.4	"	5040
D1.4.5	در	5050

Tabella 38 - Campioni relativi alle ripetizioni del processo di leaching con acido solforico, con le rispettive condizioni e masse

	Bilanci di massa (risultati ottenuti con XRF					
Campione	Materiale	Bilancio	Fe	Р		
	Massa iniziale del ca	mpione (1030mg)	219,7 ± 16,4	$104,8 \pm 10,4$		
D1 4 2	Residuo (950mg)	Massa (mg)	$185,9 \pm 1,1$	81,29 ± 1,86		
D1.4.2	Kesiduo (950ilig)	Efficienza (%)	84,60 ± 4,7	$77,57 \pm 9,57$		
	Efficienza totale	e del leaching	$15,40 \pm 4,7$	<b>22,43</b> ± 9,57		
	Massa iniziale del ca	mpione (5030mg)	$1073\pm80$	511,8 ± 50,6		
D1 / 3	Residuo (4650mg)	Massa (mg)	$903,7\pm5,4$	395,1 ± 10,3		
D1. <b>-</b> .5		Efficienza (%)	84,22 ± 6,82	$77,20 \pm 9,74$		
	Efficienza totale	e del leaching	<b>15,78</b> ± 6,82	<b>22,80</b> ± 9,74		
	Massa iniziale del campione (5040mg)		$1063\pm63$	526,2 ± 23,2		
D1 / /	Residua (1510mg)	Massa (mg)	$978,7 \pm 28,2$	$438,7 \pm 12,8$		
D1.4.4	Residuo (4510ilig)	Efficienza (%)	$92,06 \pm 7,79$	83,37±6,12		
	Efficienza totale	e del leaching	<b>7,94</b> ± 7,79	<b>16,63</b> ± 6,12		
	Massa iniziale del ca	mpione (5050mg)	$1065 \pm 63$	$527,2 \pm 23,2$		
D1 4 5	Residuo (4650mg)	Massa (mg)	$1004 \pm 14$	$472,8 \pm 2,7$		
D1.7.J	(4050ilig)	Efficienza (%)	$94,29 \pm 5,52$	89,66 ± 4,47		
	Efficienza totale	e del leaching	<b>5,71</b> ± 5,52	$10,34 \pm 4,47$		

Tabella 39 - Ripetizioni delle condizioni con acido citrico 0,25M e  $H_2O_2$  al 6%

Anche in questo caso i campioni sono identificati come D1.X.Y, dove la X rappresenta la condizione (4, perché sono state provate 3 diverse condizioni precedentemente) e la Y rappresenta il numero della ripetizione nella stessa condizione.

Tabella 40 - Media, mediana e miglior risultato delle varie condizioni di leaching per la valutazione della quantità recuperata di ferro e fosforo

		Risultati ottenuti con XRF					
		Media con deviazione standard		Med	liana	Miglior r	risultato
		Fe	Fe	Р	Fe	Р	
Quantità	1M no H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>8,65</b> ± 3,18	<b>7,93</b> ± 1,36	10,42	8,68	10,55	8,76
Quantita	1M H2O2	<b>76,88</b> ± 4,68	<b>69,82</b> ± 7,59	76,88	69,82	76,88	69,82
recuperata	0,5M H2O2	<b>75,06</b> ± 6,44	<b>65,99</b> ± 9,59	75,06	65,99	75,06	65,99
	0,25M H2O2	<b>88,76</b> ± 7,11	<b>82,92</b> ± 9,19	88,05	80,57	94,29 ± 5,52	89,66± 4,47

Facendo ulteriori prove sull'ultima condizione (riportate nella tabella 39) e rielaborando, quindi, i vari risultati ottenuti è stato possibile definire le condizioni migliori (evidenziate in verde nella tabella 40), ovvero quelle con una concentrazione di acido citrico pari a 0,25M, con l'aggiunta del 6% di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, che hanno portato a dei recuperi di ferro e fosforo (calcolati in base alle efficienze di leaching) più elevati rispetto alle altre condizioni.

Per quanto riguarda quest'ultima condizione, inoltre, è stata svolta anche un'analisi all'ICP-MS (tabella 41) per determinare anche l'efficienza di leaching del litio (tabella 42).

Campione	Li (g/kg)	Fe (g/kg)	P (g/kg)
LiFePO <sub>4</sub>	$24.5\pm0.8$	$296\pm13$	$148\pm4$
Residuo AC	$1.11 \pm 0,02$	$318\pm2$	$151.5 \pm 0,5$

Tabella 41 - Risultati derivanti dall'analisi ICP-MS sul campione trattato con acido citrico

Bilanci di massa (risultati ottenuti con ICP-MS)					
Campione	Materiale	Bilancio	Li	Fe	Р
	Massa iniziale del	campione (2020mg)	$49,\!49\pm1,\!62$	$597,9\pm26,3$	$299,0\pm8,1$
D1 4 1	Residuo (1870mg)	Massa (mg)	$2,076 \pm 0,037$	$594,7 \pm 3,7$	$283,3\pm0,9$
D1.4.1	Kesiddo (1870ilig)	Efficienza (%)	4,19 ± 0,21	$99,45 \pm 0,55$	$94,76 \pm 2,87$
	Efficienza tota	ale del leaching	<b>95,81</b> ± 0,21	<b>0,55</b> ± 0,55	<b>5,24</b> ± 2,87
	Massa iniziale del	campione (1030mg)	$25{,}24\pm0{,}82$	$304,9 \pm 13,4$	$152,4 \pm 4,1$
D1 / 2	Residuo (950mg)	Massa (mg)	$1,055 \pm 0,019$	302,1 ± 1,9	$143,9\pm0,5$
D1.4.2	Kesiddo (750ilig)	Efficienza (%)	$4,18 \pm 0,21$	$99,09 \pm 0,91$	94,41 ± 2,87
Efficienza totale del leaching			<b>95,82</b> ± 0,21	<b>0,91</b> ± 0,91	<b>5,59</b> ± 2,87
	Massa iniziale del	campione (5030mg)	$123,2 \pm 4$	$1489\pm65$	$744,4 \pm 20,1$
D1 / 3	Residuo (4650mg)	Massa (mg)	$5,162 \pm 0,093$	$1479\pm9$	$704,5 \pm 2,3$
D1.7.J		Efficienza (%)	4,19 ± 0,21	$99,32\pm0,68$	$94,63 \pm 2,87$
	Efficienza tota	ale del leaching	<b>95,81</b> ± 0,21	<b>0,68</b> ± 0,68	<b>5,37</b> ± 2,87
	Massa iniziale del	campione (5040mg)	$123,5 \pm 4$	$1492\pm 66$	$745,9\pm20,2$
D1 4 4	Residuo (4510mg)	Massa (mg)	$5{,}01\pm0{,}09$	$1434\pm9$	$683,3 \pm 2,3$
ГТ.Т.Т	Residuo (4510ilig)	Efficienza (%)	$4,05 \pm 0,2$	$96,13 \pm 2,1$	$91,\!60\pm 2,\!79$
	Efficienza tota	ale del leaching	<b>95,95</b> ± 0,2	<b>3,87</b> ± 2,1	<b>8,40</b> ± 2,79
	Massa iniziale del	campione (5050mg)	$123,7 \pm 4$	$1495\pm67$	$747,4 \pm 20,2$
D1 4 5	Residuo (4650mg)	Massa (mg)	$5,162 \pm 0,093$	$1479\pm9$	$704,5 \pm 2,3$
DITT	residuo (1050mg)	Efficienza (%)	$4,17 \pm 0,21$	$9\overline{8,92\pm1,08}$	$94,26 \pm 2,86$
	Efficienza tota	ale del leaching	<b>95,83</b> ± 0,21	$1,08 \pm 1,08$	<b>5,74</b> ± 2,86

 Tabella 42 - Elaborazione dei dati dell'ICP-MS per l'ottenimento dell'efficienza del leaching con acido citrico

Raccogliendo i risultati nella tabella 43, però, si può notare che essi differiscano in modo notevole da quelli ottenuti all'XRF, derivanti probabilmente, come accennato in precedenza, dalla presenza di carbonio, che nel caso dell'XRF viene identificato come "Balance", mentre nell'ICP-MS non viene caratterizzato.

In ogni caso, essendo la tecnica ICP-MS più accurata rispetto all'XRF, abbiamo deciso di tenere maggiormente conto dei risultati ottenuti con la prima tecnica.

In generale, i risultati ottenuti sono molto positivi, dato che le efficienze medie del litio sono intorno al 95% e quelle di ferro e fosforo sono solamente intorno all'1,5% e al 5% rispettivamente (portando, quindi, a delle efficienze di recupero intorno al 98% e al 95% rispettivamente).

	Media con deviazione standard		]	Mediana		Miglior risultato			
	LI	Fe	Р	Li	Fe	Р	Li	Fe	Р
Efficienza	95,81	$1,42 \pm$	5,34 ±	05.82	0.01	5 50	95,95	$0,55 \pm$	5,24 ±
totale leaching	± 0,09	1,38	1,32	95,82	0,91	5,59	± 0,2	0,55	2,87
Quantità	\	$98,58 \pm$	94,68	\ \	00.00	04.41	\	99,45	94,76
recuperata	\	1,38	± 1,32		99,09	74,41	4,41	± 0,55	± 2,87

Tabella 43 - Efficienze di leaching e di recupero di ferro e fosforo nel processo con l'acido citrico

Inoltre, per avere l'assoluta certezza di aver ottenuto FePO4, sono state fatte delle analisi con diffrattometria a raggi X (XRD).

