



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

**RECUPERO E VALORIZZAZIONE DI MATERIALI STRATEGICI DA
RIFIUTI DA APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE**

**RECOVERY AND ENHANCEMENT OF CRITICAL MATERIALS FROM
WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT**

Relatrice:

Ing. Chiara Giosuè

Tesi di:

Lorena Di Toro

Correlatori:

Prof. Pierluigi Stipa

Prof.ssa Maria Letizia Ruello

Anno Accademico

2019/2020

Indice

1.	INTRODUZIONE	3
1.1	Economia circolare	3
2.	BATTERIE A IONI DI LITIO	4
2.1	Tipologie di batterie a ioni di litio	5
2.2	Caratteristiche che influenzano le prestazioni della batteria a ioni di litio	6
2.2.1	Temperatura.....	6
2.2.2	L'importanza dell'elettrolita.....	7
2.3.1	Produzione di litio.....	9
2.3.2	Recupero dell'acqua dall'estrazione di litio	11
2.4	Tecnologie di estrazione da batterie post consumo	13
2.4.1	Pretrattamenti.....	20
2.4.2	Processo pirometallurgico.....	22
2.4.3	Processo idrometallurgico.....	24
2.4.4	Lisciviazione tradizionale.....	25
2.4.5	Processo biometallurgico	26
2.4.6	Estrazione con solvente	27
2.4.7	Precipitazione.....	28
2.4.8	Lisciviazione-risintesi	30
2.5	Esempio di trattamento.....	30
3.	<i>SPERIMENTAZIONE: PROVA DI LEACHING SU MATERIALI DA COSTRUZIONE OTTENUTI CON RIFIUTI DA APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE</i>	32
3.1	Caratteristiche dei provini	32
3.2	Descrizione prova di leaching	34
3.2.1	Preparazione	34
3.2.2	Esecuzione	35
3.2.3.	Analisi svolte durante la prova	35
3.2.4.	Risultati e considerazioni per pH e conducibilità	37
3.2.5.	Analisi svolte al termine dei 16 giorni.....	42
3.2.6	Risultati e considerazioni per l'ICP	43
4.	CONCLUSIONI	59
5.	BIBLIOGRAFIA	60
	Ringraziamenti	63

1. INTRODUZIONE

1.1 Economia circolare

Alla base di questa tesi c'è il concetto fondamentale di economia circolare.

L'economia circolare definisce un sistema economico pensato per potersi rigenerare da solo. È quindi un modello di produzione e consumo che implica la condivisione, prestito, riutilizzo, riparazione, ricondizionamento e riciclo dei materiali e prodotti esistenti il più a lungo possibile anche attraverso l'interazione di diverse catene di valore.

I principi fondamentali sono:

- Ecoprogettazione
- Modularità e versatilità
- Energie rinnovabili
- Approccio ecosistemico
- Recupero dei materiali

Fino ad oggi i sistemi socio-economici hanno operato con cicli aperti consistenti nel prelievo di risorse dall'ambiente, nella produzione di beni, nel consumo dei prodotti e infine nella produzione di rifiuti che non possono essere assimilati dall'ambiente. Pertanto, sono cresciuti i problemi associati allo smaltimento dei rifiuti ed è quindi nata l'esigenza di chiudere il sistema in modo sostenibile (close the loop = zero waste).

In questo modo si può parlare appunto di sostenibilità dello sviluppo cioè di uno sviluppo economico in grado di soddisfare le necessità attuali senza compromettere le capacità delle future generazioni.

Questo implica che la velocità con cui la specie umana preleva le risorse naturali dall'ambiente deve essere minore o uguale alla velocità di rigenerazione delle stesse risorse da parte dell'ambiente.

Rispettato questo, si ha il raggiungimento di un equilibrio necessario tra il sistema economico e il sistema ambientale.

2. BATTERIE A IONI DI LITIO

Le batterie a ioni litio, (LIBs, acronimo dell'inglese Li-Ion Battery) sono degli efficienti sistemi per l'accumulo di energia [1]. Sono costituite da un insieme di celle elementari, elettricamente collegate l'una all'altra o in serie o in parallelo, per raggiungere il valore desiderato di tensione (Volt) e corrente (Ampere).

Un pacco di batterie al litio è costituito da vari componenti: le celle elementari, un contenitore, un sistema elettronico di supervisione e controllo chiamato "Battery Management System" (BMS), fusibili, morsetti e cavi di connessione, un sistema di raffreddamento, un sistema di comunicazione dei dati.

La cella è l'elemento costitutivo elementare delle batterie. È il dispositivo minimo che converte l'energia chimica, contenuta nei materiali attivi, direttamente in energia elettrica, mediante reazioni elettrochimiche di ossidoriduzione. Una cella comprende due piastre – elettrodi – che si caricano positivamente e negativamente, immerse in un liquido particolare (elettrolito o anche elettrolita). La tensione nominale, o potenziale di cella, è la tensione tra i poli e corrisponde alla "pressione" dell'ipotetica pompa di elettroni.

Componenti di una cella elementare:

L'anodo: durante la scarica l'anodo, polo negativo, fornisce elettroni al circuito esterno. In generale è costituito principalmente da grafite nella quale viene disperso il litio (Li), che è la specie che si ossida.

Il catodo: durante la scarica il catodo, polo positivo spesso composto da un ossido di litio, accetta elettroni dal circuito esterno. Il litio ione (Li^+) è la specie soggetta alla reazione di riduzione. La tipologia della cella prende il nome dal materiale usato per il catodo.

L'elettrolita: è un conduttore di ioni (particelle cariche), ma un isolante per gli elettroni. Separa i due elettrodi e fornisce il mezzo per il trasferimento degli ioni tra anodo e catodo. Nelle batterie al litio l'elettrolita è un solvente organico anidro contenente sali di litio. Un setto poroso separa elettricamente i due elettrodi ma permette il transito degli ioni da un elettrodo all'altro.

Durante la carica l'elettrodo positivo viene ossidato. Gli ioni Li^+ sono sottratti dall'ossido di litio, passano attraverso l'elettrolita e la membrana e si collocano tra gli strati di grafite dell'elettrodo negativo dove avviene la reazione di riduzione quindi la conversione del potenziale chimico in energia elettrica. Durante la fase di scarica avviene una ossidazione dell'elettrodo negativo. Gli ioni Li^+ così prodotti migrano attraverso l'elettrolita, per installarsi nell'elettrodo positivo (catodo). Un numero equivalente di elettroni viaggia attraverso il circuito esterno producendo la corrente utile [1].

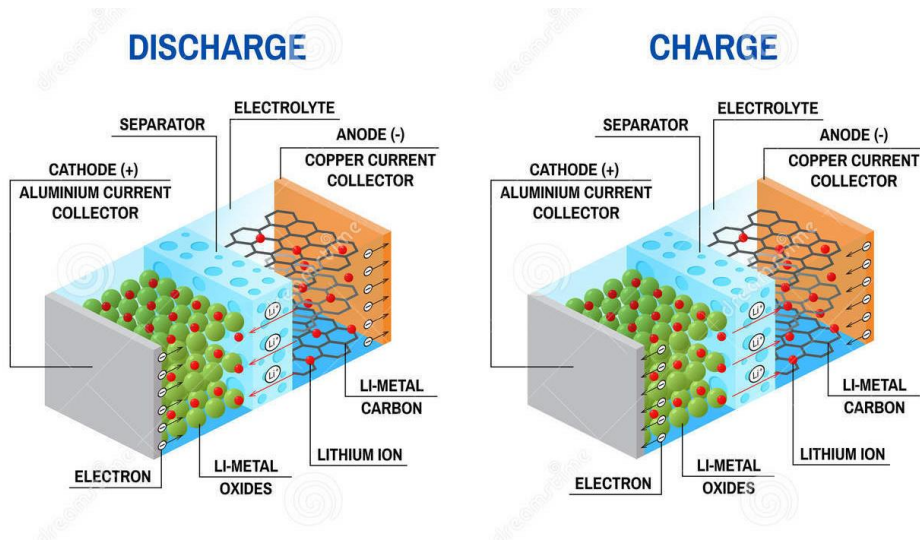


Figura n. 1 Descrizione fase di carica/scarica

2.1 Tipologie di batterie a ioni di litio

Il litio è attraente per la sua leggerezza e il suo potenziale elettrico. Le caratteristiche sono: alta capacità di carica, alta potenza, costo odierno delle materie prime relativamente basso, alta velocità di ricarica, elevato numero di cicli (vita) ed elevata disponibilità della materia prima.

La tecnologia della Litio-ioni usa un anodo di grafite e vari componenti per il catodo. L'elettrolita è un sale di litio sciolto in un solvente organico anidro.

- Litio - Cobalto (LiCoO_2): è il tipo più diffuso per la costruzione del catodo.

Hannan et al. [2] riportano che nel 1991 fu la Sony a brevettare per prima questa tecnologia. Ha elevata energia specifica, tuttavia l'accessibilità limitata di cobalto rende il costo elevato; questo metallo rientra infatti nella lista dei materiali critici proposti dall'Unione Europea. La batteria è composta da un catodo di ossido di cobalto e un anodo di carbonio grafite in una struttura a strati. Ha una durata breve e capacità di carica limitate. Soffre ancora di problemi di riscaldamento e di infiammabilità in caso di perforazione del contenitore.

- Litio-Ferro-Fosfato (LiFePO_4): possiede una buona stabilità termica. Il litio fosfato è incombustibile e sotto corto circuito non si decompone. Permette alla batteria una vita ciclica alta (2000-3000 cicli). Queste batterie hanno energia più bassa di quelle Litio-Cobalto, ma potenza elevata. Sono superiori per sicurezza, costo e tossicità. Ricercatori dell'Università del Texas hanno scoperto che il fosfato poteva essere usato come materiale catodico per batterie al litio nel 1996 [2]. Questo catodo è stabile nelle condizioni di sovraccarico e può tollerare alte temperature. I fosfati hanno come temperatura

operativa delle celle un intervallo che va da -30°C a $+60^{\circ}\text{C}$ e una temperatura di imballaggio della cella che va da -50°C a $+60^{\circ}\text{C}$ che ne impedisce la combustione.

- Litio-Ossido di Manganese (LiMn_2O_4): offre un'alta tensione di cella e stabilità termica, ma una energia inferiore rispetto le altre. Il costo è relativamente basso e i materiali che la costituiscono non sono tossici, presenta inoltre buone prestazioni ad alte temperature.

La sua architettura 3D ha una forma a diamante che consente alla particella di vaporizzare sull'elettrodo in modo da migliorare la corrente e ridurre la resistenza interna per caricare e scaricare rapidamente una corrente elevata. La capacità di Li-manganese è inferiore di circa il 33% rispetto al Li-cobalto [2].

- Litio-Nichel-Cobalto-Manganese ($\text{LiN}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_x\text{O}_2$ - NCM): rappresentano un buon compromesso tra le varie caratteristiche delle tecnologie.

La combinazione di nichel e manganese mostra buone prestazioni complessive, attingendo l'elevata energia specifica dal nichel ed il basso effetto di resistenza interna dal manganese, sebbene il nichel sia poco stabile ed il manganese fornisca una bassa energia specifica.

La miscela catodica con il 33% nichel, 33% manganese e 34% il cobalto offre un nuovo mix che riduce sia l'uso delle materie prime sia i costi grazie al ridotto contenuto di cobalto. [2]

- Litio-Ossido di Titanio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LTO): queste celle sostituiscono l'anodo di grafite con uno di titanato di litio. Questo è in genere usato in accoppiamento con un catodo a base di manganese. Offrono caratteristiche elettriche soddisfacenti ed evitano i pericoli di combustione della grafite.

Ha un'architettura 3D uguale al LiMn_2O_4 . Normalmente la tensione è di 2,40 V, mostra elevate capacità di carica e tasso di scarica, e una durata della vita elevata rispetto a quella di una tipica batteria agli ioni di litio. Inoltre, possono essere utilizzate in sicurezza e hanno caratteristiche notevoli a basse temperature [2].

2.2 Caratteristiche che influenzano le prestazioni della batteria a ioni di litio

2.2.1 Temperatura

La generazione di calore dovuta alla reazione chimica di carica e scarica ed il conseguente aumento di temperatura è un problema comune per tutte le batterie in quanto le degrada e ne compromette le prestazioni. In generale, la batteria può essere utilizzata a basse e alte temperature, i limiti di utilizzo sono tra i 10 ed i 40°C . Per quanto riguarda l'effetto a bassa temperatura (minore di 10°), la corrente

di carica e scarica, così come le capacità di gestione della batteria, sono ridotte a causa della velocità delle reazioni chimiche coinvolte. D'altra parte, una temperatura più elevata (maggiore di 40°) causa reazioni chimiche indesiderate e incontrollate, problemi di sicurezza, fughe termiche e può portare all'esplosione della batteria.

Secondo Akinlabi & Solyali i sistemi di gestione termica delle batterie, battery thermal management system (BTMS) forniscono un mezzo per far funzionare le celle agli ioni di litio in un pacco batteria (BP) nelle condizioni operative nominali [3].

Sono due i principali argomenti di interesse in un BTMS: il controllo del ciclo di carica/scarica di un BP (Battery Pack) e la gestione della temperatura.

In generale, l'obiettivo di un BTMS è aumentare la vita utile delle celle agli ioni di litio e quindi il sistema di batterie, regolando il livello di temperatura e la sua distribuzione. Questo può essere fatto in vari modi:

- Monitorando lo stato della batteria per determinare lo stato di carica (SOC: State of Charge), stato di salute (SOH).
- Facendo funzionare la batteria in modo sicuro ed efficiente, vale a dire all'interno del range di temperatura operativa ottimale cioè tra 10 e 40 °C [3].

Nel mantenere le condizioni di lavoro ottimali, i BTMS devono svolgere le seguenti funzioni:

- raffreddamento per dissipare il calore dalla batteria,
- riscaldamento per aumentare la temperatura della batteria se troppo bassa,
- isolamento per prevenire improvvise variazioni di temperatura della batteria e ventilazione per scaricare gas potenzialmente pericolosi dalla batteria.

2.2.2 L'importanza dell'elettrolita

Logan et al. [4] hanno evidenziato come le batterie agli ioni di litio, nella loro forma attuale, non sarebbero così efficienti senza lo sviluppo dell'interfase elettrolitica solida e degli additivi che la vanno a formare. Si possono infatti confrontare le prestazioni di una cella senza e con additivi. La Figura 2 mostra che una cella agli ioni di litio senza additivi ha prestazioni minori di celle con solo il 2% in peso di carbonato di vinilene (VC) aggiunto all'elettrolita. Una cella agli ioni di litio senza additivi dura solo 200 cicli prima di raggiungere l'80% della sua capacità originale, mentre con le miscele di elettroliti contenenti additivi può durare per migliaia di cicli senza rilevanti perdite di

capacità. Ma è necessario considerare che se un additivo funziona bene con un elettrodo positivo/negativo non necessariamente funziona bene con un'altra cella, anche quando le differenze tra i diversi tipi di elettrodi sono piccole, quindi c'è la necessità di sviluppare additivi specifici per ciascun tipo di elettrolita.

Non solo il tipo di additivo o di elettrolita può influenzare l'efficacia della miscela additivata ma anche le condizioni in cui vengono effettuati i cicli. La Fig. 2 a) mostra un ciclo a 40 °C e una velocità di carica/scarica di C/3. In queste condizioni specifiche, la miglior combinazione di additivi (per questo particolare tipo di cella) sembra essere 2% VC + 1% etilene solfato (DTD), con il 90% della capacità originale rimanente dopo oltre 3000 cicli (circa 2,5 anni di test).

A 20 °C e una velocità di carica/scarica di 1/C, la capacità della curva del 2% VC + 1% DTD cambia drasticamente di pendenza intorno ai 2.500 cicli come si può vedere in Fig. 2 b). Questo rapido aumento nella perdita di capacità, definita "rollover", non poteva essere previsto solo dagli andamenti registrati a 40 °C.

La cella con 2% FEC + 1% LiPO₂F₂ in Fig. 2 b) ha funzionato in modo leggermente peggiore della cella 2% VC + 1% DTD a 40 °C ma a 20 °C le prestazioni risultano essere confrontabili. Le Fig. 2 c) e d) mostrano la differenza tra le tensioni medie di carica e scarica (qui chiamato ΔV) rispetto al numero di cicli e con le temperature di 40 °C e 20 °C, rispettivamente. L'aumento di ΔV nella cella 2% VC + 1% DTD a 20 °C ha origine all'interfaccia elettrodo/elettrolita e quasi esattamente con il rollover nel pannello (b). Questo problema non si riscontra nei cicli a 40 °C, e di conseguenza, non si osservano aumenti massicci di ΔV (eccetto per la cella senza additivi).

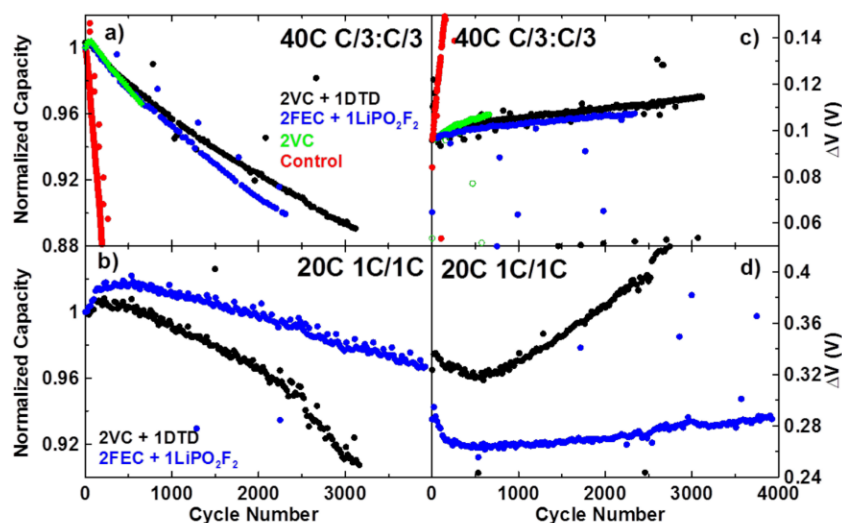


Figura n. 2 (a) e (b) capacità normalizzata in funzione del numero di cicli per Celle NMC532 / grafite con diversi sistemi di additivi a 40 °C a una velocità di C/3 e 20 °C a una velocità di 1/C,

rispettivamente. (c) e (d), differenza tra tensione media di carica e scarica (ΔV) in funzione del numero di cicli per le celle con cicli a 40 ° C a C/3 e 20 ° C a 1/C. [4]

2.3 Approvvigionamento di litio

2.3.1 Produzione di litio

Lee & Chung hanno studiato le diverse fonti di litio presenti nell'ambiente naturale [5]. Una di queste è lo spodumene ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), un minerale di silicato, che solitamente si trova nei depositi di pegmatite e nei laghi salati; l'acqua di mare è un'altra potenziale fonte di ioni di litio, infatti la concentrazione media degli ioni di litio nell'acqua di mare è nota per essere 0,17 mg/L.

Un'altra fonte è l'acqua prodotta dal shale gas di Marcellus che ha un contenuto di litio relativamente alto, con concentrazioni medie di 95 mg/L.

La tabella 1 mostra diverse concentrazioni di cationi in diverse fonti come la salamoia, delle acque reflue di un impianto di riciclaggio delle batterie al Li, acqua di mare e acqua prodotta da gas di scisto.

	Li	Na	Ca	K	Mg	Ni	Fe
Shale Gas Produced Water (U.S., Pennsylvania)	95	36,400	11,200	281	875	N/A	47
Geothermal fluid (Japan, Yamaga)	41.3	12,500	324	675	154	N/A	N/A
Waster water from battery recycling plant (Korea, Gunsan)	1,919	42,450	N/A	N/A	N/A	522.5	N/A
Salt lake brine (China, Yiliping)	97.5	100,400	N/A	3,500	13,100	N/A	N/A

Tabella n.1 Concentrazioni di cationi (mg/L) in varie fonti di litio [5]

Per quanto riguarda il processo di recupero del litio dall'acqua prodotta da shale gas, i composti organici presenti possono influire sull'efficienza del recupero a causa della loro elevata concentrazione. La concentrazione media di carbonio organico totale (TOC) è circa 2,348 mg/L. Anche la lunghezza della catena degli alcani influenza l'efficienza di estrazione con un solvente.