Prima del trattamento termico, sebbene l'analisi XRD mostrasse diversi picchi (figura 77), non è stato possibile riuscire a trovare un match con un possibile composto presente. Nella figura 78, invece, sono presenti dei picchi relativi al fosfato di ferro, dimostrando che dopo trattamento termico ci sia la sua effettiva cristallizzazione.



Figura 77 - Diffrattogramma del campione prima del trattamento termico a 700°C per 3 ore



Figura 78 - Diffrattogramma del campione dopo il trattamento termico a 700°C per 3 ore

Il trattamento termico, avvenuto a 700°C per 3 ore) è stato anche necessario per rimuovere gran parte del carbonio presente, facilitando, in questo modo, l'ultimo step di risintesi della struttura catodica. Dalla figura 79, si può notare molto bene la differenza tra i campioni prima (foto a sinistra) e dopo (foto a destra) il trattamento.



Figura 79 - Residuo post leaching con acido citrico, prima (a sinistra) e dopo (a destra) del trettamento termico a 700°C per 3h

Infine, può essere interessante avere un'idea della purezza dei campioni di interesse (residuo dell'acido citrico – FePO4) in base ai risultati delle analisi (mostrati nelle tabelle 44 e 45). La purezza calcolata con l'ICP-MS risulta essere così elevata sempre per quello detto precedentemente sul carbonio.

Condizione	Fe (%)	P (%)	O* (%)	Totale (%)
Prima del trattamento termico	$20,\!39\pm1,\!08$	9,1 ± 0,8	$21,\!14 \pm 0,\!9$	$50{,}63\pm0{,}93$
Dopo il trattamento	$22,\!77\pm0,\!21$	$10,\!47 \pm 0,\!28$	$23,\!93\pm0,\!2$	$57,17 \pm 0,23$

Tabella 44 - Calcolo della purezza dell'FePO4 in base ai risultati ottenuti con XRF

\*l'ossigeno è stato calcolato stechiometricamente

Tabella 45 - Calcolo della purezza dell'FePO4 in base ai risultati ottenuti con ICP-OES

Fe (%)	P (%)	O* (%)	Totale (%)
$31,8 \pm 0,2$	$15,\!15\pm 0,\!05$	$33,97 \pm 0,1$	$80,92 \pm 0,12$

\*l'ossigeno è stato calcolato stechiometricamente

### 4.3 Fase di precipitazione

#### 4.3.1 Precipitazione con NaOH

La precipitazione con l'NaOH, come accennato in precedenza, è stata fondamentale per eliminare le impurezze e, solo nel caso del processo con  $H_2SO_4$ , per recuperare due fosfati ferrosi (l'FePO<sub>4</sub> e l'Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O). In questa fase è stato, inoltre, necessario avere il piaccametro, poiché le precipitazioni dovevano avvenire a determinati pH, evitando, quindi, che queste potessero sovrapporsi. Infatti, ad esempio, nel caso del processo con acido solforico, prima di ottenere i tre precipitati, sono state fatte due prove senza piaccametro, ottenendo solamente un precipitato nella prima e due nella seconda (i relativi risultati sono riportati nella tabella 46), portando, quindi ad una minore efficienza di recupero di ferro e fosforo.

Tabella 46 - Prime prove senza piaccametro sul processo di precipitazione

Bilanci di massa (risultati ottenuti con XRF)					
Campione	Materiale	Bilancio	Fe	Р	
	Massa iniziale	del campione (1020mg)	$241,3 \pm 6,2$	$115,2 \pm 4$	
D1.1	Preci	ipitato (740mg)	$61,59 \pm 1,67$	$39,42 \pm 1,75$	
	Efficie	enza di recupero	<b>25,53</b> ± 1,34	<b>34,21</b> ± 2,71	
	Massa iniziale	del campione (1020mg)	$241,3 \pm 6,2$	$115,2 \pm 4$	
	Precip	pitato 1 (710mg)	$59,64 \pm 1,48$	$33,63 \pm 1,52$	
D1.2	Efficie	Efficienza di recupero		<b>29,19</b> ± 2,34	
	Precip	pitato 2 (190mg)	$14,66 \pm 0,39$	$9,25 \pm 0,4$	
	Efficie	enza di recupero	<b>6,08</b> ± 0,32	<b>8,03</b> ± 0,63	

Per quanto riguarda, invece, il processo vero e proprio dell'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con l'utilizzo del piaccametro, vi sono state, come detto in precedenza, tre precipitazioni, avvenute tutte a temperatura ambiente. A pH compreso tra 1,9 e

2,1 è avvenuta la precipitazione dell'FePO<sub>4</sub>, a pH di circa 5,5-5,6 è avvenuta la precipitazione della vivianite  $(Fe_3(PO_4)_2*8H_2O)$  e, infine, a pH compreso tra 11 e 12,5 è avvenuta la terza (rappresentante un'impurezza sottoforma di ossido-idrossido di ferro e fosfato di ferro).

Nelle figure dall'80 alla 86 si possono vedere i vari precipitati sottoforma di polveri, con i rispettivi spettri XRD. Si può notare che, nel caso del fosfato di ferro, è stato possibile identificarlo solamente dopo un trattamento termico a 700°C per 3 ore, come si può vedere dagli spettri nelle figure.



Figura 80 - Precipitati a pH=2 del processo con l'acido solforico, prima (foto a sinistra) e dopo (a destra) il trattamento termico



Figura 81 - Difrattogramma del precipitato a pH=2 del processo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Figura 82 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=2 dopo trattamento termico a 700°C per 30re



Figura 83 - Precipitato a pH=5,6 del processo con l'acido solforico



Figura 84 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=5,6

Essendo la vivianite un fosfato di ferro idrato, è stata presa in considerazione come possibile materiale riutilizzabile. In particolare, può essere utile per una risintesi umida in forno a microonde, essendo idrata e, di conseguenza, più facilmente solubile in acqua.



Figura 85 - Precipitato a pH=12 del processo con l'acido solforico



Figura 86 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=12

I risultati relativi alle analisi con l'XRF dei vari precipitati e i bilanci di massa, per valutare l'efficienza di recupero di ferro e fosforo, sono riportati nelle tabelle 47 e 48.

Tabella 47 - Risultati dell'analisi all'XRF di fet	ro e fosforo per i precipitati del processo con H2SO4
--	---

Precipitato	Fe	Р
NaOH 10M → pH=2,092	$110217 \pm 33186$	$71288 \pm 25833$
NaOH 10M → pH=5,655	$167333 \pm 44575$	$64550 \pm 21134$
NaOH 10M → pH=11,418	$104333 \pm 88361$	$3137\pm 3067$

Tabella 48 - Bilanci di massa	di ferro e fosforo s	su diversi campioni nel process	so con H2SO4
-------------------------------	----------------------	---------------------------------	--------------

Bilanci di massa (risultati ottenuti con XRF)								
Campione	Materiale	Materiale Fe P						
	Massa iniziale del campione (2020mg)	477,9 ± 12,2	$228,2 \pm 7,9$					
	Precipitato pH=2 (1560mg)	$105,9 \pm 1,2$	$59,85 \pm 1,33$					
D1.3	Efficienza di recupero	$22,15 \pm 1,07$	<b>26,23</b> ± 1,49					
	Precipitato pH=5,6 (1100mg)	$112,9 \pm 2,3$	$36,\!48 \pm 1,\!6$					
	Efficienza di recupero	<b>23,63</b> ± 1,09	<b>15,99</b> ± 1,26					
	Efficienza totale di recupero	<b>45,78</b> ± 2,16	<b>42,22</b> ± 2,75					
	Precipitato pH=11 (540mg)	$21,38 \pm 0,46$	$3,60 \pm 0,14$					
	Efficienza di recupero	$4,\!47 \pm 0,\!21$	$1,58 \pm 0,12$					

	Massa iniziale del campione (5020mg)	$1082\pm58$	524,6 ± 43,9
	Precipitato pH=1,9 (3770mg)	377,0 ± 16,7	$237,7 \pm 17,2$
D1.4	Efficienza di recupero	<b>34,84</b> ± 5,6	<b>45,31</b> ± 7,12
	Precipitato pH=5,6 (2210mg)	$449,4 \pm 2,6$	$166,0 \pm 2,2$
	Efficienza di recupero	<b>41,53</b> ± 2,47	$31,65 \pm 0,43$
	Efficienza totale di recupero	<b>76,37</b> ± 8,07	<b>76,96</b> ± 7,57
	Precipitato pH=12,5 (90mg)	$6,16 \pm 0,64$	$0,14 \pm 0,01$
	Efficienza di recupero	$0,57 \pm 0,09$	$0,03 \pm 0,001$
	Massa iniziale del campione (5020mg)	$1059\pm62$	524,1 ± 23,1
	Precipitato pH=1,9 (2420mg)	321,9 ± 24,8	219,1 ± 17,4
	Efficienza di recupero	<b>30,40</b> ± 4,14	<b>41,81</b> ± 5,17
D1 5	Precipitato pH=5,6 (2640mg)	495,4 ± 9,3	$207,5 \pm 3,4$
D1.5	Efficienza di recupero	<b>46,79</b> ± 3,63	<b>39,59</b> ± 2,4
	Efficienza totale di recupero	<b>77,19</b> ± 7,77	<b>81,4</b> ± 7,57
	Precipitato pH=12,5 (36mg)	$7,38 \pm 1,2$	$0,042 \pm 0,004$
	Efficienza di recupero	0,70 ± 0,15	0,01 ± 0,001
	Massa iniziale del campione (5030mg)	$1071 \pm 85$	533,9 ± 25,3
	Precipitato pH=1,9 (2450mg)	343,0 ± 11,7	$228,3 \pm 8,9$
D1.6	Efficienza di recupero	<b>32,04</b> ± 3,66	<b>42,76</b> ± 3,7
D1.0	Precipitato pH=5,6 (2800mg)	491,9 ± 10,6	199,6 ± 5,3
	Efficienza di recupero	<b>45,95</b> ± 4,66	<b>37,39</b> ± 2,77
	Efficienza totale di recupero	<b>77,99</b> ± 8,32	<b>80,15</b> ± 6,47

Tabella 49 - Media, mediana e miglior risultato dell'efficienza di recupero (a pH=2) di ferro e fosforo nel processo con H2SO4

	Media con deviazione standard		Mediana		Miglior risultato	
	Fe	Р	Fe	Р	Fe	Р
Efficienza recupero FePO4 (%)	29,86 ± 5,45	39,03 ± 8,66	31,22	42,28	34,84 ± 5,6	45,31 ± 7,12
Efficienza recupero Fe3(PO4)2*8H2O	39,47 ± 10,81	31,16 ± 10,65	43,74	34,52	46,79 ± 3,63	39,59 ± 2,4
Recupero totale	69,33 ± 15,71	$70,19 \pm 18,73$	76,78	78,56	77,99 ± 9,23	81,40 ± 9,52

Come nel caso dell'FePO<sub>4</sub>, è stato fatto lo stesso trattamento termico sulla vivianite, ottenendo la polvere e lo spettro XRD presenti nelle figure 87 e 88. Come si può vedere, in questo caso si ha la formazione di una miscela di due fosfati: FePO<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>, il che può essere negativo dal punto di vista della purezza strutturale. Perciò, potrebbe essere meglio lasciare il composto sottoforma di vivianite ed utilizzarlo, come detto in precedenza, direttamente come prodotto di sintesi.



Figura 87 - Precipitato del processo con H2SO4 a pH=5,6 dopo il trattamento termico



Figura 88 - Diffrattogramma del campione precipitato a pH=5,6 dopo trattamento termico a 700°C per 3h

Come nel caso dell'acido citrico, è opportuno fare una stima della purezza dei composti di interesse (in questo caso sono l'FePO<sub>4</sub> e la vivianite), prima e dopo il trattamento termico. Come si può vedere nella tabella 50, in questo caso le purezze sono decisamente più basse rispetto al fosfato di ferro ottenuto nel processo con l'acido citrico. In più, guardando il caso della vivianite, la purezza è addirittura maggiore prima del trattamento termico, perciò, come ipotizzato anche precedentemente, si può concludere che sia migliore lasciarla tale, senza svolgere il trattamento termico.

Materiale	Condizione	Fe (%)	P (%)	*0 (%)	*H <sub>2</sub> O (%)	Totale (%)
FePO4	Prima del	11,02 $\pm$	$7.12 \pm 2.58$	13,71 ± 2,9	\	$31.86 \pm 8.5$
	trattamento	3,32	$7,13 \pm 2,38$		١	$51,80 \pm 8,5$
	Dopo il	$14,37 \pm$	$7.14 \pm 1.14$	15 65 + 1 4	\	37,16 ± 4,3
	trattamento	1,74	/,14 ± 1,14	$15,05 \pm 1,4$	X	
	Prima del	$16,73 \pm$	$6.46 \pm 2.11$	$12.09 \pm 2.2$	1462 + 22	$50.80 \pm 12$
Vivianite	trattamento	4,46	$0,40 \pm 2,11$	$15,08 \pm 5,5$	$14,02 \pm 3,2$	$50,89 \pm 15$
	Dopo il		$7.25 \pm 2.3$	$20.5 \pm 3.5$	\	$50.18 \pm 10$
	trattamento	22,73 ± 4,3	$7,23 \pm 2,5$	$20,5 \pm 5,5$	/	$50,10 \pm 10$

Tabella 50 - Calcolo della purezza dei fosfati di ferro in base ai risultati ottenuti con XRF

\*l'ossigeno è stato calcolato stechiometricamente

Anche nel caso del processo con acido citrico, le condizioni della precipitazione sono rimaste pressoché invariate durante le varie prove. L'unica modifica che è stata provata ha riguardato l'aumento della temperatura da 25 a 40°C, notando però una semplice riduzione del pH di precipitazione da circa 12,5 a 11, senza, però, variazioni a livello di efficienza di recupero.



Figura 89 - Precipitato a pH=12 del processo con l'acido citrico

Ciò che si è notato, invece, è stata una netta variazione dei risultati in base alle condizioni di leaching. Infatti, come si può vedere dai risultati nella tabella 51, la quantità di precipitato ottenuta si riduce notevolmente nel caso in cui si utilizza un leaching con acido citrico insieme all'acqua ossigenata, anche se le composizioni sono molto simili. Addirittura, in certi casi, non è stato possibile svolgere un'analisi all'XRF a causa della scarsità di materiale, come si può vedere, sempre, nella tabella 51. Questo, ovviamente, risulta essere molto positivo, perché dimostra, ancora una volta, che la maggior parte di ferro e fosforo è rimasta nel residuo e non viene intaccata.

Tabella 51 - Risultati ottenuti con XRF per i precipitati ottenuti con diverse condizioni di leaching e/o di precipitazione nel processo con acido citrico

Leaching	Leaching Precipitazione Ma		Massa	Fe (mg/kg)	P (mg/kg)	
	-	iniziale (mg)	prec. (mg)			
AC 1M	NaOH 10M 25°C	1200	1000	$141333\pm577$	$12400\pm200$	
"	"	2040	1520	$109333 \pm 1155$	$12200\pm200$	
"	NaOH 10M 40°C	1010	530	$131667 \pm 1155$	$16067\pm252$	
AC 1M + 6%	N2OH 10M 25°C	1020	10.2	\	\	
$H_2O_2$		1020	19,2	N N	(	
AC 0,5M + 6%	"	3020	60	\	\	
$H_2O_2$		5020	00	``	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
AC 0,25M + 6%	"	2020	34	\	\	
$H_2O_2$		2020	54	``	``	
"	"	1030	16	\	\	
"	"	5030	130	$135000 \pm 6557$	$4620\pm187$	
"	"	5040	123	$220667 \pm 2902$	$9630\pm 667$	
"	"	5050	295	$108000 \pm 4243$	$10110\pm4306$	

Tabella 52 - Bilanci di massa dei precipitati secondo diverse condizioni di leaching con acido citrico

Bilanci di massa con l'XRF						
Campione	Materiale	Fe	Р			
	Massa iniziale del campione (1200mg)	$285,5 \pm 7,2$	$136,2 \pm 4,7$			
D1.1.1 (AC 1M)	Precipitato (1000mg)	$141,3 \pm 0,6$	$12,40 \pm 0,2$			
	Efficienza di recupero	<b>49,50</b> ± 1,46	<b>9,10</b> ± 0,46			
	Massa iniziale del campione (2040mg)	$485,4 \pm 12,4$	$231,5 \pm 8$			
D1.1.2 (AC 1M)	Precipitato pH=12,5 (1520mg)	$166,2 \pm 1,8$	$18,54 \pm 0,3$			
	Efficienza di recupero	<b>34,24</b> ± 1,25	<b>8,01</b> ± 0,4			
	Massa iniziale del campione (1010mg)	$240,3 \pm 6,1$	$114,6 \pm 4$			
D1.1.3 (AC 1M)	Precipitato 40°C pH=11,132 (530mg)	$69,78\pm0,61$	8,52 ± 0,13			
	Efficienza di recupero	<b>29,04</b> ± 1	<b>7,43</b> ± 0,37			
D1 4 3 (AC 0 25M +	Massa iniziale del campione (5030mg)	$1073\pm80$	511,8 ± 50,6			
6% H2O2)	Precipitato (130mg)	$17,55 \pm 0,85$	$0,60 \pm 0,02$			
070 11202)	Efficienza di recupero	$1,64 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,02$			
D1 4 4 (AC 0 25M +	Massa iniziale del campione (5040mg)	$1063\pm63$	$526,2 \pm 23,2$			
6% H2O2)	Precipitato (123mg)	$27,14 \pm 3,6$	$1,18 \pm 0,08$			
0 /0 11202)	Efficienza di recupero	<b>2,55</b> ± 0,49	<b>0,23</b> ± 0,03			
D1 4 5 (AC 0 25M +	Massa iniziale del campione (5050mg)	$1065\pm63$	527,2 ± 23,2			
6% H.O.)	Precipitato (295mg)	$23,32 \pm 1,25$	$2,25 \pm 1,27$			
6% H2O2)	Efficienza di recupero	$2,19 \pm 0,25$	<b>0,43</b> ± 0,26			

Nella tabella 52 vi sono i bilanci di massa relativi al precipitato ottenuto, nella quale si può facilmente notare, non solo un netto calo nella percentuale di recupero di ferro e fosforo (come accennato precedentemente), ma

anche una maggior percentuale di ferro rispetto al fosforo, rendendolo molto simile (anche dal punto di vista del colore – figura 89) al precipitato a pH=12 del processo con l'acido solforico. Purtroppo, però, dall'analisi XRD (figura 90) non è stato possibile identificare il composto ottenuto, perché, come si può vedere dalla figura 90, vi è uno spettro privo di picchi ben definiti.