L'acqua prodotta è stata sintetizzata per ottenere una composizione chimica simile a quella reale. Si presumeva fosse una miscela di fluido di fratturazione idraulica e acqua di formazione. Inizialmente, il fluido di fratturazione idraulica è stato preparato con isopropanolo, poliacrilammide, glicole etilenico, gomma di guar, acido cloridrico e sabbia (212-420 μm). Vari composti chimici come il bromuro di litio e cloruri metallici sono stati aggiunti in base alle proprietà chimiche dell'acqua di formazione. Il fluido prodotto è stato 24 ore "a riposo" in modo da ottenere il surnatante. Tra i vari tipi di alcani, n-esano, n-undecano e n-esadecano sono stati selezionati per rappresentare il composto organico nell'acqua prodotta.

La prima parte del processo consiste nel rimuovere la maggior parte dei cationi bivalenti, mentre il secondo passo è estrarre ioni di litio con D2EHPA (alcol 2 etilesilico fosfato acido 97% Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA), in modo selettivo.

Tra gli estrattori, D2EHPA ha maggiore affinità per cationi bivalenti, come calcio o magnesio, rispetto a cationi monovalenti. L'acqua prodotta dal shale gas di Marcellus contiene cationi inorganici come Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ .

Brevemente, al D2EHPA è aggiunto cherosene (come diluente; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) in fase organica, mentre vengono aggiunti alcani al gas di scisto. È stato scelto il cherosene poiché è trascurabile l'interazione chimica con D2EHPA. Durante gli esperimenti, la fase organica e le soluzioni in fase acquosa vengono miscelate con lo stesso rapporto volumetrico (1:1) a 25°C per 30 minuti. In seguito, la soluzione si pone in un imbuto separatore per raggiungere l'equilibrio con la fase acquosa concentrata. Il secondo passo nell'estrazione del recupero del litio con il tributilfosfato (TBP) avviene con lo stesso processo sopra descritto.

L'efficienza di recupero del litio del 20% viene raggiunta dopo otto cicli di estrazione. La tipologia del solvente utilizzato causa una significativa riduzione della selettività durante l'estrazione (selettività particolarmente ridotta nella soluzione di n-esadecano rispetto alla soluzione con n-esano).

Zhao et al. [6] scoprirono che le salamoie continentali ricche di litio sono per lo più concentrate in una piccola regione del Sud America, spesso citata come triangolo del litio, che si estende tra il nord-ovest dell'Argentina, Bolivia sudoccidentale e Cile settentrionale. Oltre al triangolo di litio, l'altopiano del Qinghai-Tibet è caratterizzato da una grande concentrazione di laghi salati.

Il processo di estrazione è il seguente:

si sintetizza prima il precursore $(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})(\text{OH})_2$ tramite coprecipitazione; la miscela viene filtrata e lavata con acqua, poi essiccata in forno sotto vuoto (110 °C) per 10 ore. Il precursore $(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})(\text{OH})_2$ e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98%, Macklin Biochemical Co.) sono dunque le materie prime, utilizzate con un rapporto di 1:1,05 (rapporto molare); queste vengono inserite in un forno a muffola. La miscela viene preriscaldata a 450 °C per 6 ore, poi riscaldata a 850 °C con una velocità di riscaldamento pari a 5°C/min per 12 ore; infine avviene il raffreddamento a temperatura ambiente fino a ottenere $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (di seguito, LNCM).

$\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ è rivestito con rGO, preparato mediante riduzione idrotermale. Inizialmente, 10 mL di APTES ($\geq 98\%$, Biotopped Company) sono stati disciolti in 50 mL di toluene e mescolati per 5 minuti; 2 grammi di NCM in polvere sono stati aggiunti alla soluzione e mescolati per 6 ore.

Dopo aver filtrato la miscela, NCM è stato aggiunto ad una soluzione GO (monolayer, 98%, YuanYe Biochemical Company) tramite sonicazione per 2 ore per poi aggiungere anche

NaBH₄/NaOH. L'ultrasonicazione è continuata per un'altra ora. La miscela è stata filtrata e lavata fino al raggiungimento di un pH pari a 7 e infine bagnata ad 80°C per ottenere rGO rivestito LiNi_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O₂ (sigla rGO/LNCM). Le strutture cristalline di tutti i materiali sono state poi identificate mediante diffrazione a raggi X. Le composizioni e le distribuzioni metalliche dei materiali sono stati caratterizzati da Spettroscopia IR a trasformata di Fourier e microscopio elettronico a scansione (SEM).

Il processo di estrazione del litio contiene due passaggi in ogni singolo ciclo. Passaggio 1: è stata pompata la salamoia verso la cella elettrolitica attraverso il canale a. Il Litio e il controione vengono estratti da rGO / NCM e da AC in corrente negativa costante, rispettivamente.

Passaggio 2: la soluzione LiCl da 10 mM viene pompata nella cella elettrolitica attraverso il canale b. Litio e controione vengono rilasciati dagli elettrodi alla soluzione ricevente sotto corrente positiva costante. Il litio viene concentrato selettivamente nella soluzione di recupero. La corrente applicata per entrambi i passaggi ($i = \pm 0,50-1,25$ mA) e la concentrazione della soluzione di alimentazione ($C_f = 10-50$ mM) hanno subito variazioni per massimizzare il recupero di Li⁺ al minimo consumo di energia. L'applicazione reale per l'estrazione del litio ha coinvolto il lago salato di Uyuni. Per esaminare l'efficienza e la selettività reale, le concentrazioni del Li⁺ e di altri cationi sono state misurate in soluzioni dopo 1,5, 10 e 15 cicli, poiché la soluzione di base verrà riutilizzata più volte nel processo industriale reale. Per l'analisi elementare della soluzione ricevente è stata effettuata usando uno spettrometro di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-Plasma).

2.3.2 Recupero dell'acqua dall'estrazione di litio

L'evaporazione al sole è un metodo relativamente semplice ed economico per trattare la salamoia così da poter estrarre da questa litio. Tuttavia, è importante che la superficie esposta, cioè l'area dello specchio di acqua, deve essere estremamente ampia, poiché l'irradiazione solare e i venti sono gli unici apporti di energia per garantire elevati tassi di evaporazione. La velocità di evaporazione varia molto, non solo per le diverse composizioni di salamoia, ma anche per via delle condizioni climatiche specifiche che differiscono ampiamente nell'irradiazione solare, velocità del vento e precipitazioni totali annue. Inoltre, sono ingenti i consumi idrici: evaporano, in media, 500 m³ di acqua per tonnellata di carbonato di litio prodotto ed è necessario un volume non trascurabile di acqua dolce, di circa 50 m³ per tonnellata di litio-carbonato, nelle diverse fasi del recupero e purificazione [7].

L'attuale processo di estrazione, noto come tecnologia evaporitica è schematicamente rappresentato nella figura 3A. In breve, Baspineiro et al. [7] descrivono che le salamoie vengono pompate da sotto la crosta del lago salato e versate in una serie di grandi bacini di evaporazione poco profondi all'aperto.

L'evaporazione solare ed eolica è resa possibile poiché la maggior parte delle salamoie ricche di litio si trovano ad alta quota, almeno sopra 2000 mslm, con diversi depositi sopra 3500 mslm. Quindi gli stagni solari sono ampiamente esposti a irraggiamento solare. Al contempo si denota come questi depositi si trovano in aree altamente desertiche, con precipitazioni e umidità atmosferica molto basse. Man mano che i Sali della salamoia diventano sempre più concentrati, si produce un'ampia frazione di altri Sali di cristallizzazione diversi dal Litio.

All'aumentare della concentrazione in salamoia diminuisce la velocità di evaporazione. Le salamoie sono mantenute negli stagni (che si trovano nella salamoia nativa in concentrazioni tra 400 e 1500 ppm Li^+) finché non si raggiunge una concentrazione ≥ 6000 ppm di Li^+ . A questo punto, la salamoia ha perso in media il 90% del volume originale grazie all'evaporazione dell'acqua. La salamoia concentrata viene così inviata a un impianto di recupero. Prima della precipitazione del carbonato di litio, la salamoia viene trattata con calce per precipitare i cationi di magnesio e rimuovere solvente organico. Il carbonato di litio viene precipitato mediante aggiunta di sodio carbonato per catturare selettivamente gli ioni di litio. Per poter avere un sistema più efficiente si potrebbe tuttavia prevedere l'uso di sistemi di desalinizzazione in processi integrati per la produzione simultanea di acqua dolce e recupero dei sali di litio, come schematicamente mostrato in Fig. 3B. In questo modo, la desalinizzazione sarebbe pensata come un modo per aggiornare l'attuale tecnologia evaporativa, mantenendo lo stesso principio della concentrazione di salamoia, ma accelerando l'intero processo e garantendo contemporaneamente il recupero di litio e acqua. La produzione attuale di carbonato di litio da salamoie si avvicina a 155.000 tonnellate all'anno, 77 milioni di m^3 di acqua dolce potrebbero essere recuperabili durante l'estrazione di litio da salamoia, un valore che aumenterà con l'aumento di richiesta del litio. La produzione contemporanea di grandi volumi di acqua dolce nelle aree desertiche insieme all'accelerazione del processo risulta così essere una strategia economica e sostenibile.

L'acqua dolce prodotta come sottoprodotto dell'industria mineraria potrebbe soddisfare il fabbisogno di acqua dolce del processo di purificazione del carbonato di litio. Inoltre, potrebbe essere utilizzata come risorsa di acqua a fini agricoli nelle terre aride che circondano i laghi salati.

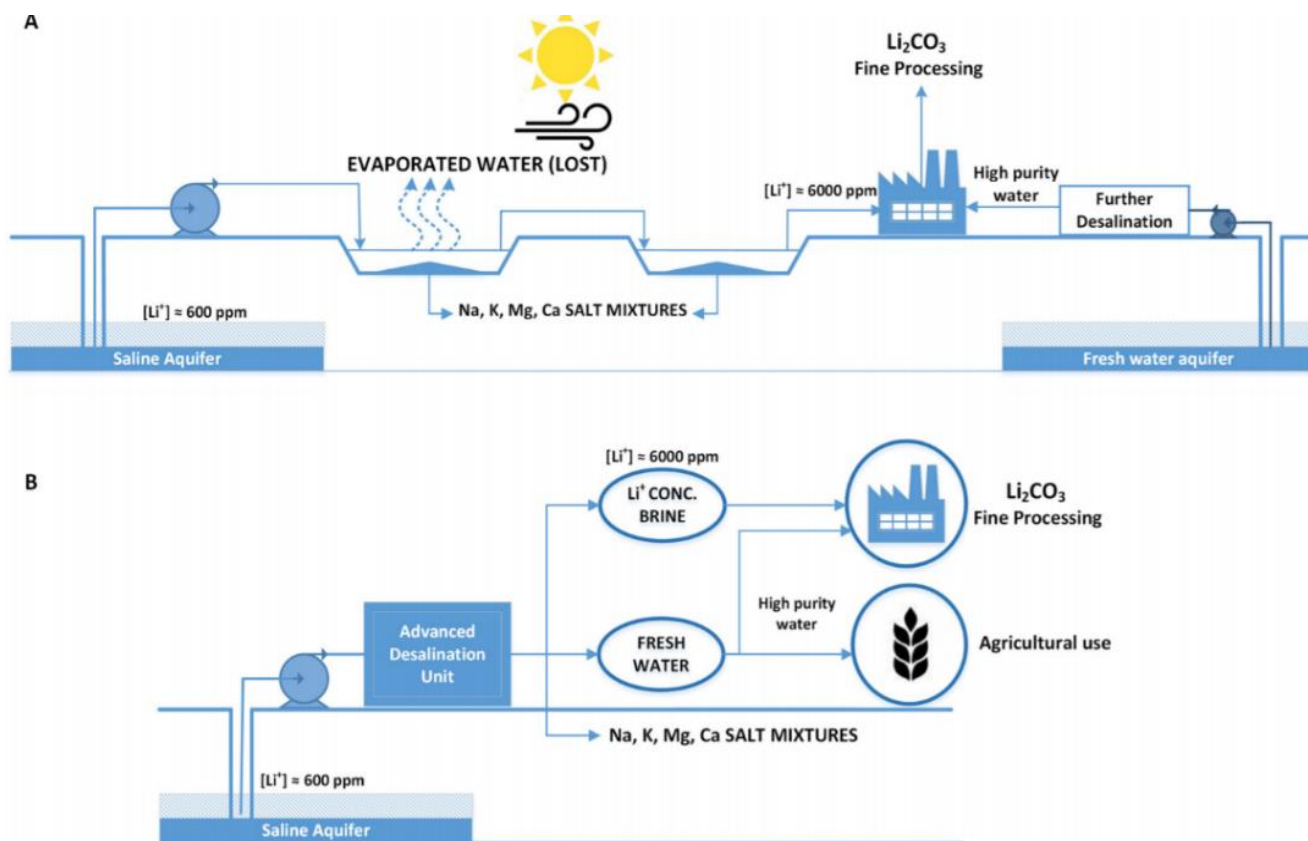


Figura n. 3 (A) Processo di estrazione (B) Sistema di desalinizzazione

2.4 Tecnologie di estrazione da batterie post consumo

Una previsione sulla disponibilità di batterie post-veicolo è difficile da supportare poiché ad oggi non è ben nota la loro durata e quale percentuale di queste, ogni anno potrà essere **rigenerata, riutilizzata o riciclata**.

La **rigenerazione** prevede il loro riutilizzo nei veicoli dopo la sostituzione di celle danneggiate all'interno del pacco delle batterie. **Il riutilizzo** invece prevede il riuso della batteria, dopo eventuali riparazioni dei danni, in altri apparati. Mentre l'operazione di **riciclo** prevede che ogni cella della batteria sia smontata per il recupero dei materiali.

L'analisi della letteratura mostra una crescente attenzione sia da parte della ricerca che delle industrie verso lo sviluppo di metodi che recuperano anche componenti come i nastri elettrodici di rame e alluminio oltre ai metalli presenti nei materiali attivi. Questi processi hanno il vantaggio di recuperare

i diversi materiali applicando operazioni di separazione sfruttando le differenti proprietà di densità e di conduttività dei materiali di una batteria.

Attualmente a fine vita i LIBs (Lithium Ion Batteries) vengono smaltiti principalmente in tre modalità: in discariche per rifiuti solidi, in impianti di termovalorizzazione oppure in impianti di riciclaggio specializzati, come descritto da Winslow et al. [9]. La figura 4 mostra i trattamenti possibili ed i flussi di materiali e rifiuti di ciascun trattamento.

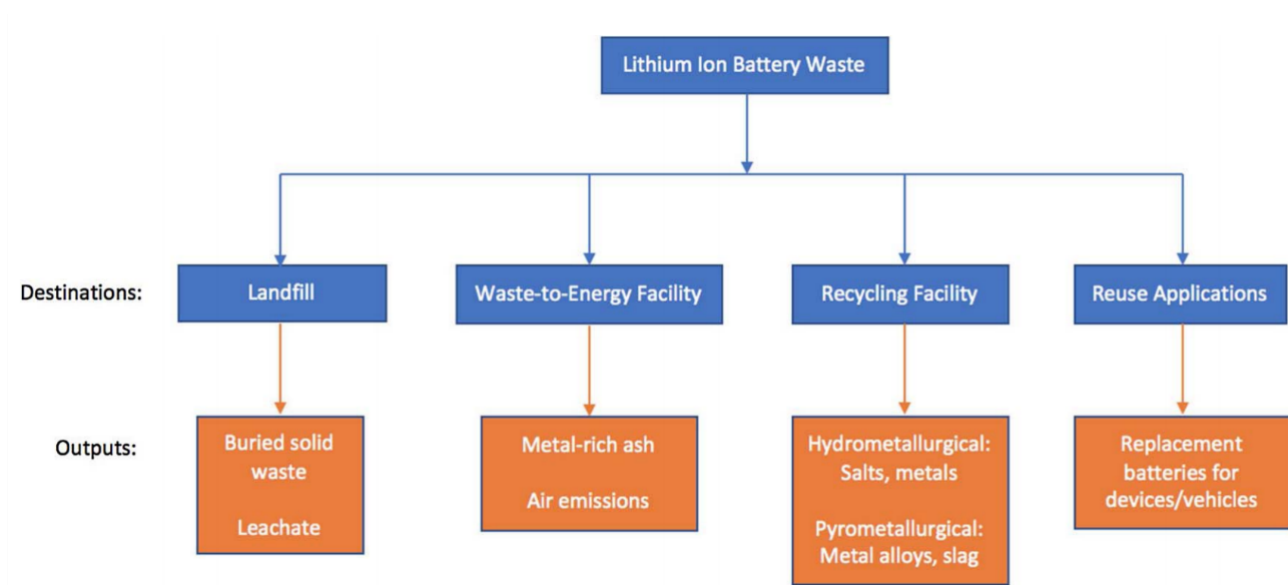


Figura n.4 Destinazioni dei LIB usati [9]

Alla fine della loro vita, la maggior parte dei LIB verrà smaltita come RSU, a meno che vi sono divieti regionali o nazionali per il trattamento in discarica di questi rifiuti, come avviene nel caso italiano. Lo smaltimento in discarica di un LIB rappresenta però la perdita di tutti i materiali che lo compongono che non potranno essere più valorizzati e riutilizzati. Questi invece risultano essere altamente dannosi per l'ambiente poiché attraverso la lisciviazione e successiva permeazione nel terreno potrebbero essere rilasciati senza controllo. Sistemi di rivestimento nelle discariche sono fondamentali nel prevenire la filtrazione di percolato contaminato nelle acque sotterranee sottostanti. In alternativa allo smaltimento in discarica c'è l'impianto di termovalorizzazione (WtE, Waste to Energy plant) per incenerire le batterie con i diversi RSU. Questo metodo è particolarmente diffuso in molti paesi europei. Mentre l'energia può essere generata dalla combustione di sostanze organiche nei rifiuti, la maggior parte dei metalli si concentrerà nella cenere pesante o nella cenere volante, che devono essere opportunamente gestite come materiale. La cenere pesante non è considerata rifiuto pericoloso e solitamente viene smaltita in una discarica per RSU, cobalto, nichel e rame, tutti ingredienti comuni nei LIB, non sono metalli volatili e si concentrano tipicamente nella cenere

inferiore. Anche in questo caso c'è un rischio molto elevato di contaminazione dell'ambiente dovuto al rilascio di materiali presenti nelle batterie nel percolato.

Un altro modo possibile, ma meno comune, per gestire il flusso di rifiuti LIB è di riutilizzare le batterie che non hanno ancora raggiunto il loro fine vita. Questa è una situazione che si verifica quando il dispositivo o il veicolo che contiene la batteria risulta non essere più utilizzabile prima della batteria. Poiché la batteria è ancora operativa, può essere rimossa dal dispositivo o dal veicolo ed essere riutilizzato come batteria sostitutiva per un dispositivo simile.

Un metodo di gestione dei rifiuti che sta crescendo per il flusso di rifiuti LIB è il riciclaggio.

La separazione delle batterie basata sulla chimica dei catodi aiuta a migliorare l'efficienza del processo di riciclaggio riducendo il numero di metalli che devono essere separati e recuperati. Tuttavia, questo è spesso difficile a causa della mancata indicazione sugli involucri della batteria dei materiali catodici contenuti. I metodi idrometallurgici e pirometallurgici sono più comunemente usati per raffinare i metalli dai LIB. L'obiettivo comune di questi processi è il recupero di metalli puri, leghe, sali e/o scorie. I metalli e i sali vengono venduti, mentre le scorie del processo vengono generalmente smaltite senza ulteriori trattamenti.

È stato proposto da Mancini e Frangini [8] uno schema di processo in cui i principali componenti delle batterie (materiale catodico e anodico, legante, elettrolita, supporti metallici e polimerici) sono separati e direttamente recuperati.

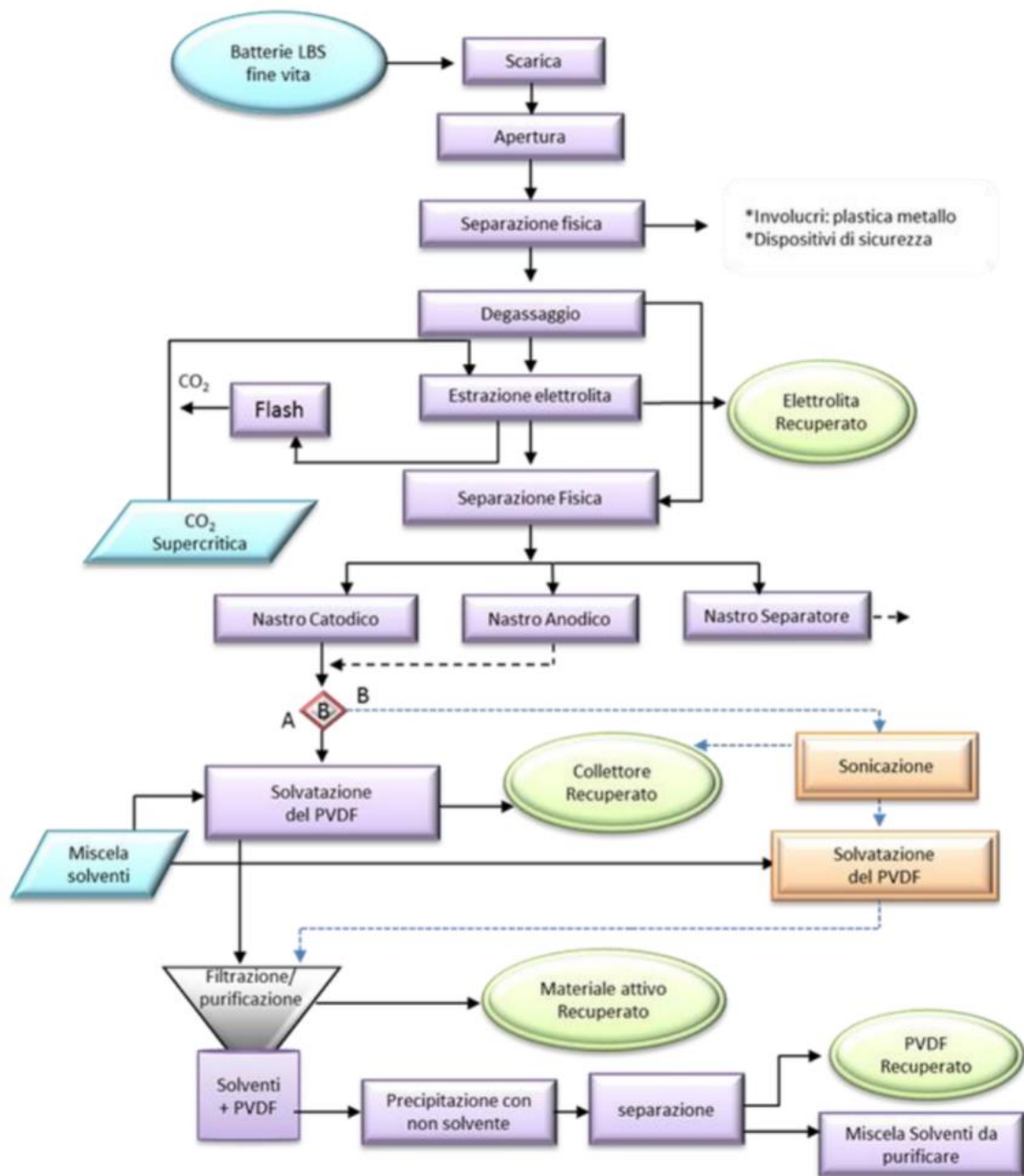


Figura n.5 Schema di processo per separazione e recupero dei materiali dei LIB [8]

Lo schema del processo di recupero proposto prevede:

- Una prima operazione di scarica completa della batteria (il metodo elettrochimico per l'azzeramento della carica residua prevede l'utilizzo di una resistenza di valore appropriato alla batteria in esame, di un tester e di un lettore di termocoppia per valutare la temperatura del processo).
- l'apertura della batteria che comporta una prima separazione fisica del materiale plastico e metallico dell'involucro esterno dal resto della batteria (le indicazioni di frantumazione e triturazione iniziali dei dispositivi attuate in molti processi industriali sono state scartate

perché tale metodo non consente il recupero di tutti i componenti delle batterie. In seguito, la batteria è immersa in azoto liquido.

- La fase successiva è il degassaggio di eventuali sostanze nocive volatili (la batteria viene posta in una stufa da vuoto per solventi organici e lasciata per una notte a 50°C sotto vuoto a degrassare).
- Successivamente si recupera dell'elettrolita mediante un'operazione di estrazione con l'anidride carbonica liquida supercritica (ScCO₂).

La suddivisione dei nastri (Catodico, Anodico e Separatore polimerico) contenuti all'interno della batteria avviene in due modi:

1. operazione di solvatazione;
2. operazione di sonicazione.

SOLVATAZIONE

Per l'operazione di solvatazione ci si serve di:

- una soluzione di miscela di solventi organici.
- un nastro catodico o Nastro Anodico.
- un agitatore magnetico.
- solvente
- parti di nastri.
- un reattore collegato a una centralina di monitoraggio e controllo della temperatura e della pressione.

Sperimentalmente, la reazione di solvatazione avviene in un reattore di acciaio munito di un contenitore estraibile in teflon e di connessioni per il controllo della temperatura e della pressione interna durante la reazione condotta a 112 °C.

Si inserisce prima l'ancoretta magnetica sul fondo del contenitore di teflon, in seguito si inserisce il separatore di teflon e il nastro Catodico/Anodico e quindi la miscela di solventi QB nel rapporto in peso campione solvente pari a 1:10. In questo modo, il separatore ha permesso la trasmissione dell'agitazione alla soluzione ma ha evitato il contatto diretto dell'ancoretta magnetica con il nastro campione evitando così la sua rottura.

Per la separazione del Separatore polimerico viene testato come solvente l'acqua distillata. Un primo test effettuato semplicemente aggiungendo in una provetta contenente un pezzetto di nastro separatore con il materiale attivo attaccato, dell'acqua distillata a temperatura ambiente ha dato ottimi risultati: con un semplice scuotimento il materiale attivo si è distaccato dal separatore lasciando il polimero pulito. Prove successive hanno dimostrato la riproducibilità del processo.

SONICAZIONE

L'altro processo di distacco delle polveri proposto è quello mediante l'utilizzo di ultrasuoni.

Gli ultrasuoni sono onde sonore caratterizzate da frequenze comprese tra 20 kHz e 10 MHz superiori a quelle udibile all'orecchio umano (16 kHz ÷ 20 Khz). Gli ultrasuoni sono soggetti a fenomeni di riflessione, rifrazione e diffrazione e possono essere definiti mediante la frequenza, la lunghezza d'onda, la velocità di propagazione, l'intensità (misurata in decibel), l'attenuazione (dovuta all'impedenza acustica del mezzo attraversato). Le onde sonore sono prodotte da dispositivi (trasduttori) contenenti cristalli di materiale piezoelettrico che sono in grado di trasformare la corrente elettrica alternata in onde meccaniche ultrasonore a frequenza voluta. Gli ultrasuoni si propagano attraverso un mezzo che può essere un liquido, un solido o un gas. Le vibrazioni della sorgente sono trasmesse alle molecole del mezzo, ognuna delle quali trasmette il movimento alla molecola adiacente prima di tornare nella posizione iniziale. Il movimento vibratorio delle molecole induce una variazione di pressione, la loro struttura è alternativamente compressa quando il valore della pressione aumenta ed è rarefatta quando la pressione raggiunge un valore minimo. L'interazione tra le molecole e gli ultrasuoni provoca i seguenti effetti:

1. Effetto Meccanico: è dovuto al movimento delle molecole quando sono attraversate dalle onde ultrasonore generando, in funzione della loro forza, spostamenti, rotture e variazioni di forma delle molecole.
2. Effetto Termico: è dovuto "all'Effetto Joule". Gli ultrasuoni determinano movimenti molecolari che aumentano l'energia cinetica delle molecole e secondo la legge di Joule, l'energia potenziale di cariche elettriche (P, potenza) in movimento viene in parte ceduta sotto forma di calore.
3. Effetto Cavitazionale: accade quando le vibrazioni della sorgente, sono trasmesse alle molecole del mezzo, ognuna delle quali trasmette il movimento alla molecola adiacente prima di tornare nella posizione iniziale e il movimento vibratorio delle molecole induce una variazione di pressione, la loro struttura è alternativamente compressa quando il valore della pressione aumenta e rarefatta quando la pressione raggiunge un valore minimo. Le prime prove di separazione sono state eseguite aggiungendo parti di nastro in un becher da 250 ml contenente l'acqua distillata fino a circa 150 ml.

Il campione è posto nel cestello della vasca a ultrasuoni e con questa configurazione sono state fatte diverse prove variando la frequenza, la potenza, la temperatura e il tempo di sonicazione. I risultati ottenuti sono stati non sempre riproducibili, la percentuale di distacco a parità di parametri di sonicazione, sullo stesso tipo di nastro variava di molto.

I test hanno dimostrato che l'aumentare della temperatura di processo di sonicazione, non aumenta l'efficienza della separazione.

Ottimi risultati e con una buona riproducibilità sono stati invece ottenuti, sempre in acqua distillata, appoggiando il campione a diretto contatto con la vasca a ultrasuoni.

Anche dallo studio di Weiguang Lv et al. [10] schematizzato in figura 6 è emerso che a monte del processo, la batteria deve essere scaricata per ridurre il litio in forma di metallo e minimizzare il rischio di esplosione. Un metodo comune consiste nell'uso di soluzioni sature di sale come NaCl e Na₂SO₄ per scaricare i LIB ormai a fine vita. L'aspetto negativo è l'emissione di HF direttamente innescata dalla reazione dell'elettrolita con acqua, mostrato nella reazione:



Successivamente, ci sono tre percorsi di riciclaggio: il percorso 1 è il processo di riciclaggio o recupero, che è composto da pretrattamento (a volte il processo di scarica è anche considerato pretrattamento), processo pirometallurgico e idrometallurgico. Il percorso 2 è il processo di riparazione. Il percorso 3 è il processo di riutilizzo, che si concentra principalmente sul riutilizzo di Cu, foglio di Al e plastica.

L'efficienza del percorso 3 dipende in gran parte dall'efficienza del processo di smontaggio. Per quanto riguarda il percorso 2, il vantaggio è che si accorcia il percorso di riciclaggio quindi si riduce la perdita di valore dei metalli e dei vari materiali.

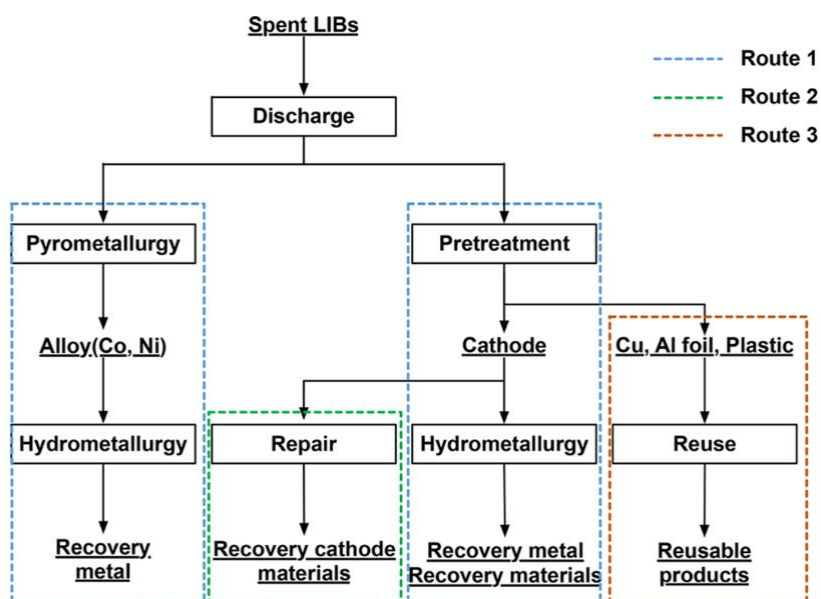


Figura n.6 Percorsi di riciclaggio dei LIB [10]

2.4.1 Pretrattamenti

I processi di pretrattamento includono principalmente smantellamento, frantumazione, selezione, trattamento termico, metodo meccanochimico, dissoluzione.

Alcuni metalli o materiali preziosi, come Cu e Al sono facili da riciclare attraverso il pretrattamento grazie alle loro proprietà fisiche diverse. I pretrattamenti svolgono un ruolo importante nella separazione del catodo dalla lamina di alluminio e dal legante organico.

Shin et al. hanno presentato un'unica tecnologia di pretrattamento: i LIB esausti vengono schiacciati direttamente per poi utilizzare una separazione magnetica per raccogliere il materiale ferromagnetico. Alla fine del processo, frantumazione e setacciatura sono stati impiegati per eliminare il foglio di alluminio, che influenzerebbe il processo di lisciviazione. Anche la rimozione del legante organico è importante nel processo di pretrattamento. Le soluzioni comuni sono il trattamento termico, bagno ad ultrasuoni e la dissoluzione con un reagente organico.

Granata et al. hanno utilizzato la frantumazione a due rotori e a splitter per ottenere la separazione di materiali diversi. Il legante organico è stato eliminato mediante trattamento termico a 300°C per 2 ore. Tuttavia, la decomposizione dei componenti organici come il PVDF rilascerà gas tossici e pericolosi come l'HF e i metalli pesanti. Quindi, potrebbe essere necessario usare un sistema che consiste in un dispositivo di raffreddamento, una camera di condensazione, filtri al carbone e filtri a manica come negli impianti di trattamento dei gas. Considerando questi svantaggi del trattamento termico, i ricercatori hanno provato ad utilizzare reagenti organici per dissolvere il legante organico. Ad esempio, la miscela di N-dimetilformammide (DMF) ed etanolo o N-metilpirrolidone (NMP) viene utilizzata come solvente per sciogliere il PVDF, ma lo stesso solvente è comunemente noto per essere tossico. Per risolvere questo problema, alcuni studi hanno segnalato la possibilità di usare un solvente rispettoso dell'ambiente: il succo di agrumi (CF). Purtroppo l'esecuzione del processo che coinvolge questo materiale sostenibile normalmente richiede condizioni difficili (oltre 90°C) per raggiungere dissoluzione effettiva.

Anche la tecnologia meccanochimica viene solitamente utilizzata nel pretrattamento in quanto induce cambiamenti sulle materie prime che vanno ad influenzare le loro proprietà fisiche e chimiche attraverso il trattamento di macinazione a sfere ad alta energia (high-energy ballmilling). Quindi è utilizzata per modificare la struttura cristallina dei materiali usati per migliorare l'efficienza della lisciviazione. Pertanto, per raggiungere l'obiettivo di riciclare tutti i materiali o metalli preziosi nelle LIB esaurite, i metodi di pretrattamento devono essere combinati con altri processi fisici e chimici.

Anche Xuehu Zhong et al. descrivono il diagramma di flusso del processo di pretrattamento, illustrato nella figura 7 [12].

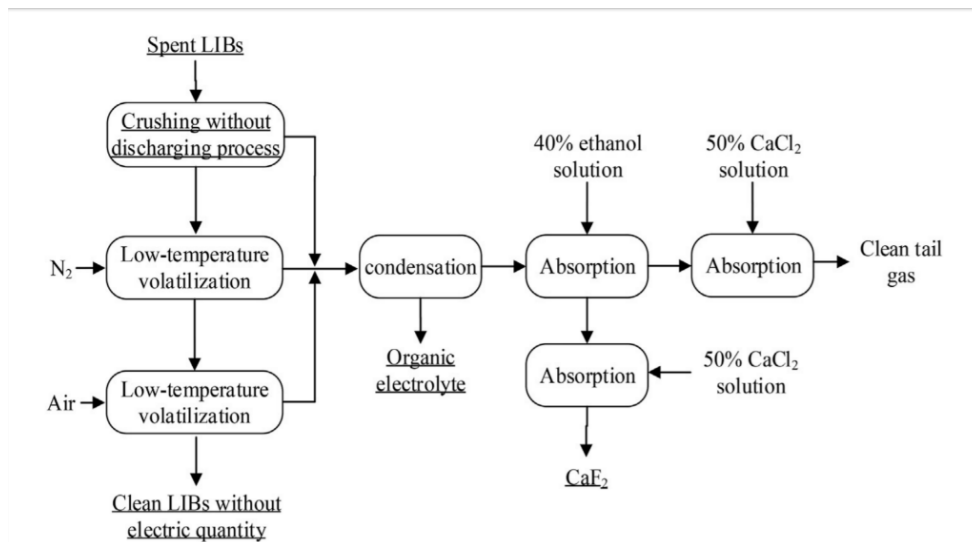


Figura n. 7 Schema di flusso dei pretrattamenti

I LIB esausti vengono schiacciati utilizzando il frantoio appositamente progettato per il loro riciclaggio. Solitamente $5 \text{ m}^3/\text{h}$ di N_2 gassoso (purezza del 99,99%) vengono introdotti nella camera transizione, così da poter essere frantumate in un frantoio, nella camera di frantumazione, con un rotore a spina di pesce ad alta velocità (1750 r/min). Inoltre, un elettrolita è stato posizionato sulla parte superiore del frantoio per pompare gli elettroliti prodotti durante la frantumazione. Dopo essere stati macinati, i LIB esausti vengono sottoposti a volatilizzazione a bassa temperatura per la rimozione di elettroliti residui ed energia elettrica. Prima del processo di volatilizzazione, la batteria (circa 145,7 g) è stata tagliata a pezzi ed è stata congelata usando N_2 liquido per impedire la volatilizzazione di elettroliti (purezza del 99,99%). Dopo la volatilizzazione degli elettroliti organici, vengono introdotti 10 mL/min di aria nel dispositivo per rigettare i sali di litio (LiPF_6) contenuti negli elettroliti.

La temperatura di volatilizzazione dovrebbe essere inferiore a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ per evitare l'insorgenza di cambiamenti chimici e fisici negli elettroliti e nei separatori. Gli elettroliti volatilizzati sono stati assorbiti da una soluzione di assorbimento composta per il 40% da $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ e per il 50% da CaCl_2 . La soluzione di assorbimento è stata posta su una bilancia elettronica per determinare la variazione di massa durante la volatilizzazione. Alla fine, una lampada a spirito viene posta all'estremità del dispositivo sperimentale per prevenire la fuga di elettroliti. Dopo i processi di frantumazione e volatilizzazione a bassa temperatura, i prodotti solidi ottenuti erano principalmente separatori, piastre anodiche e piastre catodiche. Il contenuto di O_2 nella camera di transizione si stabilizza all'1,2% circa durante l'intero processo di schiacciamento. Il contenuto di O_2 della camera di frantumazione inizialmente era circa il 2,5%. Tuttavia, con il progredire dello schiacciamento, il contenuto di O_2 diminuisce costantemente e infine si stabilizza a circa l'1,98%, che può essere dovuto alla generazione di elettroliti durante la frantumazione. Quando il processo di frantumazione è concluso (circa 1 s

dopo), il contenuto di O₂ delle due le camere aumenta lentamente fino a circa il 2,0%. Le temperature dei LIB esausti schiacciati con basse tensioni e alte tensioni erano 24,3 °C e circa 29,5 °C, rispettivamente. La presenza di N₂ nella camera di frantumazione può abbassare la velocità di reazioni chimiche esotermiche tra i LIB esausti frantumati.

Inoltre, i movimenti tra i LIB esausti e schiacciati e l'N₂ liquido fa dissipare velocemente il calore prodotto durante la frantumazione. Il contatto tra le piastre anodiche e le piastre catodiche diminuisce continuamente grazie all'N₂ liquido e all'alta velocità di rotazione del rotore, questo rappresenta un vantaggio in quanto riduce il cortocircuito tra loro consentendo così una minore produzione di calore.

2.4.2 Processo pirometallurgico

È un ramo delle metallurgie estrattive per lo smaltimento di minerali e si concentra su un trattamento termico attraverso trasformazioni chimiche e fisiche per consentire il recupero di metalli. I metodi pirometallurgici sono stati ampiamente studiati recuperando Zn, Ni, Cd e altri metalli pesanti dallo Zn speso delle Batterie a secco o batterie al Ni-Cd.