Figura 90 - Diffrattogramma del precipitato a pH=12 del processo con acido citrico

#### 4.3.2 Precipitazione del litio

Quest'ultima fase, da letteratura, prevedeva, dopo le precipitazioni avvenute con l'NaOH, l'aggiunta di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 30% a 95°C per 2 ore, per favorire la precipitazione del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nella fase di sperimentazione, però, utilizzando questo processo, invece di ottenere Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> è stato ottenuto Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (come testimonia lo spettro XRD nella figura 91), ottenendo le polveri nella figura 92. Controllando in letteratura, questo comportamento è stato associato alla costante di solubilità (kps), che essendo più elevata nel caso del Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,37\*10<sup>-4</sup>) rispetto a quella del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8,15\*10<sup>-4</sup>), favorisce la precipitazione del primo. Però, anche dopo questa precipitazione, facendo nuovamente lo stesso processo, aggiungendo ulteriore Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, non è stato ottenuto nulla.



Figura 91 - Diffrattogramma del precipitato dopo il riscaldamento a 95°C



Figura 92 - Precipitati a 95°C dei processi con l'acido solforico (a sinistra) e con l'acido citrico (a destra)

Perciò, è stato necessario ricercare ancora in letteratura delle possibili vie alternative o delle modifiche utili da attuare al processo. Ciò che è stato trovato, ed è risultato molto utile, è stato, dopo aver aggiunto il carbonato di sodio, di concentrare la soluzione lasciandola sulla piastra riscaldante a 95°C per altre 2 ore, in modo da far evaporare dell'acqua. In questo modo, sono state ottenute le polveri in figura 93 e, grazie all'analisi XRD (mostrata in figura 94) è stata confermata la precipitazione del carbonato di litio.

![](_page_98_Picture_0.jpeg)

Figura 93 - Precipitati a 95°C dopo l'aggiunta di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nei processi con gli acidi solforico (a sinistra) e citrico (a destra)

![](_page_98_Figure_2.jpeg)

Figura 94 - Diffrattogramma del composto ottenuto dopo l'aggiunta di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 95°C

Entrando maggiormente nei dettagli del processo ed iniziando dall'acido solforico, è importante sottolineare come, nelle prime due ripetizioni, non avendo il piaccametro, sia stato probabilmente sbagliato il pH di precipitazione (quello ottimale, da letteratura, dovrebbe essere compreso tra 11 e 12,5) e non è stato ottenuto nessun composto.

Nella terza, invece, è stato ottenuto solo il fosfato di litio, poiché non era stato ancora sviluppato il processo corretto (come spiegato all'inizio del capitolo), mentre nelle ultime tre ripetizioni sono stati ottenuti i precipitati voluti. Purtroppo, però, le analisi ICP-OES hanno mostrato dei risultati (tabella 53) per niente positivi per quanto riguarda il campione Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sia per il processo con l'acido solforico che per quello con l'acido citrico. Queste analisi sono state fatte solamente su uno dei campioni (rispettivamente il D1.5 per l'acido solforico e il D1.4.4 per l'acido citrico), perciò, essendo una fase molto delicata, è possibile che vi sia stato un errore durante quella ripetizione.

Campione	Li (g/kg)	P (g/kg)
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$136 \pm 4$	$173 \pm 5$
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,8 \pm 0,2$	\

Tabella 53 - Analisi all'ICP-OES dei campioni ottenuti dal processo con l'acido solforico

In ogni caso i risultati delle analisi sono stati applicati a tutti i campioni e sono stati riportati nelle tabelle 54 e 55.

Tabella	54 -	Masse	di Li₃l	PO₄ e	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dei	campioni	ottenuti
1 uociiu	54	11110550	ui Liji	04 C	<i>Li</i> <sub>2</sub> <i>CO</i> <sub>3</sub>	uci	campioni	oncinan

Campione	Massa iniziale (mg)	Massa Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mg)	Massa Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mg)
D1.3	2020	50	\
D1.4	5020	225	313
D1.5	5020	30	800
D1.6	5030	356	404

Tabella 55 - Elaborazione dei dati dell'analisi ICP-OES

Campione	Materiale	Li	Р
	Massa iniziale del campione (2020mg)	$49,\!49 \pm 1,\!62$	$299,0 \pm 8,1$
	Precipitato 95°C ( $Li_3PO_4 = 50mg$ )	$6,8\pm0,2$	$8,65 \pm 0,25$
D1.3	Efficienza di recupero	$\textbf{13,74} \pm \textbf{0,85}$	$\textbf{2,89} \pm \textbf{0,16}$
D1.0	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	\	\
	Efficienza di recupero	\	/
	Efficienza di recupero totale	$\textbf{13,74} \pm \textbf{0,85}$	$\textbf{2,89} \pm \textbf{0,16}$
	Massa iniziale del campione (5020mg)	$123,0 \pm 4,0$	$743,0\pm20,1$
	Precipitato $95^{\circ}C$ (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 225mg)	$30,6 \pm 0,9$	38,93 ± 1,13
D1 4	Efficienza di recupero	$\textbf{24,}\textbf{88} \pm \textbf{1,}\textbf{40}$	$\textbf{5,24} \pm \textbf{0,29}$
D1.4	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (313mg)	$0,\!65 \pm 0,\!06$	/
	Efficienza di recupero	$\textbf{0,53} \pm \textbf{0,07}$	/
	Efficienza di recupero totale	<b>25,41 ± 1,47</b>	5,24± 0,29
D1.5	Massa iniziale del campione (5020mg)	123,0 ± 4,0	$743,0 \pm 20,1$
	Precipitato $95^{\circ}C$ (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 30mg)	$4,08 \pm 0,12$	$5,\!19\pm0,\!15$
	Efficienza di recupero	$\textbf{3,32} \pm \textbf{0,21}$	$\textbf{0,70} \pm \textbf{0,04}$

	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (800mg)	$1,44 \pm 0,16$	\
	Efficienza di recupero	$1,\!17\pm0,\!17$	١
	Efficienza di recupero totale	4,49 ± 0,38	$\textbf{0,70} \pm \textbf{0,04}$
	Massa iniziale del campione (5030mg)	$123,2 \pm 4$	$744,4 \pm 20,1$
	Precipitato 95°C ( $Li_3PO_4 = 356mg$ )	$48,42 \pm 1,42$	$61,59 \pm 1,78$
D1.6	Efficienza di recupero	39,30 ± 2,28	<b>8,27 ± 0,46</b>
D1.0	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (404mg)	$0,73\pm0,08$	\
	Efficienza di recupero	$\textbf{0,59} \pm \textbf{0,08}$	١
	Efficienza di recupero totale	<b>39,89 ± 2,36</b>	8,270 ± 0,460

Per quanto riguarda il processo con l'acido citrico, nelle prime ripetizioni sono stati ottenuti dei risultati anomali, probabilmente derivanti dal processo di leaching non ancora nelle condizioni adeguate. Infatti, è stato ottenuto un composto nero (figura 95), completamente diverso rispetto al fosfato di litio (marrone chiaro) e al carbonato di litio (bianco). Anche dalle analisi all'XRF in tabella 56 si può notare un grande squilibrio tra i risultati di questi campioni e gli ultimi (nei quali si sono ottenuti i due composti corretti).

![](_page_100_Picture_2.jpeg)

Figura 95 - Precipitato ottenuto dal processo non ancora ottimizzato

Campione	Condizione	Composto	Fe	Р
D1.1.1	AC 1M	\	$19667\pm153$	$71033\pm2040$
D1.1.2	"	\	$57467\pm306$	$24600\pm0$
D1.4.2	AC 0,25M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6%	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$3987\pm291$	$133000\pm1732$
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$115,0 \pm 3$	$562,3 \pm 13$

Tabella 56 - Confronto tra le analisi XRF per i primi campioni ripsetto agli ultimi con il processo ottimizzato

Come si può vedere, nei primi due campioni vi è una quantità spropositata di ferro rispetto all'ultimo campione (del quale sono state fatte le analisi all'XRD per identificare i precipitati). Perciò, questi risultati hanno permesso di escludere definitivamente le condizioni di leaching con solamente l'acido citrico 1M. L'analisi con l'ICP-OES, invece, è stata svolta solamente su un campione con il processo di leaching ottimizzato (acido citrico  $0,25M + H_2O_2 6\%$ ). I risultati sono riportati nelle tabelle 57, 58 e 59.

Campione	Li (g/kg)	P (g/kg)
Li3PO4	$126 \pm 3$	$167 \pm 4$
Li2CO3	$26 \pm 2$	/

Tabella 57 - Analisi ICP-OES sui campioni ottenuti nel processo con l'acido citrico

Tabella 58 - Masse dei campioni Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Campione	Massa iniziale (mg)	Massa Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mg)	Massa Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mg)
D1.4.1	2020	44	\
D1.4.2	1030	23	\
D1.4.3	5030	143	251
D1.4.4	5040	142	542
D1.4.5	5050	228	566

Tabella 59 - Elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi ICP-OES

Campione	Materiale	Li	Р	
D1.4.1	Massa iniziale del campione (2020mg)	$49,\!49 \pm 1,\!62$	$299 \pm 8,1$	
	Precipitato $95^{\circ}C$ (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 44mg)	$5,54 \pm 0,13$	$7,35 \pm 0,18$	
	Efficienza di recupero	$\textbf{11,}\textbf{19}\pm\textbf{0,}\textbf{63}$	$\textbf{2,}\textbf{46} \pm \textbf{0,}\textbf{13}$	
	Precipitato Na <sub>2</sub> CO3	/	\	
	Efficienza di recupero	/	\	
	Efficienza di recupero totale	$\textbf{11,}\textbf{19} \pm \textbf{0,}\textbf{63}$	$\textbf{2,}\textbf{46} \pm \textbf{0,}\textbf{13}$	
D1.4.2	Massa iniziale del campione (1030mg)	$25{,}24\pm0{,}82$	$152,4 \pm 4,1$	
	Precipitato $95^{\circ}C$ (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 23mg)	$2,9 \pm 0,1$	$3,84 \pm 0,09$	
	Efficienza di recupero	$\textbf{11,}\textbf{49} \pm \textbf{0,}\textbf{77}$	$\textbf{2,52} \pm \textbf{0,13}$	
	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	/	/	
	Efficienza di recupero	\	\	
	Efficienza di recupero totale	$\textbf{11,}\textbf{49} \pm \textbf{0,}\textbf{77}$	$\textbf{2,52} \pm \textbf{0,13}$	
D1.4.3	Massa iniziale del campione (5030mg)	$123,2 \pm 4,0$	$744,4 \pm 20,1$	
	Precipitato 95°C ( $Li_3PO_4 = 143mg$ )	$18,02 \pm 0,43$	$23,88 \pm 0,57$	
	Efficienza di recupero	$\textbf{14,63} \pm \textbf{0,75}$	<b>3,21 ± 0,16</b>	
	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (251mg)	$6{,}53\pm0{,}5$	\	
	Efficienza di recupero	5,30 ± 0,58	\	
	Efficienza di recupero totale	$\textbf{19,93} \pm \textbf{1,33}$	<b>3,21 ± 0,16</b>	

	Massa iniziale del campione (5040mg)	123,5 ± 4,0	$745,9\pm20,2$	
D1.4.4	Precipitato $95^{\circ}$ C (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 142mg)	$17,\!89\pm0,\!43$	$23,71 \pm 0,57$	
	Efficienza di recupero	$\textbf{14,}\textbf{49} \pm \textbf{0,}\textbf{82}$	$\textbf{3,}\textbf{18} \pm \textbf{0,}\textbf{16}$	
	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (542mg) $14,1 \pm 1,1$		\	
	Efficienza di recupero	$11,\!4\pm1,\!3$	\	
D1.4.5	Efficienza di recupero totale	$\textbf{25,90} \pm \textbf{2,1}$	$\textbf{3,}\textbf{18} \pm \textbf{0,}\textbf{16}$	
	Massa iniziale del campione (5050mg)	$123,7 \pm 4$	$747,4 \pm 20,2$	
	Precipitato $95^{\circ}$ C (Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 228mg)	$28{,}73\pm0{,}68$	$38,08 \pm 0,91$	
	Efficienza di recupero	$\textbf{23,23} \pm \textbf{1,30}$	$\textbf{5,09} \pm \textbf{0,26}$	
	Precipitato Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (566mg)	$14,72 \pm 1,13$	\	
	Efficienza di recupero	$\textbf{11,90} \pm \textbf{1,30}$	\	
	Efficienza di recupero totale	35,13 ± 2,60	5,09 ± 0,26	

Tabella 60 - Medie, mediane e migliori risultati del recupero del litio per i due processi

Processo	Materiale	Media	Mediana	Miglior risultato	
H2SO4	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$20,31 \pm 15,42$	19,31	$39,30 \pm 2,28$	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$0,\!76\pm0,\!06$	0,08	$1,\!17\pm0,\!17$	
	Totale	$20,88 \pm 15,29$	19,57	$39,89 \pm 2,36$	
Acido citrico	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$15,00 \pm 4,87$	14,49	$23,23 \pm 1,3$	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$9,54 \pm 3,68$	11,42	$11,90 \pm 1,3$	
	Totale	$20,73 \pm 10,14$	19,93	35,13 ± 2,6	

La complessità di questa fase di processo si può identificare nelle deviazioni standard delle medie nella tabella 60. Infatti, soprattutto per quanto riguarda la precipitazione del fosfato di litio, vi sono dei risultati con elevate deviazioni che ci permettono di capire quanto, anche a parità di condizioni, possano variare i risultati.

In ogni caso, si può notare che si hanno delle efficienze di recupero leggermente più elevate nel caso dell'acido solforico, ma, in generale, sono in entrambi i casi piuttosto basse, raggiungendo al massimo il 39,89% e il 35,13%, rispettivamente per il processo con l'acido solforico e con quello dell'acido citrico.

Processo	Materiale	Li (%)	P (%)	*C (%)	*O (%)	Totale (%)
H2SO4	Li3PO4	13,6 ± 0,4	$17,3 \pm 0,5$	/	$38,78 \pm 1,1$	69,68 ± 2
	Li2CO3	1,8 ± 0,02	\	$1,56 \pm 0,02$	$6,\!23 \pm 0,\!07$	$9,59 \pm 0,1$
Acido citrico	Li3PO4	12,6 ± 0,3	$16,7 \pm 0,4$	\	$36,63 \pm 0,9$	$64,92 \pm 1,6$
	Li2CO3	2,6 ± 0,2	\	$2,25 \pm 0,17$	$9\pm0,\!69$	$13,85 \pm 1,1$

Tabella 61 - Calcolo delle purezze dei precipitati ottenuti

\*% calcolata in modo stechiometrico

Come si può vedere dalla tabella 61, le purezze ottenute dalle analisi ICP-OES dei fosfati di litio sono discrete, anche se sono al di sotto del 70%, mentre quelle dei carbonati di litio sono decisamente molto basse, addirittura nel caso dell'acido solforico non arriva al 10%.

# Conclusioni

L'obiettivo principale della tesi è stato sviluppare un processo idrometallurgico "green" per il riciclo dei catodi di batterie litio-ferro-fosfato (LFP). Si è cercato di valutare soluzioni che sfruttassero temperature vicine a quella ambientale, brevi tempi di trattamento e reagenti a basso impatto ambientale. La tesi ha considerato un processo di riciclo idrometallurgico di catodi LFP sviluppato su scala di laboratorio, e basato sulle seguenti fasi: pretrattamento meccano-chimico con idrossido di sodio e ultrasuoni per ottenere il distacco del materiale attivo del catodo dal collettore di corrente in alluminio, e successiva macinazione; solubilizzazione (leaching) in ambiente acido delle polveri LFP con valutazione dell'efficienza di un acido inorganico (acido solforico) ed uno organico (acido citrico); recupero di ferro, fosforo e litio dalla soluzione acida ottenuta dal leaching mediante precipitazione. Le fasi solide di partenza e quelle ottenute dalle varie operazioni di processo sono state caratterizzate mediante analisi in diffrattometria ai raggi X (XRD), spettroscopia in fluorescenza ai raggi X (XRF), e spettroscopia in emissione a plasma (ICP).

Nella fase di pretrattamento meccano-chimico, sono state svolte numerose prove variando la concentrazione di idrossido di sodio (0, 0,5 e 1M), il rapporto solido-liquido (100 e 200g/L) e l'intensità (0, 50 e 100%) e la durata (5 e 30 minuti) del trattamento a ultrasuoni. L'obiettivo del pretrattamento è di staccare completamente il materiale attivo del catodo dal collettore in alluminio ed ottenerlo il più puro possibile. I risultati migliori (9,8% di materiale perso durante il processo, 0,2% e 0,31%, rispettivamente, di ferro e fosforo presenti sul collettore di corrente e 0,18% di alluminio nel materiale attivo) sono stati ottenuti con le seguenti condizioni sperimentali: 100g/L, NaOH 0M (è stata utilizzata solo acqua distillata) e ultrasuoni al 50% per 30 minuti. Per avere un'efficace separazione del materiale attivo dal collettore e ottenere allo stesso tempo una polvere, i campioni sono stati macinati (a 10Hz per 5 minuti) e setacciati.

Successivamente, l'attività di tesi si è concentrata sulla fase di leaching. Dalla letteratura è stato possibile stabilire delle condizioni sperimentali basate sull'uso di agenti liscivianti acidi (acido solforico e citrico). In particolare, si è voluto mettere a confronto due reagenti: l'acido solforico, un agente lisciviante inorganico, convenzionalmente utilizzato nei processi di leaching; e l'acido citrico, un agente lisciviante organico.