Generalmente le scorie fuse sono usate in pirometallurgia per separare metalli facendo in modo che alcuni metalli vanno verso la scoria mentre i metalli desiderati si trasformano in lega. È stato proposto un nuovo sistema di scorie di MnOSiO₂-Al₂O₃ aggiungendo CaO + SiO₂, pirolusite e alcuni elementi in Al nei LIB esausti pretrattati. La miscela viene riscaldata a 1475 °C per 30 min. Da questo processo si ricava una lega di elevata purezza con Co (99,03%), Ni (99,30%), Cu (99,30%) e scorie arricchite con MnO (47,03%) e Li₂O (2,63%).

Anche il metodo di riduzione carbotermale per riciclare litio e altri metalli ha ricevuto molta attenzione. In questo processo le LIB esauste possono essere convertite ad ossidi di metallo, metallo puro o carbonato di litio. In un solo passaggio il carbonato di litio viene lisciviato dall'acqua mentre la grafite nelle scorie brucia e lascia ossidi di metallo come residuo finale. Nella fase successiva, il metallo puro, la grafite ed il carbonato di litio vengono ulteriormente separati mediante separazione magnetica a umido. Tuttavia, anche le tecnologie pirometallurgiche devono affrontare le diverse sfide per la riduzione del consumo di energia sull'adeguamento delle apparecchiature di trattamento.

Assefi et al. descrivono il processo pirometallurgico, vedi figura 8, che inizia con il riscaldamento a bassa temperatura nel forno (150-500 °C) per rimuovere gli elettroliti ed il solvente organico, seguito dal trattamento a temperatura elevata (1400-1700° C) per formare delle leghe (come lega di Co) e scorie (come Li₂O o Li₂CO₃). Inoltre, la riduzione carbotermica dei LIB esausti può essere modificata utilizzando scorie additive composte da Al₂O₃, CaO, MgO e SiO₂. Le leghe ottenute e le scorie necessitano di ulteriore elaborazione mediante idrometallurgia che attualmente è realizzata da alcune

aziende come Sony, Umicore, Accurec, Onto e Inmetco. Il processo Inmetco è stato progettato per utilizzare i residui dei LIB come materia prima secondaria con materiali contenenti ferro. Attraverso questo processo, Co e Ni potrebbero essere riciclati come lega di ferro, sebbene così ci sarebbe la perdita del Li. La riduzione carbotermica è stata studiata anche utilizzando carbone attivo, grafite e pirolisi sottovuoto. Nel processo carbotermico il Li normalmente passa nella fase delle scorie; per evitarne la dispersione vengono utilizzate acqua deionizzata e scorie alcaline. In aggiunta alla riduzione carbotermica, è stata studiata la torrefazione di LIB esauriti per l'estrazione di Al, NaHSO₄, CaCl₂, nitrati e NH₄Cl; Li₂CO₃. La tabella riassume metodi più recenti sul riciclaggio pirometallurgico delle LIB [11].

Brief data review on pyrometallurgical recycling of LIBs.					
Spent material	Reducing/fluxing agent	Thermal-treatment condition	Posttreatment leaching	Efficiency wt. %	
				Co	Li
Polymer LIB	Al can, pyrolusite, SiO ₂	800 °C, 2 h	Conc. H ₂ SO ₄ , H ₂ O	99.84	50.28
LiCo _{0.7} Ni _{0.15} Mn _{0.15} O ₂	Activated carbon	700 °C, 1 h	C ₆ H ₈ O ₇ , Na ₂ SO ₄ , 1 M, H ₂ O	>99	38.30
LiCoO ₂	Graphite, NaOH 10%	520 °C, 3 h	H ₂ O	–	93.00
LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂	Graphite	400–700 °C, 0.5–1.5 h	–	–	–
LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiCo _x Mn _y Ni _z O ₂	Graphite, initial vacuum < 1 kPa	700 °C, 0.5 h	H ₂ O	–	81.90
LiMn ₂ O ₄	Carbon, vacuum	800 °C, 45 min	H ₂ O	–	91.30
LiCoO ₂	Al foil	600 °C, 1 h	NaOH 2.5 M	–	93.67
LiCoO ₂	NaHSO ₄ ·H ₂ O	600 °C, 0.5 h	H ₂ O	72.56	0.53
Simulated slag xLi ₂ O·yCaO·zAl ₂ O ₃ ·nSiO ₂ .	CaCl ₂ , NaCl, AlCl ₃	1000 °C, 1.5 h	–	–	97.45 LiCl
LiCoO ₂	HNO ₃ , (70 °C, 5 h)	250 °C, 1 h	H ₂ O	0.1	>93
LiCoO ₂	NH ₄ Cl	350 °C, 20 min	H ₂ O	99	99

Tabella n.2 Metodi di riciclaggio pirometallurgici [11]

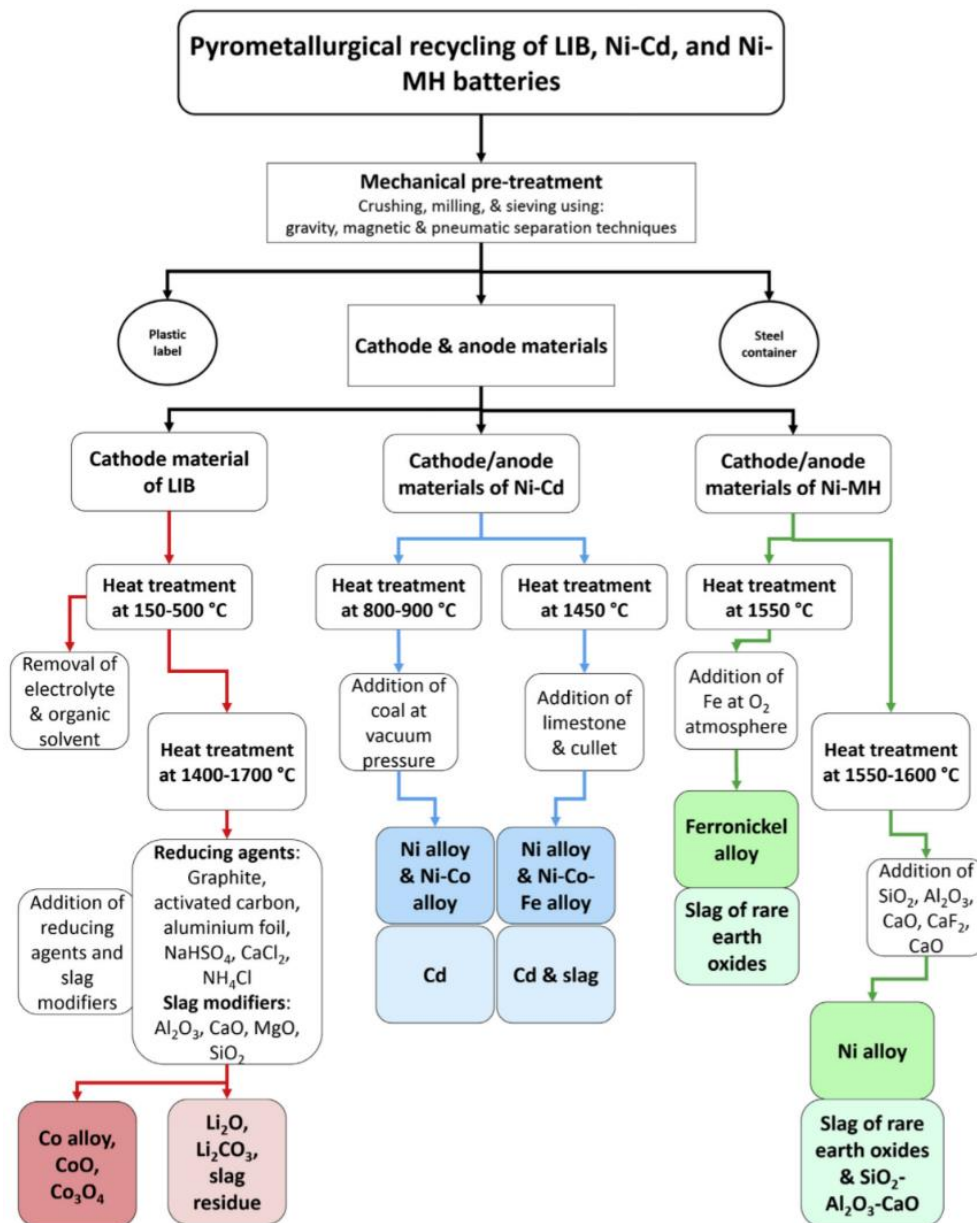


Figura n. 8 Processo pirometallurgico di tre diversi tipi di batterie incluse quelle LIB [11]

2.4.3 Processo idrometallurgico

Questo processo ha molti vantaggi rispetto al processo pirometallurgico, come l'alta efficienza di estrazione, il basso consumo energetico, la bassa emissione di gas pericolosi ed i bassi costi, ha quindi un enorme potenziale per poter essere realizzato su scala industriale. Tuttavia, la poca adattabilità per lo smaltimento di materie prime è una grande sfida. La figura 9 mostra una schematizzazione del processo idrometallurgico, che comprende principalmente lisciviazione, estrazione con un solvente, precipitazione, e il metodo elettrochimico [10].

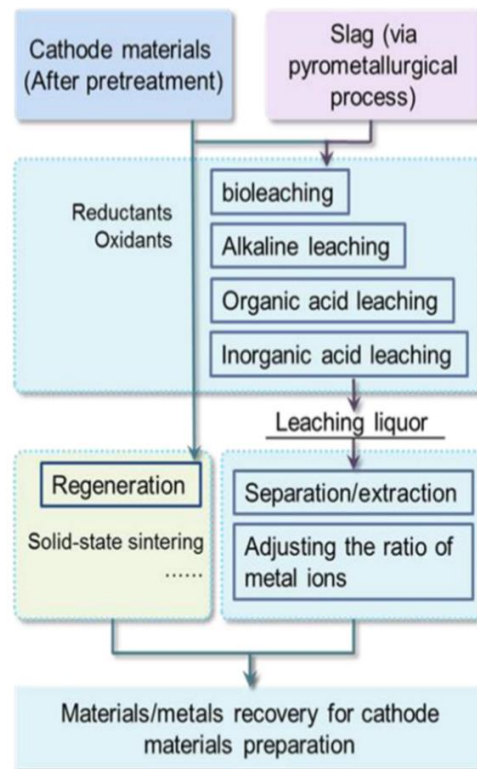


Figura n.9 Processo idrometallurgico [10]

2.4.4 Lisciviazione tradizionale

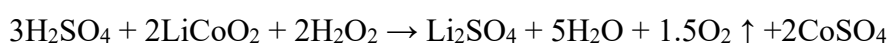
I materiali catodici vengono normalmente disciolti nei reagenti (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) di lisciviazione, poi avviene la separazione e l'estrazione come nei principali passaggi dei processi metallurgici.

La reazione chimica della lisciviazione usando HCl ad esempio è la seguente:



Con l'aumento delle concentrazioni di riducenti, l'efficienza di lisciviazione e la velocità di reazione aumentano per poi raggiungere un plateau in cui questi ultimi non variano sensibilmente.

L'efficienza di lisciviazione senza i riducenti segue l'ordine di HCl > HNO₃ ≈ H₂SO₄. Pertanto, l'efficienza di lisciviazione della maggior parte dei reagenti sarebbe insoddisfacente a meno che si aggiunga H₂O₂ o altri riduttori. Il meccanismo della reazione di riduzione è il seguente:



La tabella fornisce un riepilogo dei dettagli della lisciviazione dei processi di LIB esausti.

In sintesi, i fattori più influenti sono il tempo di lisciviazione, la velocità di agitazione, il rapporto solido-liquido, la temperatura e la concentrazione di riducenti. Si può migliorare il processo di lisciviazione con l'aumento della temperatura, del tempo di lisciviazione, della velocità di agitazione

e regolando la concentrazione dei riducenti, mentre l'efficienza ed il tasso di lisciviazione ovviamente diminuiscono man mano che aumenta il rapporto solido-liquido.

raw material	reagent	temp (°C)	time (min)	leaching efficiency (%)		ref
				Co	Li	
Inorganic Acid Leaching						
spent LIBs	1.75 mol/L HCl	50	90	99.0	100.0	78
spent LIBs (LiCoO ₂)	4 mol/L HCl	80	30	90.6	93.1	79
LiFePO ₄ and LiMn ₂ O ₄	6.5 mol/L HCl + 5 vol % H ₂ O ₂	30	60		74.1	80
LIB industry waste (LiCoO ₂)	2 mol/L H ₂ SO ₄ + 5 vol % H ₂ O ₂	75	30	94.0	95.0	81
LiNi _x Mn _y Co _z O compounds	4 mol/L H ₂ SO ₄ + 5 vol % H ₂ O ₂	65–70	120	96.0		82
spent LIBs (mixture)	1 mol/L H ₂ SO ₄ + 0.075 M NaHSO ₃	95	240	91.6	96.7	83
spent LIBs (LiCoO ₂) (from laptop computers)	2 mol/L H ₂ SO ₄ + 5 vol % H ₂ O ₂	75	60	70.0	99.1	84
spent LIBs (LiCoO ₂) (from mobile phones)	2% H ₃ PO ₄ + 2 vol % H ₂ O ₂	90	60	99.0	88.0	85
spent LIBs (LiCoO ₂)	0.7 mol/L H ₃ PO ₄ + 4 vol % H ₂ O ₂	40	60	99.0	100.0	86
spent LIBs (LiCoO ₂)	1 mol/L HNO ₃ + 1.7 vol % H ₂ O ₂	75	60	95.0	95.0	87
Alkaline Leaching						
spent LIBs (Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂)	4 mol/L NH ₃ -1.5 mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5 M Na ₂ SO ₄	80	300	80.7	95.3	73
Organic Acid Leaching						
spent LIBs (LiCoO ₂)	0.4 mol/L tartaric acid + 0.02 mol/L ascorbic acid	80	60	93.0	95.0	69
spent LiCoO ₂ and CoO	1 mol/L oxalate + 5 vol % H ₂ O ₂	80	120	96.7		88
spent LIBs (LiCoO ₂)	2 mol/L citric acid + 0.6 g/g H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /spent LIBs)	70	80	96.0	98.0	89
spent LIBs (LiCoO ₂)	1 mol/L oxalic acid	95	150	97.0	98.0	68
spent LIBs (LiCoO ₂)	1 mol/L iminodiacetic acid + 0.02 M ascorbic acid	80	120	99.0	90.0	66
spent LIBs (LiCoO ₂)	1 mol/L maleic acid + 0.02 M ascorbic acid	80	120	99.0	96.0	66
spent LIBs (LiCoO ₂)	0.5 mol/L glycine + 0.02 M ascorbic acid	80	120	91.0		70
spent LIBs (LiCoO ₂)	1.5 mol/L succinic acid + 4 vol % H ₂ O ₂	70	40	100.0	96.0	90
spent LIBs (LiCoO ₂ and LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂)	2 mol/L L-tartaric acid + 4 vol % H ₂ O ₂	70	30	98.6	99.1	37

Tabella n. 3 Tipi di lisciviazione [10]

2.4.5 Processo biometallurgico

Le prestazioni del processo biometallurgico dipendono principalmente dalla capacità di microrganismi di convertire composti solidi insolubili in forme solubili ed estraibili. Come batteri liscivianti si possono utilizzare batteri chemiolitotrofici e acidofili (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). La reazione potrebbe essere mantenuta a 30 °C con un pH di 2,5, ma l'efficienza di lisciviazione di Co e Li è piuttosto bassa anche con un lungo tempo di lisciviazione e Fe²⁺ come catalizzatore. Tuttavia, si potrebbero raggiungere l'efficienza di lisciviazione di Co al 98,4% entro 7 giorni con *Acidithiobacillus ferrooxidans* con 0,02 g/L Ag⁺. Allo stesso modo, anche Cu²⁺ potrebbe essere usato come catalizzatore durante il processo di lisciviazione dell'*acidithiobacillus ferrooxidans*. Il risultato ha dimostrato che l'efficienza di lisciviazione di Co potrebbe raggiungere il 99,9% in 6 giorni con 0,75 g/L di Cu²⁺ aggiunti nella soluzione. Inoltre, è stato testato l'uso di una coltura mista di diversi batteri come il sistema con batteri acidofili solforosi ossidanti (*acidophilic sulfur-oxidizing Bacteria*) e batteri ferro-ossidanti. La fungal leaching è una tecnologia migliore rispetto alla lisciviazione batterica: consiste nella solubilizzazione di minerali associati alla matrice di carbone per rimuovere

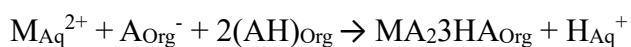
contaminazioni indesiderate mediante funghi. Presenta molti vantaggi inclusa la crescita su un ampio intervallo di pH, una buona tolleranza rispetto i materiali tossici e buona conducibilità con alto tasso di lisciviazione. Vari acidi organici nei metaboliti dei funghi sono stati usati per raggiungere il processo di lisciviazione. Rispetto ai metodi convenzionali, il processo biometallurgico avviene in condizioni blande con minor consumo di energia, rendendola una tecnologia ecologica. Tuttavia, la cinetica lenta e la bassa densità sono punti deboli per utilizzare questa tecnologia su scala industriale. L'efficienza del bioleaching è diminuita dal 52 al 10% per il Co e dall'80 al 37 % per Li quando la densità (pulp density) è aumentata dall'1 al 4%. Sebbene si possano ottenere efficienze di lisciviazione elevate di Co e Li con un'alta densità controllando la temperatura di reazione, aumentando la dose di substrati di energia mista e aggiustando il pH, i processi di lisciviazione richiedono ancora molto tempo.

Perciò, i metodi biometallurgici per smaltire i LIB esausti sono ancora lontani dall'applicazione industriale, sebbene ci siano vantaggi significativi nel risparmio energetico.

2.4.6 Estrazione con solvente

L'estrazione con solvente è un metodo di estrazione liquido-liquido che utilizza le diverse solubilità relative dei composti in due liquidi immiscibili per separarli l'uno dall'altro. Sebbene ci sia difficoltà nella separazione dei composti con simili gruppi funzionali, rimane affidabile ed è ampiamente adottata per l'estrazione di tungsteno e molibdeno, rame da minerali, ed altri processi.

L'effetto del pH di equilibrio sull'estrazione di diversi metalli è significativo nell'estrazione del solvente, come illustrato nella figura 10. Ad esempio, il D2EHPA ha una buona efficienza nell'estrazione di ioni di rame e manganese, mentre la sua selettività nell'estrazione Co è scarsa. Quando il pH del percolato aumenta, l'efficienza di estrazione di Co con l'estrattore D2EHPA migliora. La reazione di estrazione è la seguente:



dove $A_{Org}^- + 2(HA)_{2Org}$ rappresentano la reazione di saponificazione.

Cyanex272 (estratto di acido dialchilico fosfinico) è stato ampiamente studiato come estrattore grazie alla sua eccellente selettività. Hanno utilizzato Cyanex 272 come estraente, 5% in volume tributilfosfato (TBP) come modificatore di fase e cherosene come diluente per estrarre l'85,42% di Co dal percolato a pH 5. L'efficienza di estrazione di Co raggiunta è 99,9% a pH 5,0.

Invece l'estrattore PC-88A (2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) può separare efficacemente ioni di Co e Ni e altri ioni metallici a pH 4,5, se il pH è inferiore di 3 non ha efficienza.

Il pH adatto per separare Co e Ni di alcuni reagenti è nell'intervallo di 3 e 5, che richiede una buona resistenza alla corrosione per il reattore. Per questo motivo, Cynaex 272 e P507 possono essere una buona scelta. L'uso di diversi additivi può cambiare il range ottimale del pH dell'estrazione con solvente.

Per esempio, nella Figura 10, quando il PC-88A viene utilizzato da solo per estrarre selettivamente Co, l'intervallo di pH adatto è compreso tra 3,5 e 4. L'efficienza di estrazione del Ni è bassa in questo intervallo. Quando TOA (trioctylamine) viene aggiunto come modificatore di fase, la scala del pH adatta si sposterà tra 3,5 e 5, che è superiore al precedente e lascia più spazio per la regolazione dei parametri operativi.