Valutando le condizioni di partenza, il processo basato sull'acido citrico ha permesso di sfruttare temperature inferiori (25°C contro i 40 del processo con l'acido solforico), minori concentrazioni dell'acido (0,25M per l'acido citrico contro l'1M di quello solforico) e tempi più brevi (un'ora rispetto alle due ore del processo con acido solforico). L'unico aspetto negativo dell'acido citrico (in quanto i principi della Green Chemistry suggeriscono di limitare l'uso di reagenti ausiliari) consiste nell'aggiunta di un agente ossidante, ovvero perossido di idrogeno al 6%. Il processo con acido solforico non ha previsto l'uso di reagenti ausiliari. Per quanto riguarda il recupero dei composti a base di ferro, fosforo e litio, le condizioni operative ottimizzate hanno previsto il recupero di differenti precipitati a partire dalle fasi acide (leachate) ottenute dai due processi di leaching. Nel caso del leachate a base di acido citrico, essendo il fosfato di ferro già stato recuperato nel residuo del leaching, la prima precipitazione, avvenuta a temperatura ambiente con NaOH 10M, ha consentito semplicemente di eliminare delle impurezze e aggiustare il pH per la fase successiva. La seconda precipitazione, avvenuta a 35°C, ha consentito, prima, di recuperare fosfato di litio e ,successivamente, con l'aggiunta di una soluzione di carbonato di sodio al 30%, ha permesso di recuperare carbonato di litio.

Il processo sviluppato, grazie al fatto che fosse selettivo solamente sul litio e attaccasse solo in minima parte ferro e fosforo, ha permesso un tasso di recupero di questi due elementi molto elevato, arrivando a medie di 88,76% e 82,92% rispettivamente per ferro e fosforo, con dei massimi di recupero del 94,29% e 89,66%.

Nel caso del leachate a base di acido solforico, sono stati ottenuti: fosfato di ferro a pH=2 e vivianite  $(Fe_3(PO_4)_2*8H_2O)$ , a pH=5.6. Le efficienze di recupero dei due composti sono state piuttosto basse, arrivando solo al 29,86% e 39,03% rispettivamente per ferro e fosforo in FePO<sub>4</sub>, e al 39,47% e 31,16% per la vivianite. Complessivamente, si può dire di aver ottenuto un recupero totale rispettivamente di ferro e fosforo del 69,33% e 70,19% (considerando i migliori risultati ottenuti si arriva a 77,99% e 81,40%). Come si può notare, i risultati sono peggiori rispetto a quelli ottenuti con l'acido citrico.

Un altro aspetto che è interessante valutare è la purezza dei composti recuperati. In entrambi i casi, purtroppo le purezze non sono risultate molto elevate. Per quanto riguarda il fosfato di ferro ottenuto dal processo con acido citrico è stata ottenuta una purezza del 50,63%. Nel caso del fosfato di ferro e della vivianite ottenute dal processo con acido solforico, sono state ottenute delle purezze del 31,86% e del 50,89% rispettivamente.

La fase di recupero del litio è stata la più complessa e, sono stati ottenuti due composti differenti (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nel caso del processo con acido solforico, sono state ottenute efficienze medie totali di recupero del litio del 20,88% (23,31% derivante dal fosfato di litio e 0,76% derivante dal carbonato), arrivando ad un recupero totale massimo del 39,89%. Le efficienze medie ottenute nel processo con acido citrico sono arrivate al 20,73% (15% derivante dal fosfato di litio e 9,54% dal carbonato), mentre quelle massime hanno raggiunto il 35,13%. I fosfati di litio ottenuti nei processi con acido solforico e citrico avevano rispettivamente purezze del 69,68% e 64,92%. I carbonati di litio hanno avuto purezze del 9,59% e del 13,85%, rispettivamente nel processo con acido solforico e in quello con acido citrico. Questi risultati sperimentali dimostrano la complessità della fase di recupero, meno studiata in letteratura rispetto al leaching.

Infine, ottenuti i composti di interesse, possono essere attuate due forme di riciclo: closed loop e open loop. Nel primo caso, i composti ottenuti vengono utilizzati per la produzione di nuovi catodi LFP, previa sintesi del materiale attivo. Esistono diverse alternative che possono essere sfruttate per la sintesi, basate su calcinazione a 650-750°C per 8-12 ore, oppure sulla combinazione di un trattamento in forno a microonde con una calcinazione della durata di 1-3 ore. Il riciclo open loop si basa sul fatto che i materiali ottenuti possano essere valorizzati in altri ambiti diversi dalle batterie litio-ione. Ad esempio, il fosfato di ferro può essere riutilizzato come fertilizzante [159 – Vaneeckhaute C. et al., 2016] o in vernici per migliorarne l'adesione alle superfici ferrose [160 – https://it.wikipedia.org/wiki/Fosfato\_ferrico]; il carbonato di litio può essere impiegato come coadiuvante nella sinterizzazione di materiali ceramici per migliorarne le proprietà piezoelettriche [161 – Guan S. et al., 2017], oppure in campo biomedico come agente coadiuvante per la riparazione delle ossa [162 – Covarrubias C. et al., 2018]. Ovviamente per questo tipo di riciclo sarà necessario valutare attentamente la purezza del composto e la sua morfologia.

In conclusione, questo lavoro di tesi, pur presentando risultati preliminari di prove di trattamento idrometallurgico finalizzato al riciclo di catodi LFP di batterie litio-ione, fornisce alcuni spunti interessanti in merito alle condizioni di precesso rispetto alla filiera pretrattamento-leaching-recupero. Sicuramente saranno necessarie ulteriori prove, e dedicare attenzione alla fase di sintesi di materiali catodici attivi nel caso dell'opzione di riciclo closed-loop.

# **Riferimenti bibliografici**

[1 – Speirs J. et al., The Future of Lithium Availability for Electric Vehicle Batteries, *Green Energy and Technology*, 2018]

[2 – Weil M. et al., The Issue of Metal Resources in Li-Ion Batteries for Electric Vehicles, *Green Energy and Technology*, 2018]

[3 – Fan E. et al., Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, *Chemical Reviews*, 2020]

[4 – Larouche F. et al., Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-Ion batteries and beyond, *Materials*, 2020]

[5 – Ma X. et al., The Recycling of Spent Power Battery: Economic Benefits and Policy Suggestions, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018]

[6 – Sagandykova G. et al., How much separation sciences fit in the green chemistry canoe?, *Current Opinion in Green and Sustainable Cheàmistry*, 2021]

[7 – Mohan S.V. et al., The circular chemistry conceptual framework: A way forward to sustainability in industry 4.0, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021]

[8 – Bobba S. et al., Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU, *European Commision*, 2020]

[9 – Zhang J. et al., Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO4 Batteries, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019]

[10 – Piatek J. et al., Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling, Advanced Energy Materials, 2021]

[11 - Titirici M.M. et al., Sustainable Batteries - Quo Vadis?, Advanced Energy Materials, 2021]

[12 – Sarkar A. et al., Recovery and Reuse of Composite Cathode Binder in Lithium-Ion Batteries, *ChemistryOpen*, 2021]

[13 – Garole D.J. et al., Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future OpportunitiesD.J., *ChemSusChem*, 2020]

[14 – Raj T. et al., Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives, *Journal of Hazardous Materials*, 2022]

[15 – Yadav P. et al., Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 2020]

[16 – Jiang Y. et al., Pursuing green and efficient process towards recycling of different metals from spent lithium-ion batteries through Ferro-chemistry, *Chemical Engineering Journal*, 2021]

[17 – Neumann J. et al., Recycling of Lithium-Ion Batteries - Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, *Advanced Energy Materials*, 2022]

[18 – Roy J.J. et al., Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability, *Advanced Materials*, 2021]

[19 – Gaines L. et al., How to Maximize the Value Recovered from Li-Ion Batteries: Hydrometallurgical or Direct Recycling?, *Electrochemical Society Interface*, 2021]

[20 – Jena K.K. et al., Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs), *Energy and Fuels*, 2021]

[21 – Bai Y. et al., Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport, *Materials Today*, 2020]

[22 – Moazzam P. et al., Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithiumion batteries, *Chemosphere*, 2021]

[23 – Xu P. et al., Efficient Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Cathodes by Targeted Healing, *Joule*, 2020]

[24 – Xia X. et al., A review of the life cycle assessment of electric vehicles: Considering the influence of batteries, *Science of the Total Environment*, 2022]

[25 – Li L. et al., A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO4 cathode materials for lithium-ion batteries, *Waste Management*, 2019]

[26 – Kumar J. et al., Selective recovery of Li and FePO4 from spent LiFePO4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO4, *Waste Management*, 2020]

[27 – Mahandra H. et al., A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO4 batteries, *Resources, Conservation and Recycling*, 2021]

[28 – Kumar J. et al., Recent progress in sustainable recycling of LiFePO4-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery, *Chemical Engineering Journal*, 2022]

[29 – Ghahreman A. et al., Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 2021]

[30 – He K. et al., A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 2019]

[31 – Zhong X. et al., Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO4 batteries, *Waste Management*, 2019]