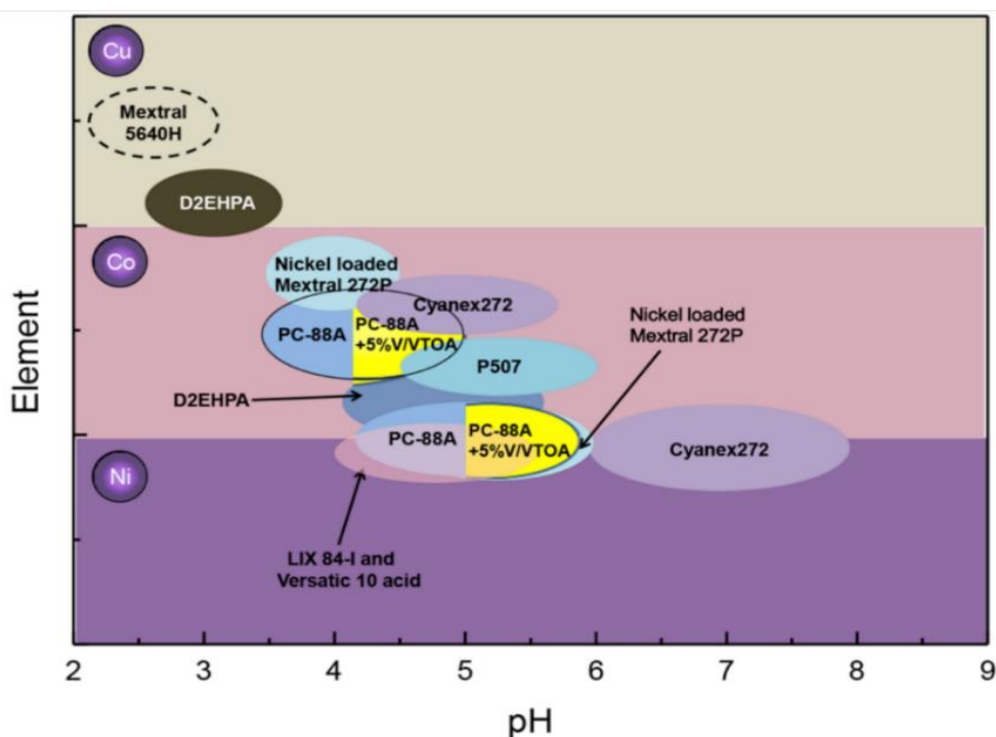


Figura n. 10 Efficacia dei solventi in relazione al pH [10]

2.4.7 Precipitazione

Le precipitazioni selettive sono processi chimici ampiamente studiati e applicati nell'estrazione di metalli in sistemi complessi. A volte è difficile precipitare solo uno ione dalla soluzione. Dal diagramma E-pH mostrato in Figura 11, la sovrapposizione tra aree stabili di $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ è così grande che Ni^{2+} e Co^{2+} sono inclini ad essere coprecipitati tramite reazione di neutralizzazione. Però, la figura indica anche che le aree stabili di Ni^{2+} e $\text{Co}(\text{OH})_3$ presentano una piccola sovrapposizione. Pertanto, un possibile approccio è trasformare Co^{2+} in Co^{3+} per ottenere precipitazioni selettive di Co^{3+} in questa piccola area.

Questa strategia si è dimostrata fattibile ed efficace con NaClO come ossidante, le efficienze di recupero di Co e Ni erano entrambe quasi del 100%. Il meccanismo di reazione può essere espresso come

1. $\text{Co}^{2+} + \text{ClO}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Co}^{3+} + 6\text{HO}^- \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Il reagente dimetilgliosima (DMG, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) è ampiamente usato per precipitare Ni^{2+} come chelante (dimetilgliosime di nichel) per precipitare dalle soluzioni miste di Co, Ni e Mn. Come riportato Chen et al., potrebbe precipitare quasi il 96% di Ni^{2+} entro 20 minuti a temperatura ambiente (eq 4). I valori di per Co^{2+} , Ni^{2+} e Li^+ sono nell'ordine di $\text{NiC}_2\text{O}_4 \approx \text{CoC}_2\text{O}_4 \gg \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Dopo aver rimosso Ni^{2+} e Co^{2+} , il principale ione metallico nel percolato è Li^+ , che può essere precipitato in modo efficiente come Li_2CO_3 o Li_3PO (eq.6).

3. $6\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Ni}_3(\text{Cit})_2 \rightarrow 3\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_3\text{Cit}$
4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$
5. $\text{Co}_3(\text{Cit})_2 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_3\text{Cit}$
6. $\text{Li}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{Cit}$

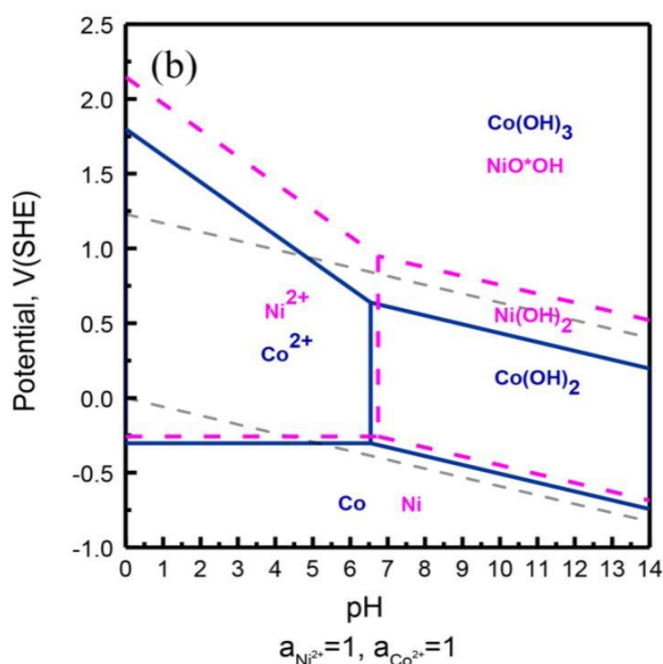


Figura n. 11 Diagramma E-pH per Co-H₂O e Ni-H₂O

2.4.8 Lisciviazione-risintesi

La lisciviazione-risintesi, che appartiene ai metodi di rigenerazione, è focalizzata su sintetizzare i materiali rigenerati in pochi passaggi attraverso sol-gel o coprecipitazione.

In recenti ricerche, Sa et al. [14] hanno usato il percolato per rigenerare $\text{LiNi}_1 / 3\text{Mn}_1 / 3\text{Co}_1 / 3\text{O}_2$ in atmosfera di N_2 a temperatura ambiente usando un tipico metodo di coprecipitazione. Dopo 50 cicli, la capacità del materiale rigenerato diminuisce all'80% (120 mA h g^{-1}) con il primo ciclo. Grazie l'uso di acido ascorbico per la lisciviazione, già precedentemente testata, Lu et al. [15] hanno aggiustato il rapporto degli ioni metallici ed il pH del percolato per ottenere materiale catodico rigenerato $\text{LiCo}_1 / 3\text{Ni}_1 / 3\text{Mn}_1 / 3\text{O}_2$ attraverso un processo sol-gel. Zou et al. [16] hanno usato una tecnologia simile per smaltire i materiali catodici grezzi miscelati e ottenere materiali catodici rigenerati utilizzabili come prodotti con una buona energia elettrica. Si può vedere che i materiali catodici rigenerati presentano caratteristiche simili alle batterie commerciali in termini di capacità e durata del ciclo.

Tra questi, le proprietà elettrochimiche di materiali catodici rigenerati dal sistema di lisciviazione dell'acido ascorbico sono molto più efficienti di quelli preparati con altri sistemi. Yao et al. [17] hanno usato una tecnologia semplice che include pretrattamento, lisciviazione con acido solforico, filtraggio, sol-gel e calcinazione, per ottenere precursore in ferrite di cobalto sintetizzato ($\text{S-CoFe}_2\text{O}_4$ o $\text{H-CoFe}_2\text{O}_4$). I prodotti hanno caratteristiche eccellenti in termini del coefficiente di magnetostrizione ($-158,5 \text{ ppm}$).

2.5 Esempio di trattamento

I catodi di LiMn_2O_4 e LiFePO_4 con foglio di alluminio derivanti da batterie usate si ottengono tramite smantellamento, peeling e screening descritti nella figura 12 che mostra il diagramma di flusso per la rigenerazione di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ dai materiali esauriti. [13]

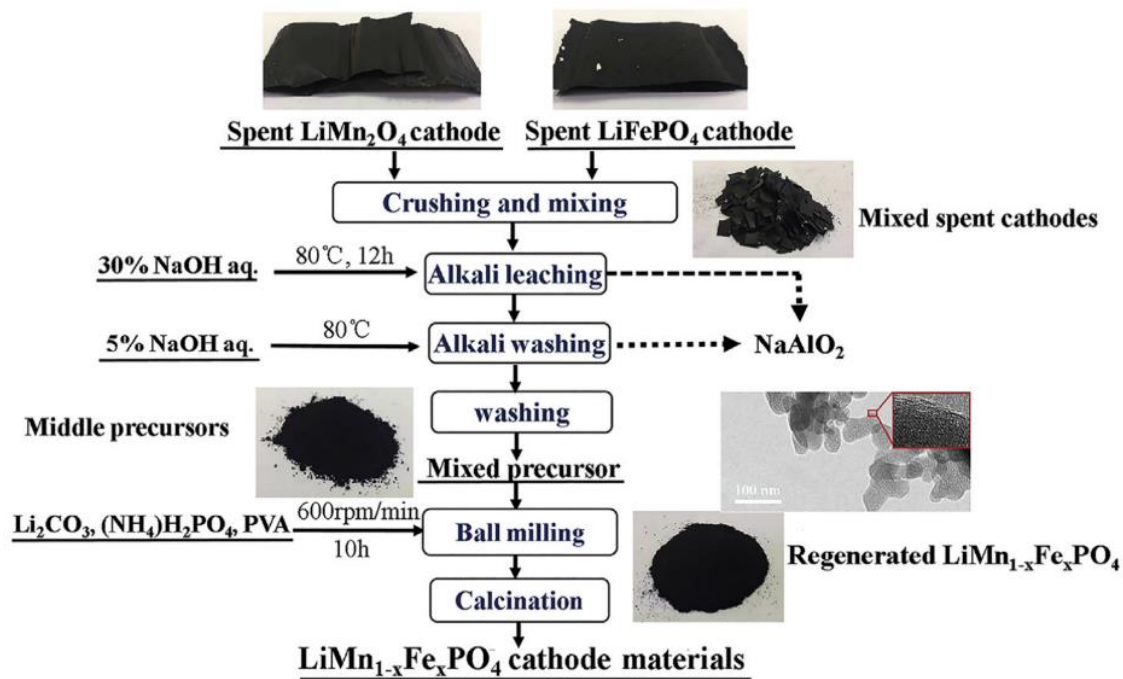


Figura n. 12 Diagramma di flusso per la rigenerazione di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ [13]

In primo luogo, vengono messi 50 g triturati insieme a polveri miste in un reattore di agitazione con soluzione di NaOH al 20% in peso e alla temperatura di lisciviazione ad 80 °C per 12 ore con agitazione continua a 200 rpm.

I precursori misti vengono raccolti dopo 5 lavaggi con 200 g di soluzione di NaOH a 80°C e 3 lavaggi con 400 g di acqua deionizzata a 89°C e poi essiccata a 120°C sotto vuoto in un forno di essiccazione. L'analisi elementare dei precursori è mostrata in tabella.

Molecular formula	Fe	Mn	Li	Al	P	Na	S	Mg	Ca
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	15.8	30.1	3.41	0.015	1.22	0.009	0.018	0.034	0.019
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	4.99	43	3.33	0.021	0.013	0.008	0.023	0.038	0.011

Tabella n. 4 Analisi dei precursori

Quindi Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, alcool polivinilico (PVA) e le polveri esaurite sono state miscelate in proporzione mediante macinatura a sfere a 600 rpm per 10 ore con alcool etilico come disperdente. Il liquame precursore poi viene inserito in un forno a vuoto a 120°C per 15 ore per asciugare.

I materiali di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ sono ottenuti dopo calcinazione a 450°C per 4 ore e 650°C per 6 ore in atmosfera di Ar prima di essere raffreddato a temperatura ambiente.

3. SPERIMENTAZIONE: PROVA DI LEACHING SU MATERIALI DA COSTRUZIONE OTTENUTI CON RIFIUTI DA APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE

3.1 Caratteristiche dei provini

Nella parte sperimentale si propone lo studio di materiali da costruzione (malte) dove rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), nello specifico schermi a cristalli liquidi (LCD) post estrazione dei diversi materiali critici, sono stati valorizzati ed utilizzati come sostituti di additivi commerciali per malte e calcestruzzi. I provini caratterizzati erano stati precedentemente confezionati [18]. Il test a cui sono stati sottoposti è previsto dalla normativa italiana per materiali contenenti rifiuti e destinati ad usi che li pongono a contatto con l'ambiente (acqua meteorica e/o superficiale) così da poter studiare sia l'eventuale rilascio in ambiente di materiali contenuti rifiuti sia la durabilità del materiale ottenuto. I risultati vengono poi confrontati con un campione di malta tradizionale e un campione di malta preparata con un additivo aerante commerciale.

La composizione delle miscele è descritta nella seguente tabella (tabella 5)

	ACQUA	CEMENTO	LCD FINE	AGGREGATO	SUPERFLUIDIFICANTE	AEA
	g/L	g/L	g/L	g/L	ml/L	ml/L
RIF	270	450	0	1350	2,99	0
RIF	270	450	0	1350	2,99	0,9
AEA						
LCD 0,5	270	450	2,25	1350	2,99	0
LCD 1	270	450	4,5	1350	2,99	0
LCD 2	270	450	9	1350	2,99	0
LCD 4	270	450	18	1350	2,99	0

Tabella n. 5 Dosaggio delle miscele

Da studi precedenti si è dimostrato come gli schermi a cristalli liquidi (LCD-Liquid Crystal Display) a fine vita siano un rifiuto che può essere valorizzato nella produzione di materiale per l'edilizia, ad esempio come additivo aerante;

La densità è la massa di malta che abbiamo in un certo volume unitario; è stata calcolata a 28 giorni di maturazione. Qui di seguito vengono riportati i valori peso (medio) di provini di dimensioni standard 4x4x16 cm di densità degli stessi.

NOME	ID	PESO [KG]	MEDIA PESO [kg]	DENSITA' [kg/m³]
RIF	A	0,527		
	B	0,540	0,534	2084
RIF AEA	A	0,377		
	B	0,368	0,373	1455
LCD 0,5	A	0,522		
	B	0,536	0,529	2066
LCD 1	A	0,539		
	B	0,538	0,539	2105
LCD 2	A	0,519		
	B	0,523	0,521	2036
LCD 4	A	0,488		
	B	0,482	0,485	1894

Tabella n. 6 Densità e peso dei provini

La resistenza meccanica è il massimo sforzo che un corpo riesce a sopportare prima di arrivare alla rottura. A seconda che lo sforzo applicato sia di compressione o di flessione, si parlerà di resistenza meccanica a compressione (R_c) e di resistenza meccanica a flessione (R_f).

Tramite prove meccaniche di flessione e di compressione si sono ricavati i valori delle rispettive resistenze riportati qui in seguito. Inoltre nella tabella si indicano le variazioni percentuali delle resistenze a compressione ed a flessione rispetto al provino di riferimento.

NOME	RESISTENZA A COMPRESSIONE [MPa]	RESISTENZA A COMPRESSIONE [%]
RIF	63,8597	100%
RIF AEA	19,5559	-69,4%
LCD 0,5	61,1224	-4,3%
LCD 1	63,7816	-0,1%

LCD 2	58,6459	-8,2%
LCD 4	51,5203	-19,3%

Tabella n. 7 Resistenza a compressione dei provini

NOME	RESISTENZA A FLESSIONE [MPa]	RESISTENZA A FLESSIONE [%]
RIF	1,64	100%
RIF AEA	0,7	-57,1%
LCD 0,5	1,67	+2,3%
LCD 1	1,56	-4,8%
LCD 2	1,43	-12,6%
LCD 4	1,29	-21,4%

Tabella n. 8 Resistenza a flessione dei provini

3.2 Descrizione prova di leaching

La prova di leaching, secondo la norma (UNI EN 12457-2,2004), è un test durante il quale un materiale solido viene messo a contatto con un lisciviante (acqua deionizzata) da cui si ricava l'eulato. Quest'ultimo consiste nel lisciviante di partenza e i costituenti che sono stati rilasciati dal materiale solido.

Lo scopo del test è studiare il rilascio in ambiente di determinati composti dovuti alla messa in opera del materiale attraverso l'analisi dell'eluato dai provini dopo stagionatura (28 gg)

3.2.1 Preparazione

Il procedimento del test di cessione è descritto nel decreto ministeriale (D.M. 3 giugno, 2006) che risale al 5 febbraio 1998 a cui sono state applicate varie modifiche nel 3 giugno 2006.

Il test viene condotto su 6 provini maturati per più di 28 gg in modo da minimizzare le variazioni dovute ai cambiamenti nella struttura porosa e delle fasi minerali.

I provini devono essere posti in dei contenitori, che andranno lavati per eliminare le impurità e riempiti di acqua distillata deionizzata, che costituisce il liquido lisciviante. I contenitori sono di plastica PET e dotati di chiusura superiore così da evitare l'esposizione all'anidride carbonica che potrebbe causare variazioni di pH.

I campioni analizzati hanno un volume di 256 cm³ con dimensioni 4x4x16 cm.

La grandezza del contenitore deve permettere che il campione sia a contatto con l'eluente su tutta la superficie e che possa essere immerso almeno 2 cm sotto il livello dell'acqua.

Per garantire la corretta interazione tra l'eluente e il provino è necessario coprire il campione con una quantità di acqua pari a 5 volte il volume dello stesso ($V_a = 1280$ mL).

Il test va condotto alla temperatura di 20 ± 5 °C.

3.2.2 Esecuzione

La prova inizia nel momento in cui i campioni vengono immersi nei contenitori ed immersi nel liquido lisciviante. Il primo prelievo è stato fatto dopo 2 ore per poi continuare a 8, 24, 102, 168, 240 e 384 ore (16 giorni). Ad ogni prelievo si sostituisce l'acqua deionizzata e si riempie nuovamente il contenitore con la stessa quantità d'acqua in modo da ricavare il comportamento di rilascio del provino fase per fase.

Per ogni prelievo ottengo due provette che dovranno essere filtrate tramite una membrana filtrante e che saranno i campioni su cui effettuare le prove necessarie: una provetta è stata acidificata attraverso l'aggiunta di acido nitrico 1M fino ad un $\text{pH} \leq 2$, l'altra è stata sottoposta alla misurazione della concentrazione del pH attraverso il pHmetro e la misurazione della conducibilità elettrica.

Sulle provette acidificate è stata effettuata l'analisi in spettrofotometria al plasma (ICP- Inductively Coupled Plasma).

3.2.3. Analisi svolte durante la prova

Alla fine di ogni prelievo si sono svolte due analisi:

- *pH*: fornisce la misura dell'acidità/alcalinità di una soluzione acquosa ed è proporzionale agli ioni idrogeno. Si è misurato il pH delle soluzioni acquose contenute nelle provette per via elettrica tramite il pH-metro. Quest'ultimo è costituito da un elettrodo a vetro che misura la differenza di potenziale elettrico legata alla differenza di concentrazione degli ioni idrogeno tra l'esterno e l'interno della membrana di vetro.

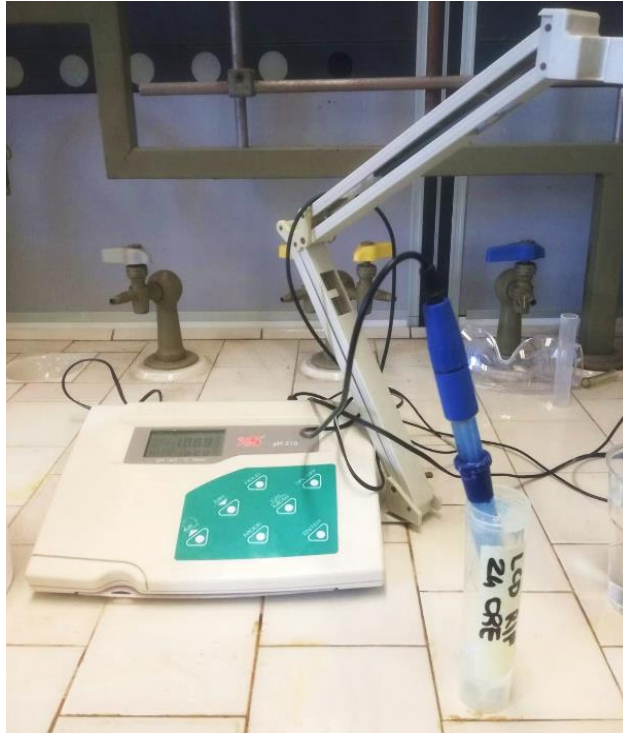


Figura n. 13 Misurazione del pH tramite pHmetro

- *Conducibilità elettrica specifica*: è stata misurata in $\mu\text{S}/\text{cm}$ attraverso il conduttimetro, costituito da una cella conduttimetrica protetta da un tubo aperto in vetro e formata da due elettrodi di platino, collegati da un generatore di corrente. La cella viene immersa nelle soluzioni appena prelevate. La misura della conducibilità viene utilizzata per calcolare la salinità totale approssimata rilasciata dai campioni ai vari tempi della prova di cessione.