[32 – Cao N. et al., An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*, 2021]

[33 – Song Y. et al., Regeneration of LiFePO4 from spent lithium-ion batteries: via a facile process featuring acid leaching and hydrothermal synthesis, *Green Chemistry*, 2021]

[34 – Li H. et al., Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO4 Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017]

[35 – Li H. et al., Process for recycle of spent lithium iron phosphate battery via a selective leachingprecipitation method, *Journal of Central South University*, 2020]

[36 – Dai Y. et al., Theoretical-molar Fe3+ recovering lithium from spent LiFePO4 batteries: an acid-free, efficient, and selective process, *Journal of Hazardous Materials*, 2020]

[37 – Yang Y. et al., Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process, *Green Chemistry*, 2018]

[38 – Yang Y. et al., A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017]

[39 – Fan E. et al., Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018]

[40 – Jin H. et al., Facile and efficient recovery of lithium from spent LiFePO4 batteries via air oxidation– water leaching at room temperature, *Green Chemistry*, 2022]

[41 – Zheng R. et al., Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method, *RSC Advances*, 2016]

[42 – Chen X. et al., Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2015]

[43 – Liu K. et al., Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation, *Green Chemistry*, 2021]

[44 – Yue X.-H. et al., Recycling phosphorus from spent LiFePO4 battery for multifunctional slow-release fertilizer preparation and simultaneous recovery of Lithium, *Chemical Engineering Journal*, 2021]

[45 – Liu K. et al., Acid-Free and Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries via a Mechanochemically Induced Isomorphic Substitution, *Environmental Science and Technology*, 2019]

[46 – Cai G. et al., Process Development for the Recycle of Spent Lithium-Ion Batteries by Chemical Precipitation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014]

[47 – Liu K. et al., Application of H4P2O7 as leaching acid in one-step selective recovery for metals from spent LiFePO4 batteries, *Ionics*, 2021]

[48 – Bian D. et al., A novel process to recycle spent LiFePO4 for synthesizing LiFePO4/C hierarchical microflowers, *Electrochimica Acta* 2016]

[49 – Chen J. et al., Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate, *Electrochemistry Communications*, 2006]

[50 – Jeaong S.E. et al., A green recycling process designed for LiFePO4 cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015]

[51 – Jinxue G. et al., Template-free solvothermal synthesis of monodisperse porous LiFePO4 microsphere as a high-power cathode material for lithium-ion batteries, *Materials Letters*, 2013]

[52 – Peter B. et al., Low temperature hydrothermal synthesis of battery grade lithium iron phosphate, *RSC Advances*, 2017]

[53 – Alexis B.B. et al., Chemically fabricated LiFePO4 thin film electrode for transparent batteries and electrochromic devices, *Materials Science and Engineering B: Solide-State Materials for Advanced Technology*, 2016]

[54 – Lim J. et al., Direct formation of LiFePO4/graphene composite via microwave-assisted polyol process, *Journal of Power Sources*, 2016]

[55 – Chang S. et al., Synthesis of spindle-shaped nanoporous C–LiFePO4 composite and its application as a cathodes material in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2011]

[56 – Shiliu Y. et al., Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO4 as a cathode material for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 2010]

[57 – Xiang K. et al., LiFePO4/C cathode material prepared with sphere mesoporous-FePO4 as precursors for lithium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018]

[58 – Shuxin L. et al., Synthesis and Characterization of LiFePO4/C Cathode Materials by Sol–Gel Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014]

[59 – Raza S. et al., Synthesis and characterization of olivine phosphate cathode material with different particle sizes for rechargeable lithium-ion batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 2013]

[60 – Young C.M. et al., Size-selective synthesis of mesoporous LiFePO4/C microspheres based on nucleation and growth rate control of primary particles, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014]

[61 – Liang B. et al., Controllable synthesis and morphology evolution of hierarchical LiFePO4 cathode materials for Li-ion batteries, *Materials Characterization*, 2019]

[62 – Chien T.H. et al., Synthesis of iron phosphate powders by chemical precipitation route for high-power lithium iron phosphate cathodes, *Electrochimica Acta*, 2014]
[63 – Swapnil J.R. et al., Influence of synthesis parameters on the physicochemical and electrochemical properties of LiFePO4 for Li-ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019]

[64 – Yongbing L. et al., An Alternative Synthesis Route of LiFePO4-Carbon Composites for Li-Ion Cathodes, *Journal of Nanomaterials*, 2014]

[65 – Satoshi U. et al., Novel rapid synthesis method of LiFePO4/C cathode material by high-frequency induction heating, *Journal of Power Sources*, 2013]

[66 – Shiliu Y. et al., Solvothermal Synthesis of Monodisperse LiFePO4 Micro Hollow Spheres as High-Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013]

[67 – Li R. et al., Spindle LiFePO4 particles as cathode of lithium-ion batteries synthesized by solvothermal method with glucose as auxiliary reductant, *Rare Metals*, 2015]

[68 – Goudong D. et al., One-step hydrothermal synthesis of 3D porous microspherical LiFePO4/ graphene aerogel composite for lithium-ion batteries, *Ceramics International*, 2019]

[69 – Jeong I. et al., LiFePO4 Synthesis using Refined Li3PO4 from Wastewater in Li-Ion Battery Recycling Process, *Journal of the Electrochemical Society*, 2019]

[70 – Zhaoxia C. et al., In situ constructed (010)-oriented LiFePO4 nanocrystals/carbon nanofiber hybrid network: Facile synthesis of free-standing cathodes for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2020]

[71 – Yin L. et al., Optimized synthesis of LiFePO4 cathode material and its reaction mechanism during solvothermal, *Advanced Powder Technology*, 2021]

[72 – Mi C.H. et al., Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LeFePO4 cathode, *Materials Letters*, 2005]

[73 – Hongli Z. et al., Intermittent microwave heating synthesized high performance spherical LiFePO4/C for Li-ion batteries, *Materials Research Bulletin*, 2010]

[74 – Park K.-S. et al., Synthesis of LiFePO4 by co-precipitation and microwave heating, *Electrochemistry Communications*, 2003]

[75 – Guo Z. et al., Preparation of LiFePO4/Graphene Composites by Microwave-Assisted Solvothermal Method, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016]

[76 – Baboo P.J. et al., Rapid Polyol-Assisted Microwave Synthesis of Nanocrystalline LiFePO4/C Cathode for Lithium-Ion Batteries, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015]

[77 – Higuchi M. et al., Synthesis of LiFePO4 cathode material by microwave processing, *Journal of Power Sources*, 2003]

[78 – Shuqing Y. et al., Heat-Rate-Controlled Hydrothermal Synthesis of LiFePO4 Achieved by Different Heating Sources, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014]

[79 – Wei Y. et al., Graphite and Solvo-thermally Synthesized LiFePO4/Graphene Electrode for Soft-Packed Cell, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017]

[80 – Lin J.X. et al., Microwave Assisted Carbothermal Reduction Synthesis of Nano-sized LiFePO4/C, *Advanced Materials Research*, 2011]

[81 – Beninati S. et al., MW-assisted synthesis of LiFePO4 for high power applications, *Journal of Power Sources*, 2008]

[82 – Beninati S. et al., Fast sol–gel synthesis of LiFePO4/C for high power lithium-ion batteries for hybrid electric vehicle application, *Journal of Power Sources*, 2009]

[83 – Wang Z. et al., A rapid microwave heating route to synthesize graphene modified LiFePO4/C nanocomposite for rechargeable lithium-ion batteries, *Ceramics International*, 2014]

[84 – Guo Z. et al., Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Nanoscale LiFePO4 with Thinner Thickness along [010] Direction for Pouch-Typed Cell, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018]

[85 – Murugan A.V. et al., Comparison of Microwave Assisted Solvothermal and Hydrothermal Syntheses of LiFePO4/C Nanocomposite Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of Physical chemistry C*, 2008]

[86 – Praneetha S. et al., A rapid, one-pot microwave-solvothermal synthesis of a hierarchical nanostructured graphene/LiFePO4 hybrid as a high-performance cathode for lithium-ion batteries, *RSC Advances*, 2013]

[87 – Shen P.K. et al., Synthesis of spherical LiFePO4 particles by intermittent microwave heating assistedwater-bath reaction, *Functional Materials Letters*, 2011]

[88 – Muraliganth T. et al., Nanoscale networking of LiFePO4 nanorods synthesized by a microwave solvothermal route with carbon nanotubes for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 2008]

[89 – Vadivel M.A. et al, Microwave-Irradiated Solvothermal Synthesis of LiFePO4 Nanorods and their Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries, *ECS Transactions*, 2008]

[90 – Zeng G. et al., Tailoring Two Polymorphs of LiFePO4 by Efficient Microwave-Assisted Synthesis: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Chemistry of Materials*, 2013]

[91 – Yang J. e al., Green synthesis of high-performance LiFePO4 nanocrystals in pure water, *Green Chemistry*, 2018]

[92 – Liu S. et al., One-Step Microwave Synthesis of Micro/Nanoscale LiFePO4/Graphene Cathode with High Performance for Lithium-Ion Batteries, *Frontiers in Chemistry*, 2020]