Figura n. 14 Conduttimetro

3.2.4. Risultati e considerazioni per pH e conducibilità

Dalle analisi del pH e della conducibilità elettrica sono stati ricavati i seguenti dati riportati prima nelle tabelle poi sui grafici.

LCD RIF

time (h)	pH	pOH	OH- (eq/L)	cumulativo	Cond. (µS/cm)	Salinità (me/L)	cumulativo
2	10,99	3,01	0,000977237	0,000999402	350	1,75	1,75
8	11,09	2,91	0,001230269	0,002229671	405	2,025	3,775
24	11,31	2,69	0,002041738	0,004271409	612	3,06	6,835
102	11,64	2,36	0,004365158	0,008636567	1017	5,085	11,92
168	11,73	2,27	0,005370318	0,014006885	846	4,23	16,15
240	11,65	2,35	0,004466836	0,018473721	539	2,695	18,845
384	12,28	1,72	0,019054607	0,037528328	978	4,89	23,735

RIF AEA

time (h)	pH	pOH	OH- (eq/L)	cumulativo	Cond. (μ S/cm)	Salinità (me/L)	cumulativo
2	10,92	3,08	0,000831764	0,000839673	348	1,74	1,74
8	11,06	2,94	0,001148154	0,001987827	396	1,98	3,72
24	11,23	2,77	0,001698244	0,00368607	519	2,595	6,315
102	11,52	2,48	0,003311311	0,006997381	750	3,75	10,065
168	11,57	2,43	0,003715352	0,010712734	572	2,86	12,925
240	11,67	2,33	0,004677351	0,015390085	542	2,71	15,635
384	11,43	2,57	0,002691535	0,01808162	232	1,16	16,795

LCD 0,5

time (h)	pH	pOH	OH- (eq/L)	cumulativo	Cond. (μ S/cm)	Salinità (me/L)	cumulativo
2	10,9	3,1	0,000794328	0,000803896	309	1,545	1,545
8	11,07	2,93	0,001174898	0,001978794	452	2,26	3,805
24	11,26	2,74	0,001819701	0,003798494	627	3,135	6,94
102	11,6	2,4	0,003981072	0,007779566	1122	5,61	12,55
168	11,71	2,29	0,005128614	0,01290818	902	4,51	17,06
240	11,84	2,16	0,00691831	0,01982649	758	3,79	20,85
384	11,71	2,29	0,005128614	0,024955104	438	2,19	23,04

LCD 1

time (h)	pH	pOH	OH- (eq/L)	cumulativo	Cond. (μ S/cm)	Salinità (me/L)	cumulativo
2	10,9	3,1	0,000794328	0,000803896	300	1,5	1,5
8	11,13	2,87	0,001348963	0,002152859	447	2,235	3,735
24	11,32	2,68	0,002089296	0,004242155	636	3,18	6,915
102	11,67	2,33	0,004677351	0,008919506	1126	5,63	12,545
168	11,73	2,27	0,005370318	0,014289824	836	4,18	16,725
240	11,2	2,8	0,001584893	0,015874718	245	1,225	17,95
384	11,82	2,18	0,006606934	0,022481652	448	2,24	20,19

LCD 2

time (h)	pH	pOH	OH- (eq/L)	cumulativo	Cond. (μ S/cm)	Salinità (me/L)	cumulativo
2	10,95	3,05	0,000891251	0,000896334	371	1,855	1,855
8	11,06	2,94	0,001148154	0,002044488	453	2,265	4,12
24	11,31	2,69	0,002041738	0,004086226	650	3,25	7,37
102	11,65	2,35	0,004466836	0,008553061	1046	5,23	12,6
168	11,7	2,3	0,005011872	0,013564934	804	4,02	16,62
240	11,41	2,59	0,002570396	0,01613533	343	1,715	18,335
384	11,82	2,18	0,006606934	0,022742264	405	2,025	20,36

LCD 4

time (h)	pH	pOH	OH- (eq/L)	cumulativo	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Salinità (me/L)	cumulativo
2	10,96	3,04	0,000912011	0,000916073	324	1,62	1,62
8	11,11	2,89	0,00128825	0,002204323	441	2,205	3,825
24	11,24	2,76	0,001737801	0,003942123	529	2,645	6,47
102	11,61	2,39	0,004073803	0,008015926	940	4,7	11,17
168	11,7	2,3	0,005011872	0,013027798	770	3,85	15,02
240	11,2	2,8	0,001584893	0,014612692	252	1,26	16,28
384	12,01	1,99	0,01023293	0,024845622	590	2,95	19,23

Tabelle n. 9-10-11-12-13-14 Valori di pH, pOH, $[\text{OH}^-]$, conducibilità e salinità dei 6 provini

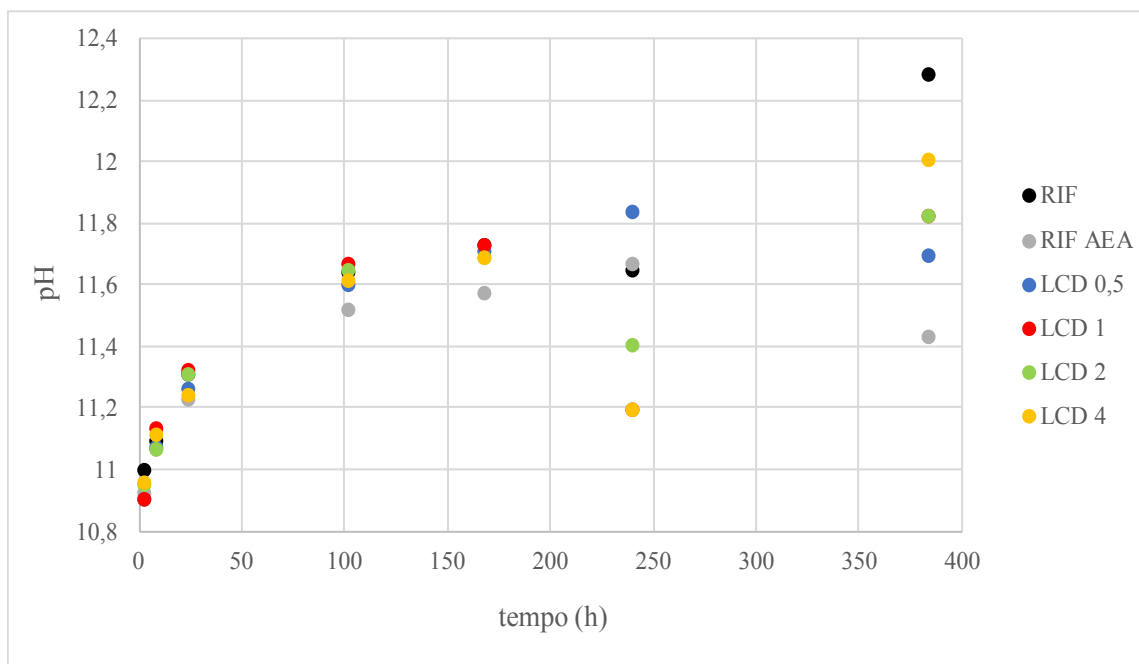


Figura n. 15 Andamento del pH

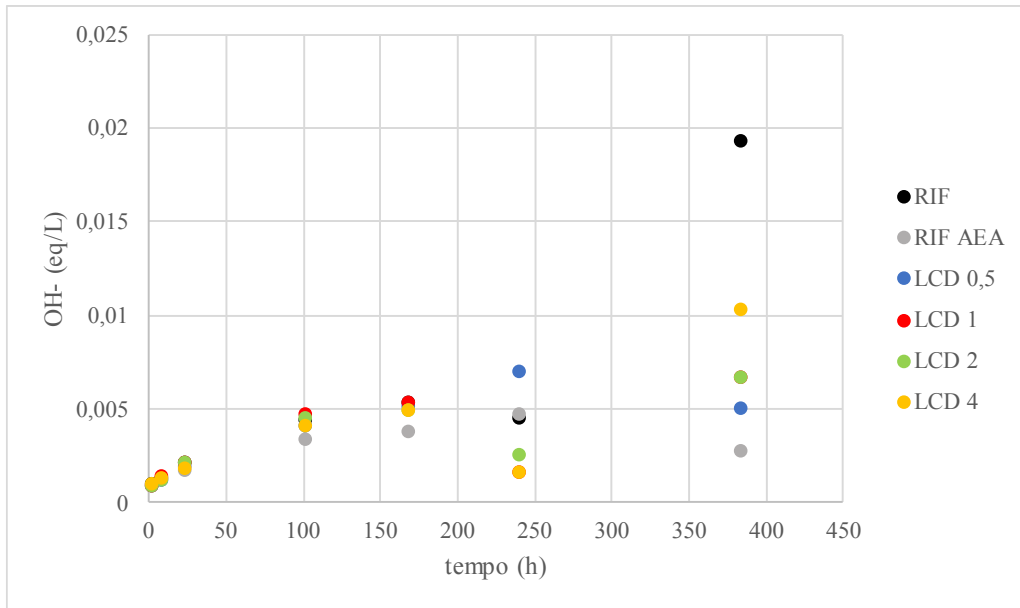


Figura n. 16 Andamento OH⁻

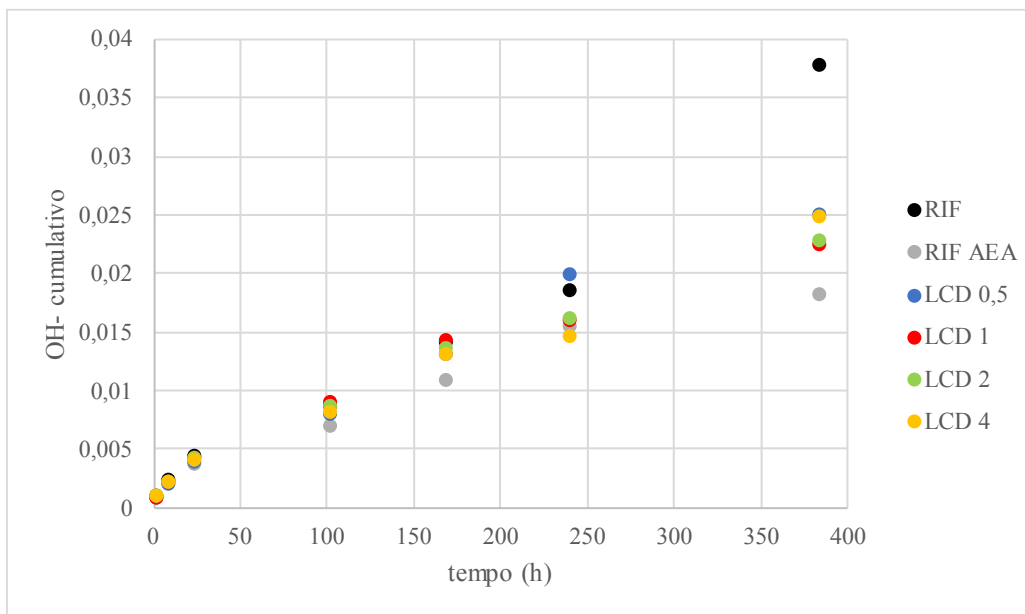


Figura n. 17 Valori cumulativi degli OH⁻

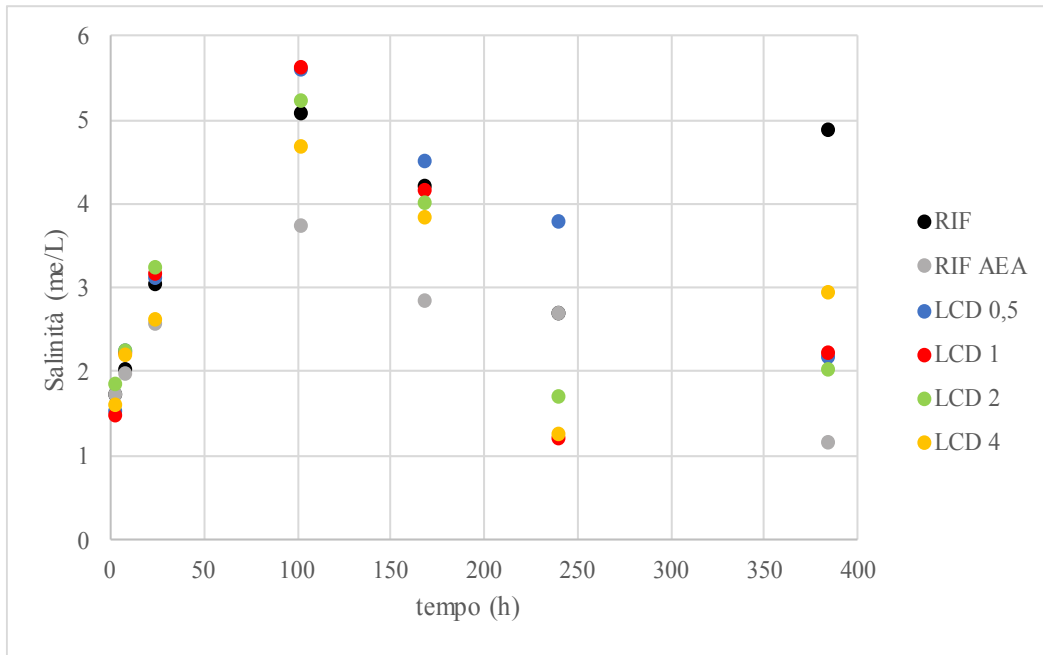


Figura n. 18 Andamento della salinità

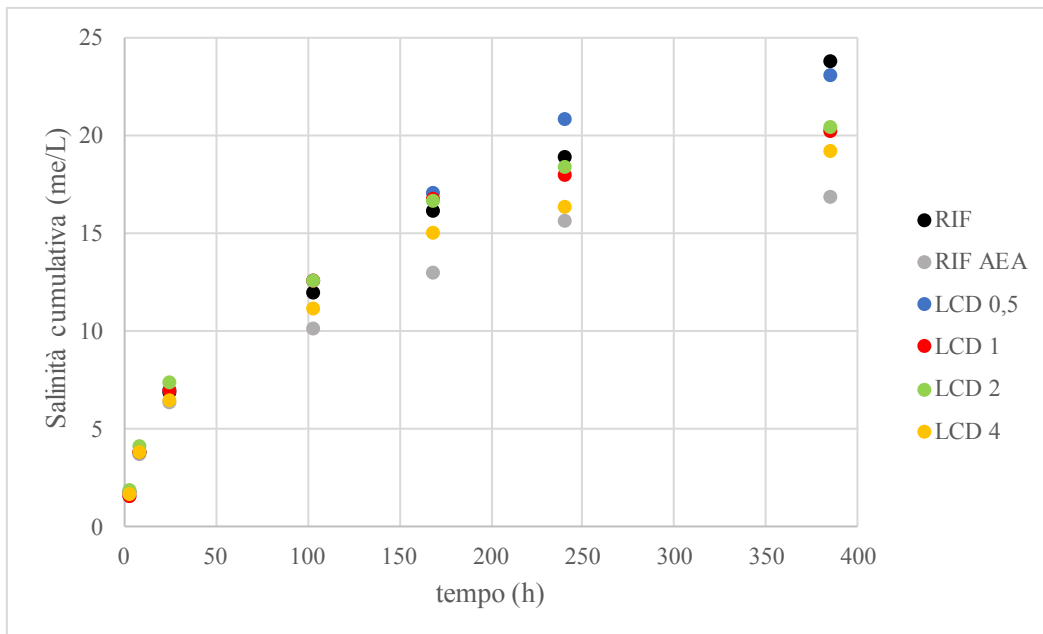


Figura n. 19 Valori cumulativi della Salinità

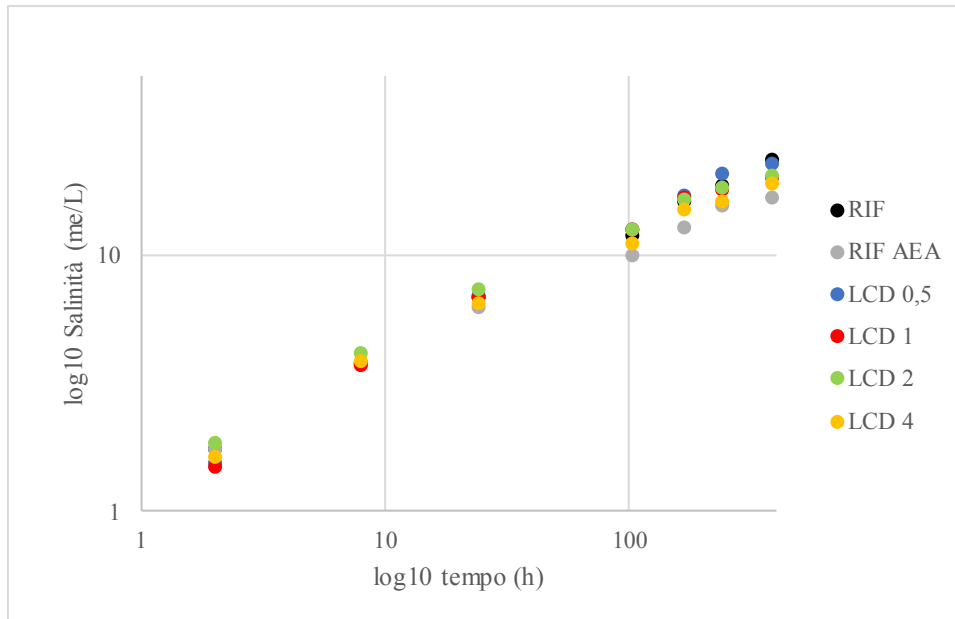


Figura n. 20 Valori della Salinità cumulativa in scala logaritmica

Dai risultati sopra riportati si può notare che c'è stato un aumento del pH nel tempo, specialmente per il provino RIF, il che implica l'ottenimento di un valore decisamente basico. Per quanto riguarda i provini RIF AEA e LCD 0,5 si è ottenuto un andamento crescente fino ad un picco a 240 ore per poi riscendere di valore.

La conducibilità ha raggiunto i valori massimi tra le 102 e le 168 ore per tutti i provini; il valore più alto è stato per l'LCD 1 con 1126 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La salinità è cresciuta al passare del tempo, raggiungendo valori massimi a 102 h e specialmente per l'RIF.

3.2.5. Analisi svolte al termine dei 16 giorni

Sono state effettuate le analisi sui campioni in un'unica sequenza analitica al termine dei 16 giorni della prova di cessione in modo da minimizzare gli errori e garantire le stesse condizioni operative.

- L'analisi ICP è stata eseguita utilizzando lo spettrofotometro della Perkin Elemer ICP-OES Optima 8300 dual view munito di autocampionatore.

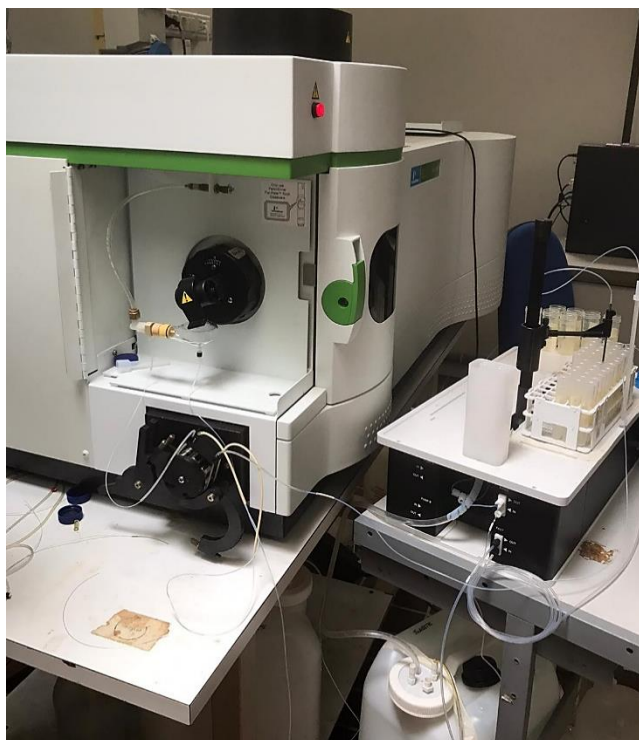


Figura n. 21 Strumento per l'ICP

3.2.6 Risultati e considerazioni per l'ICP

Dall'analisi dell'ICP si sono ricavati i seguenti valori riportati in tabelle e grafici:

RIF														
tempo	Ba	<i>cumulat.</i>	Cr	<i>cumulat.</i>	Mn	<i>cumulat.</i>	Fe	<i>cumulat.</i>	Ni	<i>cumulat.</i>	Cu	<i>cumulat.</i>	Al	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	0,035	0,035	0,04	0,04	0,011	0,011	0,812	0,812	0,029	0,029	0,035	0,035	1,094	1,094
8	0,055	0,09	0,03	0,07	0,011	0,022	0,092	0,904	-0,014	0,015	0,007	0,042	0,782	1,876
24	0,356	0,446	0,042	0,112	0,011	0,033	0,063	0,967	-0,01	0,005	0,004	0,046	1,59	3,466
102	0,125	0,571	0,077	0,189	0,012	0,045	0,079	1,046	-0,01	-0,005	0,009	0,055	2,851	6,317
168	0,135	0,706	0,067	0,256	0,011	0,056	0,064	1,11	-0,002	-0,007	0,006	0,061	2,484	8,801
240	0,047	0,753	0,037	0,293	0,011	0,067	0,065	1,175	-0,003	-0,01	0,007	0,068	1,48	10,281
384	0,097	0,85	0,082	0,375	0,01	0,077	0,059	1,234	0	-0,01	0	0,068	2,655	12,936

Tabella n. 15 Valori di Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al del RIF

RIF AEA

tempo	Ba	<i>cumulat.</i>	Cr	<i>cumulat.</i>	Mn	<i>cumulat.</i>	Fe	<i>cumulat.</i>	Ni	<i>cumulat.</i>	Cu	<i>cumulat.</i>	Al	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	0,033	0,033	0,036	0,036	0,011	0,011	0,083	0,083	-0,022	-0,022	0,009	0,009	0,483	0,483
8	0,072	0,105	0,036	0,072	0,011	0,022	0,094	0,177	-0,016	-0,038	0,004	0,013	1,689	2,172
24	0,191	0,296	0,046	0,118	0,012	0,034	0,088	0,265	-0,006	-0,044	0,011	0,024	1,358	3,53
102	0,155	0,451	0,101	0,219	0,011	0,045	0,073	0,338	-0,002	-0,046	0,019	0,043	2,589	6,119
168	0,104	0,555	0,083	0,302	0,012	0,057	0,087	0,425	-0,002	-0,048	0,009	0,052	1,726	7,845
240	0,148	0,703	0,082	0,384	0,011	0,068	0,073	0,498	-0,002	-0,05	0,005	0,057	1,806	9,651
384	0,126	0,829	0,079	0,463	0,009	0,077	0,067	0,565	-0,004	-0,054	0,007	0,064	1,149	10,8

Tabella n. 16 Valori di Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al del RIF AEA

LCD 0,5

tempo	Ba	<i>cumulat.</i>	Cr	<i>cumulat.</i>	Mn	<i>cumulat.</i>	Fe	<i>cumulat.</i>	Ni	<i>cumulat.</i>	Cu	<i>cumulat.</i>	Al	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	0,002	0,002	0,03	0,03	0,011	0,011	0,079	0,079	-0,019	-0,019	0,02	0,02	0,399	0,399
8	0,054	0,056	0,037	0,067	0,011	0,022	0,114	0,193	-0,012	-0,031	0,012	0,032	1,472	1,871
24	0,182	0,238	0,051	0,118	0,012	0,034	0,069	0,262	-0,008	-0,039	0,008	0,04	1,728	3,599
102	0,087	0,325	0,095	0,213	0,012	0,046	0,078	0,34	-0,009	-0,048	0,012	0,052	3,009	6,608
168	0,123	0,448	0,063	0,276	0,01	0,056	0,066	0,406	-0,008	-0,056	0,006	0,058	2,719	9,327
240	0,12	0,568	0,05	0,326	0,01	0,066	0,064	0,47	-0,001	-0,057	0,018	0,076	2,363	11,69
384	0,099	0,667	0,046	0,372	0,01	0,076	0,083	0,553	0	-0,057	0,01	0,086	2,066	13,756

Tabella n. 17 Valori di Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al dell'LCD 0,5

LCD 1

tempo	Ba	<i>cumulat.</i>	Cr	<i>cumulat.</i>	Mn	<i>cumulat.</i>	Fe	<i>cumulat.</i>	Ni	<i>cumulat.</i>	Cu	<i>cumulat.</i>	Al	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	0,011	0,011	0,028	0,028	0,012	0,012	0,102	0,102	-0,016	-0,016	0,006	0,006	0,411	0,411
8	0,044	0,055	0,029	0,057	0,011	0,023	0,103	0,205	-0,008	-0,024	0,013	0,019	0,993	1,404
24	0,072	0,127	0,041	0,098	0,011	0,034	0,099	0,304	-0,007	-0,031	0,007	0,026	2,365	3,769
102	0,114	0,241	0,084	0,182	0,011	0,045	0,081	0,385	-0,011	-0,042	0,011	0,037	3,014	6,783
168	0,114	0,355	0,06	0,242	0,01	0,055	0,06	0,445	-0,006	-0,048	0,007	0,044	2,571	9,354
240	0,088	0,443	0,028	0,27	0,01	0,065	0,059	0,504	-0,004	-0,052	0,004	0,048	1,312	10,666
384	0,025	0,468	0,039	0,309	0,009	0,074	0,058	0,562	0,001	-0,051	0,003	0,051	1,562	12,228

Tabella n. 18 Valori di Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al dell'LCD 1

LCD 2

tempo	Ba	<i>cumulat.</i>	Cr	<i>cumulat.</i>	Mn	<i>cumulat.</i>	Fe	<i>cumulat.</i>	Ni	<i>cumulat.</i>	Cu	<i>cumulat.</i>	Al	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	0,016	0,016	0,027	0,027	0,011	0,011	0,095	0,095	0,009	0,009	0,006	0,006	0,896	0,896
8	0,04	0,056	0,036	0,063	0,034	0,045	0,526	0,621	0,108	0,117	0,128	0,134	1,062	1,958
24	0,438	0,494	0,05	0,113	0,01	0,055	0,079	0,7	-0,013	0,104	0,006	0,14	1,496	3,454
102	0,2	0,694	0,092	0,205	0,01	0,065	0,075	0,775	-0,007	0,097	0,006	0,146	2,559	6,013
168	0,127	0,821	0,065	0,27	0,01	0,075	0,07	0,845	-0,006	0,091	0,008	0,154	2,395	8,408
240	0,092	0,913	0,047	0,317	0,009	0,084	0,057	0,902	-0,006	0,085	0,002	0,156	1,828	10,236
384	0,11	1,023	0,048	0,365	0,01	0,094	0,063	0,965	-0,006	0,079	0,003	0,159	1,861	12,097

Tabella n. 19 Valori di Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al dell'LCD 2

LCD 4

tempo	Ba	<i>cumulat.</i>	Cr	<i>cumulat.</i>	Mn	<i>cumulat.</i>	Fe	<i>cumulat.</i>	Ni	<i>cumulat.</i>	Cu	<i>cumulat.</i>	Al	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	0,027	0,027	0,028	0,028	0,021	0,021	0,355	0,355	0,006	0,006	0,025	0,025	1,274	1,274
8	0,226	0,253	0,029	0,057	0,016	0,037	0,133	0,488	-0,008	-0,002	0,005	0,03	0,845	2,119
24	0,092	0,345	0,033	0,09	0,012	0,049	0,107	0,595	-0,004	-0,006	0,01	0,04	2,824	4,943
102	0,195	0,54	0,075	0,165	0,011	0,06	0,072	0,667	-0,001	-0,007	0,007	0,047	2,078	7,021
168	0,137	0,677	0,066	0,231	0,012	0,072	0,071	0,738	-0,002	-0,009	0,009	0,056	2,021	9,042
240	0,113	0,79	0,048	0,279	0,009	0,081	0,058	0,796	-0,005	-0,014	0,002	0,058	1,49	10,532
384	0,112	0,902	0,073	0,352	0,013	0,094	0,059	0,855	-0,007	-0,021	0,004	0,062	2,027	12,559

Tabella n. 20 Valori di Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al dell’LCD 4

RIF

tempo	Si	<i>cumulat.</i>	K	<i>cumulat.</i>	Na	<i>cumulat.</i>	Ca	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	2,298	2,298	13,624	13,624	6,043	6,043	14,927	14,927
8	2,893	5,191	14,044	27,668	5,129	11,172	15,862	30,789
24	5,508	10,699	21,456	49,124	8,801	19,973	54,36	85,149
102	7,714	18,413	56,79	105,914	18,274	38,247	45,089	130,238
168	8,863	27,276	60,174	166,088	15,461	53,708	26,645	156,883
240	6,449	33,725	31,676	197,764	8,218	61,926	2,615	159,498
384	11,045	44,77	74,136	271,9	20,595	82,521	11,719	171,217

Tabella n. 21 Valori di Si, K, Na, Ca del RIF

RIF AEA

tempo	Si	<i>cumulat.</i>	K	<i>cumulat.</i>	Na	<i>cumulat.</i>	Ca	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	1,647	1,647	9,284	9,284	4,394	4,394	4,94	4,94
8	3,72	5,367	8,881	18,165	4,194	8,588	30,013	34,953
24	5,471	10,838	10,977	29,142	5,299	13,887	60,519	95,472
102	8,298	19,136	23,509	52,651	10,308	24,195	29,341	124,813
168	7,709	26,845	18,384	71,035	7,016	31,211	12,496	137,309
240	8,839	35,684	17,139	88,174	7,083	38,294	35,004	172,313
384	9,074	44,758	19,327	107,501	7,379	45,673	24,674	196,987

Tabella n. 22 Valori di Si, K, Na, Ca del RIF AEA

LCD 0,5

tempo	Si	<i>cumulat.</i>	K	<i>cumulat.</i>	Na	<i>cumulat.</i>	Ca	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	1,755	1,755	18,881	18,881	7,727	7,727	-0,118	-0,118
8	3,965	5,72	20,986	39,867	8,126	15,853	30,422	30,304
24	5,834	11,554	27,025	66,892	10,785	26,638	61,173	91,477
102	8,995	20,549	77,866	144,758	23,215	49,853	45,654	137,131
168	9,787	30,336	71,761	216,519	18,705	68,558	27,51	164,641
240	9,739	40,075	56,771	273,29	15,544	84,102	36,568	201,209
384	12,983	53,058	65,407	338,697	18,932	103,034	28,702	229,911

Tabella n. 23 Valori di Si, K, Na, Ca dell'LCD 0,5

LCD 1

tempo	Si	<i>cumulat.</i>	K	<i>cumulat.</i>	Na	<i>cumulat.</i>	Ca	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	1,097	1,097	15,409	15,409	6,934	6,934	18,454	18,454
8	3,033	4,13	18,598	34,007	7,24	14,174	32,168	50,622
24	5,464	9,594	25,065	59,072	9,238	23,412	29,442	80,064
102	8,727	18,321	67,453	126,525	20,648	44,06	46,738	126,802
168	9,742	28,063	61,806	188,331	16,027	60,087	31,168	157,97
240	5,843	33,906	27,977	216,308	7,994	68,081	26,199	184,169
384	8,823	42,729	44,636	260,944	11,974	80,055	-1,492	182,677

Tabella n. 24 Valori di Si, K, Na, Ca dell'LCD 1

LCD 2

tempo	Si	<i>cumulat.</i>	K	<i>cumulat.</i>	Na	<i>cumulat.</i>	Ca	<i>cumulat.</i>
(h)	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
2	1,692	1,692	15,156	15,156	6,896	6,896	25,605	25,605
8	3,99	5,682	16,638	31,794	6,258	13,154	8,087	33,692
24	5,686	11,368	22,573	54,367	9,143	22,297	52,416	86,108
102	8,59	19,958	59,883	114,25	19,126	41,423	54,378	140,486
168	9,634	29,592	54,292	168,542	14,921	56,344	49,094	189,58
240	8,427	38,019	38,323	206,865	10,862	67,206	35,35	224,93
384	8,613	46,632	46,261	253,126	13,345	80,551	35,149	260,079

Tabella n. 25 Valori di Si, K, Na, Ca dell'LCD 2

LCD 4

tempo (h)	Si (mg/L)	<i>cumulat.</i>	K (mg/L)	<i>cumulat.</i>	Na (mg/L)	<i>cumulat.</i>	Ca (mg/L)	<i>cumulat.</i>
2	1,994	1,994	13,327	13,327	6,583	6,583	24,702	24,702
8	3,604	5,598	14,193	27,52	6,198	12,781	61,433	86,135
24	5,25	10,848	15,169	42,689	6,521	19,302	41,314	127,449
102	7,685	18,533	43,526	86,215	14,446	33,748	53,993	181,442
168	8,963	27,496	45,825	132,04	12,496	46,244	59,65	241,092
240	7,624	35,12	30,375	162,415	8,701	54,945	33,627	274,719
384	10,608	45,728	52,854	215,269	14,148	69,093	44,592	319,311