[93 – Calderon C.A. et al., Electrochemical comparison of LiFePO4 synthesized by a solid-state method using either microwave heating or a tube furnace, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017]

[94 – Bezerra C.A.G. et al., High-purity LiFePO4 prepared by a rapid one-step microwave-assisted hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Science*, 2021]

[95 – Gao C. et al., Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO4 hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance, *Journal of Materials Science*, 2017]

[96 – Liu R. et al., Preparation of LiFePO4/C Cathode Materials via a Green Synthesis Route for Lithium-Ion Battery Applications, *Materials*, 2018]

[97 – Okubo M. et al., Nanosized effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO2 electrode, *Journal of the American Chemical Society*, 2007]

[98 – Luo F. et al., Operando X-ray diffraction analysis of the degradation mechanisms of a spinel LiMn2O4 cathode in different voltage windows, *Journal of Energy Chemistry*, 2020]

[99 – Yang L. et al., Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium-ion batteries for the preparation of LiNixCoyMnzO2 cathode materials, *Ceramics International*, 2015]

[100 – Xia S. et al., Rearrangement on surface structures by boride to enhanced cycle stability for LiNi0.80Co0.15Al0.05O2 cathode in lithium-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 2020]

[101 – Kretschmer K. et al., Scalable Preparation of LiFePO4/C Nanocomposites with sp2-Coordinated Carbon Coating as High-Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 2015] [102 – Yang S. et al., Resolving the Compositional and Structural Defects of Degraded LiNixCoyMnzO2 Particles to Directly Regenerate High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes, *ACS Energy Letters*, 2018] [103 – Li J. et al., Generation and detection of metal ioins and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, 2016]

[104 – Liu K. et al., Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous de-chlorination of polyvinyl chloride in subcritical water, *Journal of Hazardous Materials*, 2016]

[105 – Li J. et al., Preparation of LiCoO2 cathode materials from spent lithium-ion batteries, *Ionics*, 2009]

[106 – He L.-P. et al., Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning, *Waste Management*, 2015]

[107 – Chen L. et al., Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, 2011]

[108 – Lee C. K. et al., Preparation of LiCoO2 from spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2002]

[109 – Chen X. et al., Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 2015]

[110 – Nayaka G.P. et al., Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries, *Waste Management*, 2016]

[111 – Granata G. et al., Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, *Journal of Power Sources*, 2012]

[112 – Li L. et al., Influences of solution pH and redox potential on the bioleaching of LiCoO2 from spent lithium-ion batteries, *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2013]

[113 – Zou Y. et al., Multi-shelled Ni-Rich Li(NixCoyMnz)O2 Hollow Fibers with Low Cation Mixing as High-Performance Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Advanced Science*, 2017]

[114 – Higuchi A. et al., Selective Recovery of Lithium from Cathode Materials of Spent Lithium Ion Battery, *JOM*, 2016]

[115 – Nan J. et al., Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *Journal of Power Sources*, 2005]

[116 – Zhang X. et al., Sustainable Recycling and Regeneration of Cathode Scraps from Industrial Production of Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016]

[117 – Dunn J.B. et al., The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction, *Energy and Environmental Science*, 2015]

[118 – Li L. et al., Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2012]

[119 – Gaines L. et al., The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, *Sustainable Materials and Technologies*, 2014]

[120 – Liu C. et al., Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review, *Journal of Cleaner Production*, 2019]

[121 – Bernandes A.M. et al., Recycling of batteries: A review of current processes and technologies, *Journal of Power Sources*, 2004]

[122 – Chen S. et al., Renovation of LiCoO2 with outstanding cycling stability by thermal treatment with Li2CO3 from spent Li-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, 2016]

[123 – Nowak S. et al., The role of sub- and supercritical CO2 as "processing solvent" for the recycling and sample preparation of lithium-ion battery electrolytes, *Molecules*, 2017]

[124 – Zheng Y. et al., Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery, *RSC Advances*, 2018]

 $[125 - Gomaa H. et al., Extraction and recovery of Co2+ ions from spent lithium-ion batteries using hierarchical mesosponge <math>\gamma$ -Al2O3 monolith extractors, *Green Chemistry*, 2018]

[126 – Pagnanelli F. et al., Leaching of electrodic powders from lithium-ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval, *Waste Management*, 2017]

[127 – Joulié M. et al., Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide-based lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2014]

[128 – Harper G. et al., Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature*, 2019]

[129 – Shi Y. et al., Effective regeneration of LiCoO2 from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles, *Green Chemistry*, 2018]

[130 – Ganter M.J. et al., Cathode refunctionalization as a lithium-ion battery recycling alternative, *Journal of Power Sources*, 2014]

[131 – Cheng X.-B. et al., Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review, *Chemical Reviews*, 2017]

[132 – Zhu S. et al., Recovering copper from spent lithium-ion battery by a mechanical separation process, *ICMREE2011 - Proceedings 2011 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment*, 2011]

[133 – Kootstra M.A. et al., Photovoltaic grid stabilization system using second life lithium battery, *International Journal of Energy Research*, 2015]

[134 – Sattar R. et al., Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 2019]

[135 – Bahaloo-Horeh N. et al., Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by Aspergillus niger, *Waste Management*, 2017]

[136 – Deng Y. et al., Life cycle assessment of lithium sulfur battery for electric vehicles, *Journal of Power Sources*, 2017]

[137 – Diekmann J. et al., Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes, *Journal of the Electrochemical Society*, 2017]

[138 – Sathre R. et al., Energy and climate effects of second-life use of electric vehicle batteries in California through 2050, *Journal of Power Sources*, 2015]

[139 – Grutzke M. et al., Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents, *RSC Advances*, 2015]

[140 – Liu P. et al., Study on the reduction roasting of spent LiNixCoyMnzO2 lithium-ion battery cathode materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019]

[141 – Swain B. et al., Development of process flow sheet for recovery of high pure cobalt from sulfate leach liquor of LIB industry waste: A mathematical model correlation to predict optimum operational conditions, *Separation and Purification Technology*, 2008]

[142 – Takacova Z. et al., Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach, *Hydrometallurgy*, 2016]

[143 – Trager T. et al., Recovery Concept of Value Metals from Automotive Lithium-Ion Batteries, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 2015]

[144 – Dunn J.B. et al., Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries, *Environmental Science and Technology*, 2012]

[145 – Holdway A.R. et al., Indirect emissions from electric vehicles: Emissions from electricity generation, *Energy and Environmental Science*, 2010]

[146 – Joo S.-H. et al., Extraction of manganese by alkyl monocarboxylic acid in a mixed extractant from a leaching solution of spent lithium-ion battery ternary cathodic material, *Journal of Power Sources*, 2016]

[147 – Zackrisson M. et al., Life cycle assessment of lithium-air battery cells, *Journal of Cleaner Production*, 2016]

[148 – Natarajan S. et al., Recovery and utilization of graphite and polymer materials from spent lithium-ion batteries for synthesizing polymer-graphite nanocomposite thin films, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015]

[149 – Sa Q. et al., Copper Impurity Effects on LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 Cathode Material, ACS Applied Materials and Interfaces, 2015]

[150 – Guo X. et al., Recovery of lithium from the effluent obtained in the process of spent lithium-ion batteries recycling, *Journal of Environmental Management*, 2017]

[151 – Chen X. et al., Direct exfoliation of the anode graphite of used Li-ion batteries into few-layer graphene sheets: a green and high yield route to high-quality graphene preparation, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017]

[152 – Yu Y. et al., Environmental characteristics comparison of Li-ion batteries and Ni-MH batteries under the uncertainty of cycle performance, *Journal of Hazardous Materials*, 2012]

[153 – Nowak S. et al., The Role of Cations on the Performance of Lithium-Ion Batteries: A Quantitative Analytical Approach, *Accounts of Chemical Research*, 2018]

[154 – Bruckner L. et al., Industrial recycling of lithium-ion batteries - A critical review of metallurgical process routes, *Metals*, 2020]

[155 – Markey B. et al., Effective Upcycling of Graphite Anode: Healing and Doping Enabled Direct Regeneration, *Journal of the Electrochemical Society*, 2020]

[156 – Xuanye Y. et al., Solid state synthesis of ultrafine-LiCoO2 by enhanced thermal decomposition of carbonate precursors followed by double-calcining, *Solid State Ionic*, 2016]

[157 – Nguyen T.H. et al., Bioleaching for environmental remediation of toxic metals and metalloids: A review on soils, sediments, and mine tailings, *Chemosphere*, 2021]

[158 – Yang J. et al., Recovery and Reuse of Anode Graphite from Spent Lithium-Ion Batteries via Citric Acid Leaching, *ACS Applied Energy Materials*, 2021]

[159 – Vaneeckhaute C. et al., Phosphorus Use Efficiency of Bio-Based Fertilizers: Bioavailability and Fractionation, *Pedosphere*, 2016]

[160 - https://it.wikipedia.org/wiki/Fosfato\_ferrico]

[161 – Guan S. et al., Effect of Li2CO3 addition in BiFeO3-BaTiO3 ceramics on the sintering temperature, electrical properties and phase transition, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017]

[162 – Covarrubias C. et al., Facile synthesis of lithium carbonate nanoparticles with potential properties for bone repair applications, *Materials letters*, 2018]