Tabella n. 26 Valori di Si, K, Na, Ca dell’LCD 4

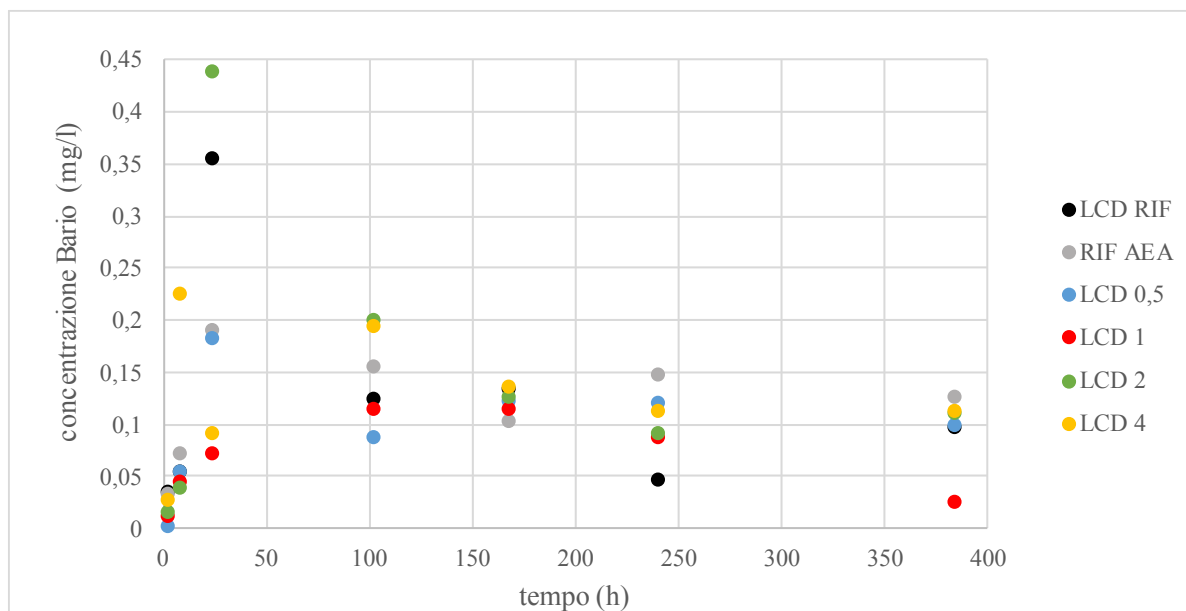


Figura n. 22 Concentrazione del Bario nel tempo

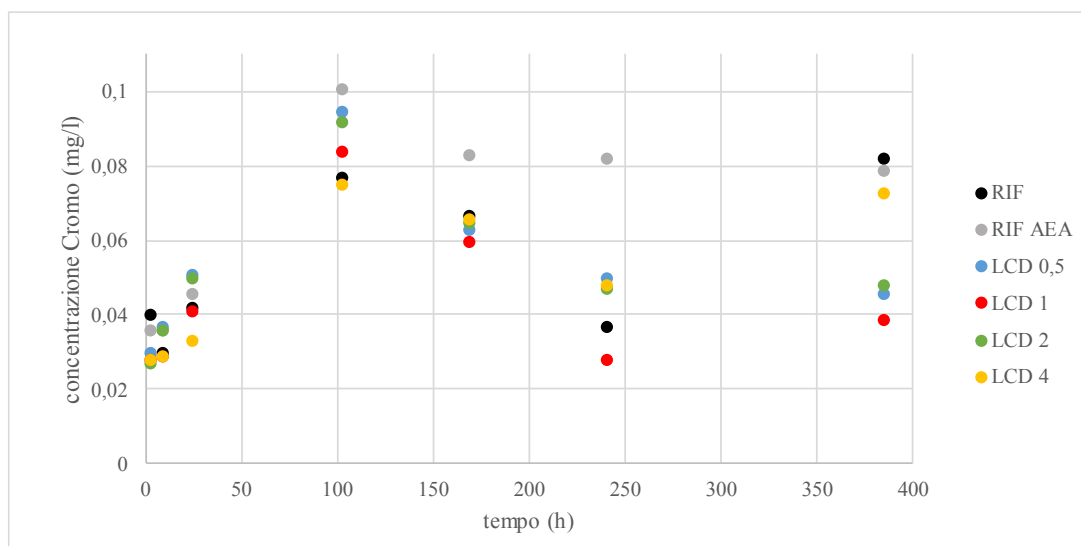


Figura n. 23 Concentrazione del Cromo nel tempo

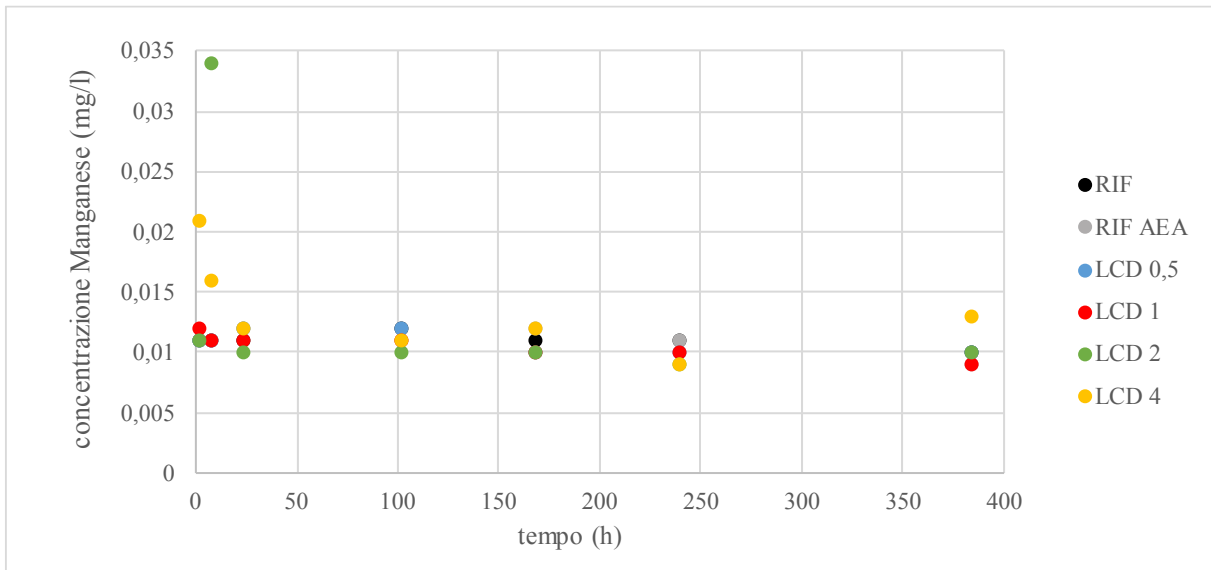


Figura n. 24 Concentrazione del Manganese nel tempo

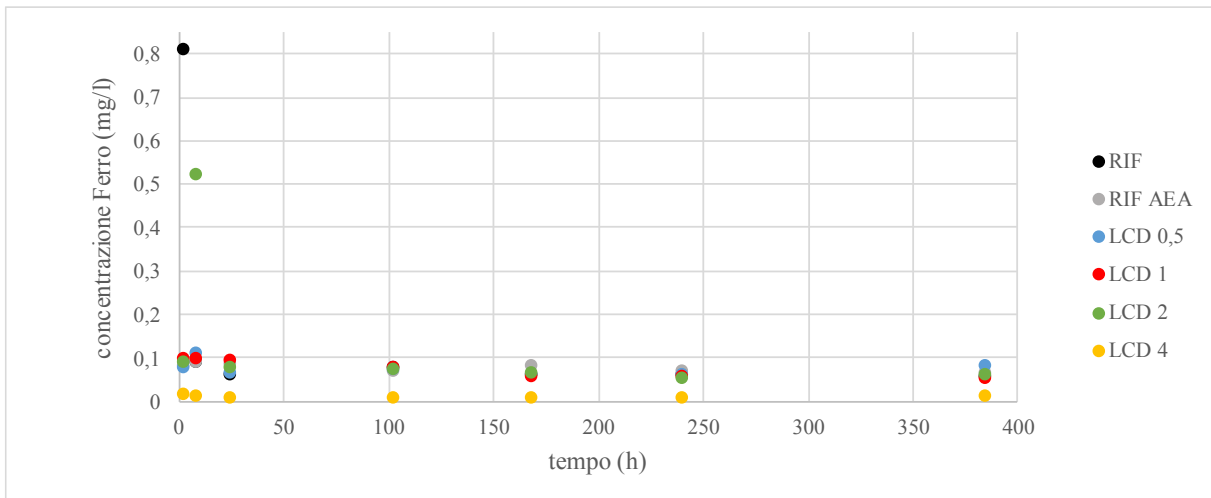


Figura n. 25 Concentrazione del Ferro nel tempo

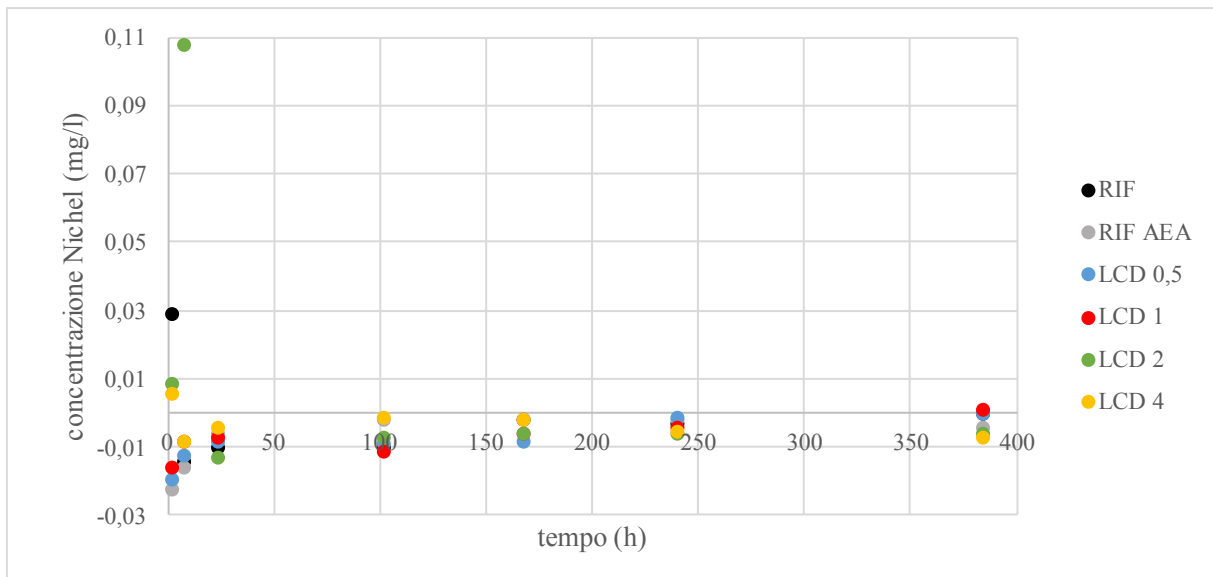


Figura n. 26 Concentrazione del Nichel nel tempo

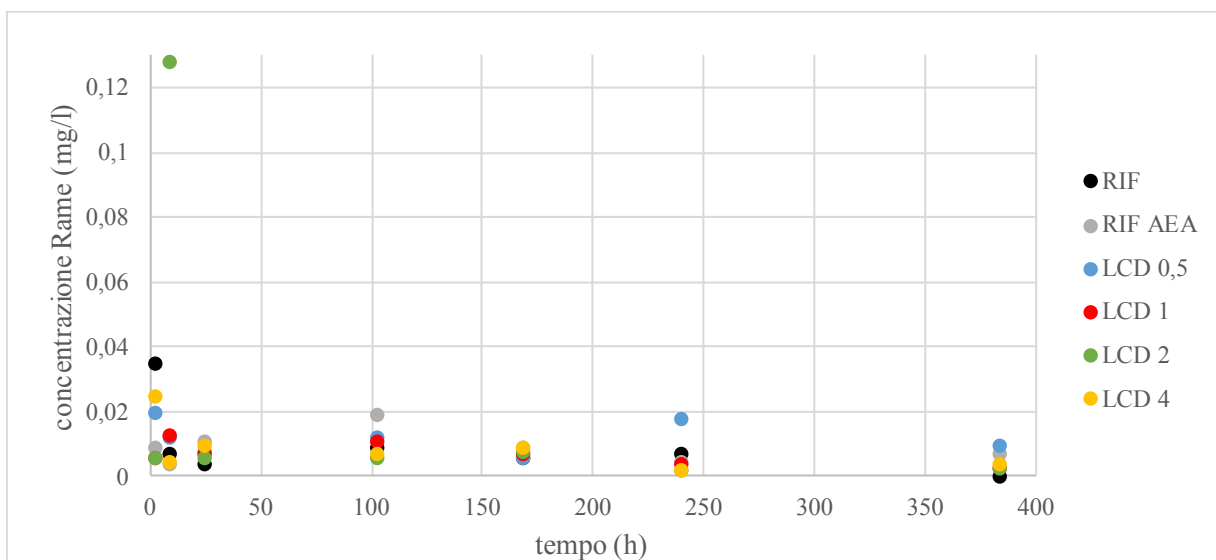


Figura n. 27 Concentrazione del Rame nel tempo

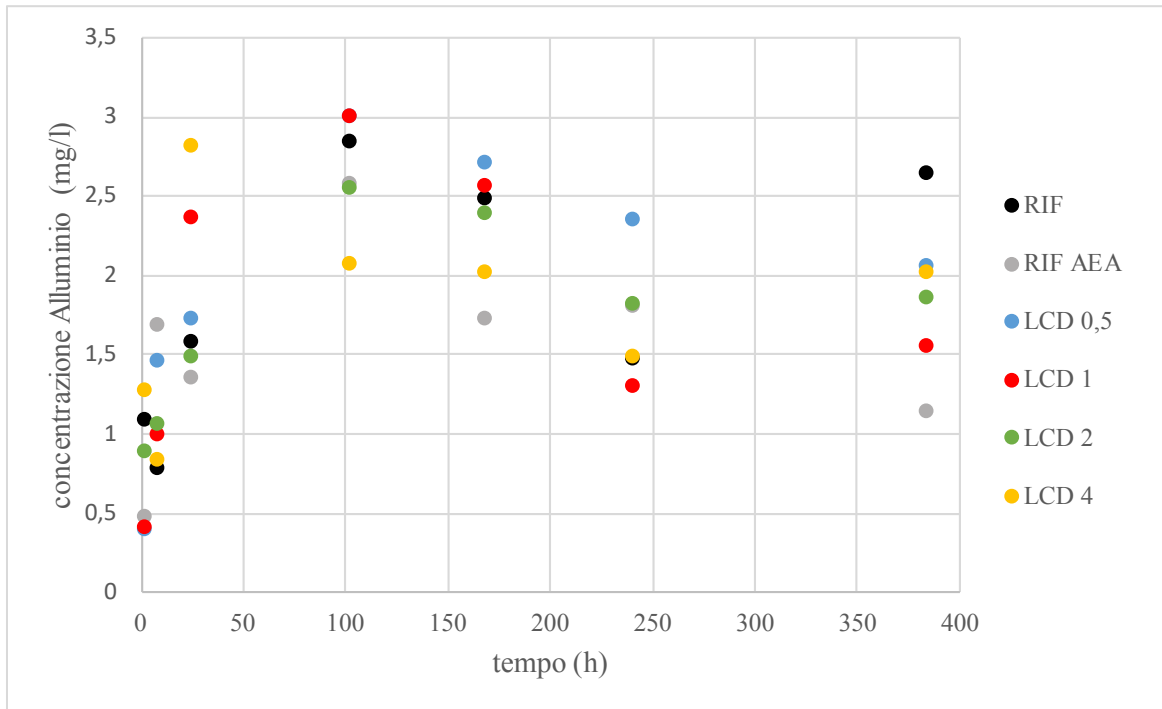


Figura n. 28 Concentrazione dell'Alluminio nel tempo

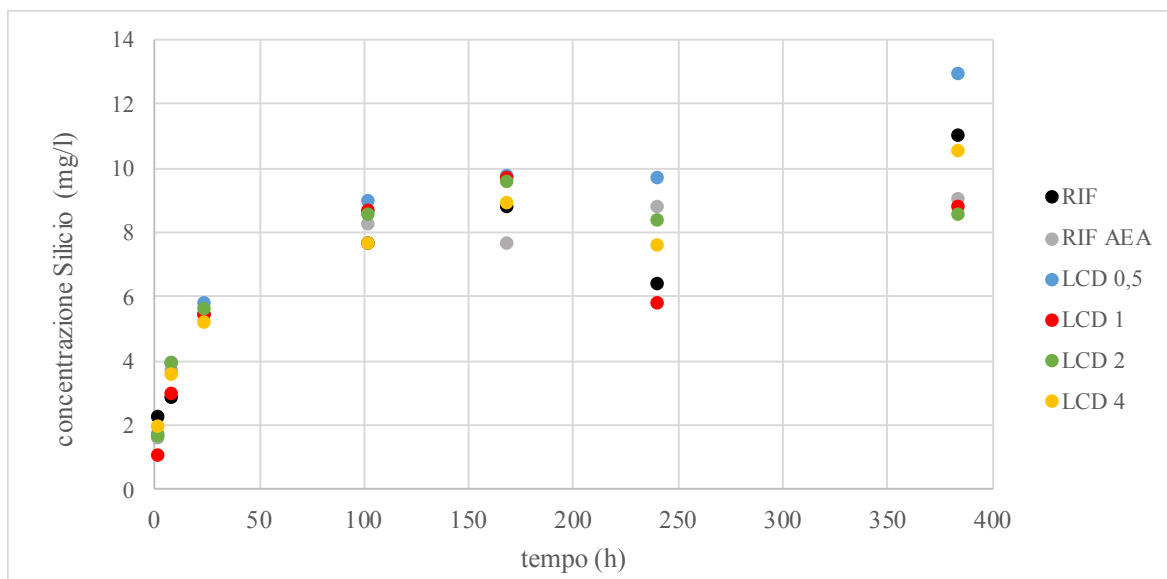


Figura n. 29 Concentrazione del Silicio nel tempo

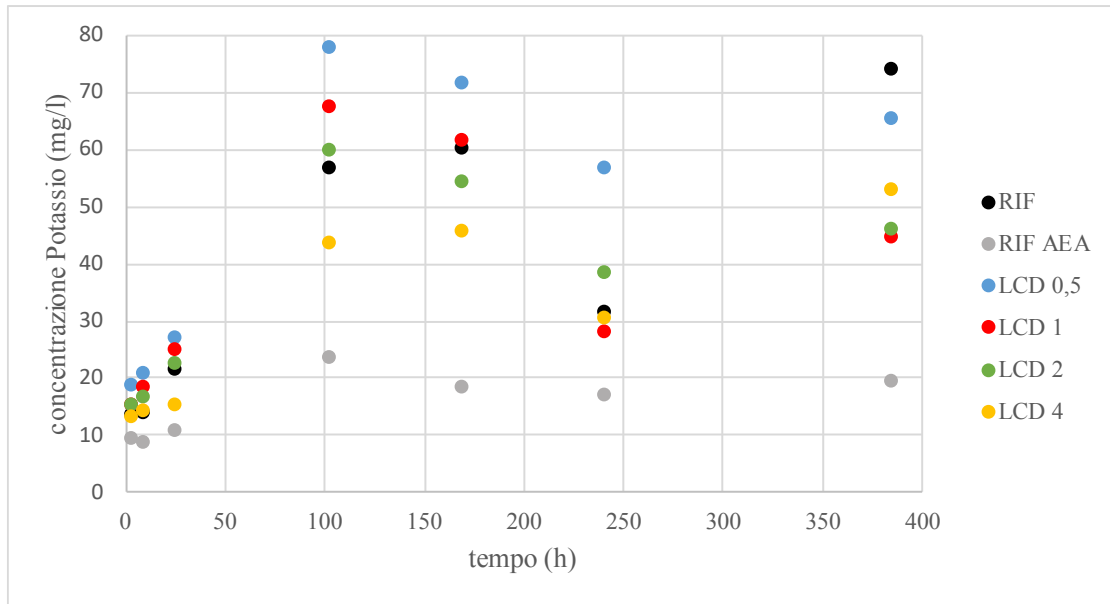


Figura n. 30 Concentrazione del Potassio nel tempo

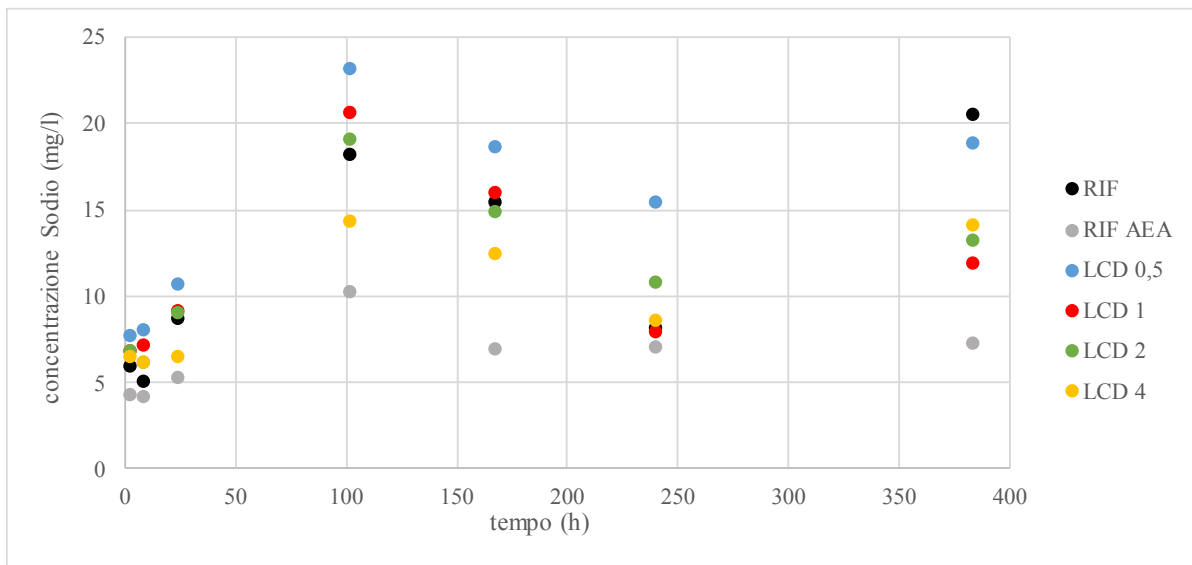


Figura n. 31 Concentrazione del Sodio nel tempo

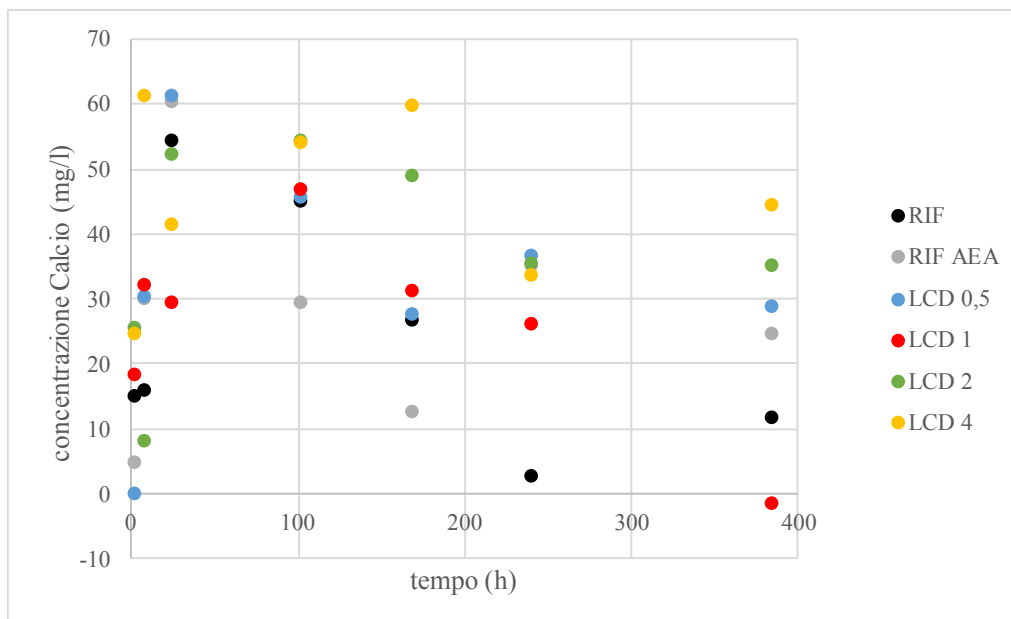


Figura n. 32 Concentrazione del Calcio nel tempo

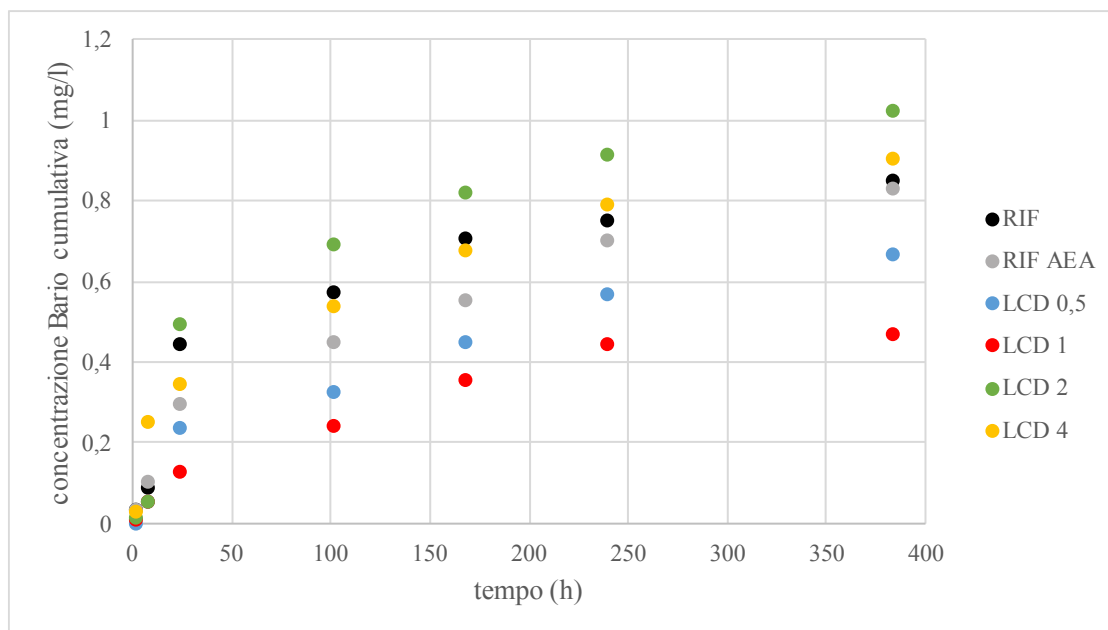


Figura n. 33 Concentrazione cumulativa del Bario

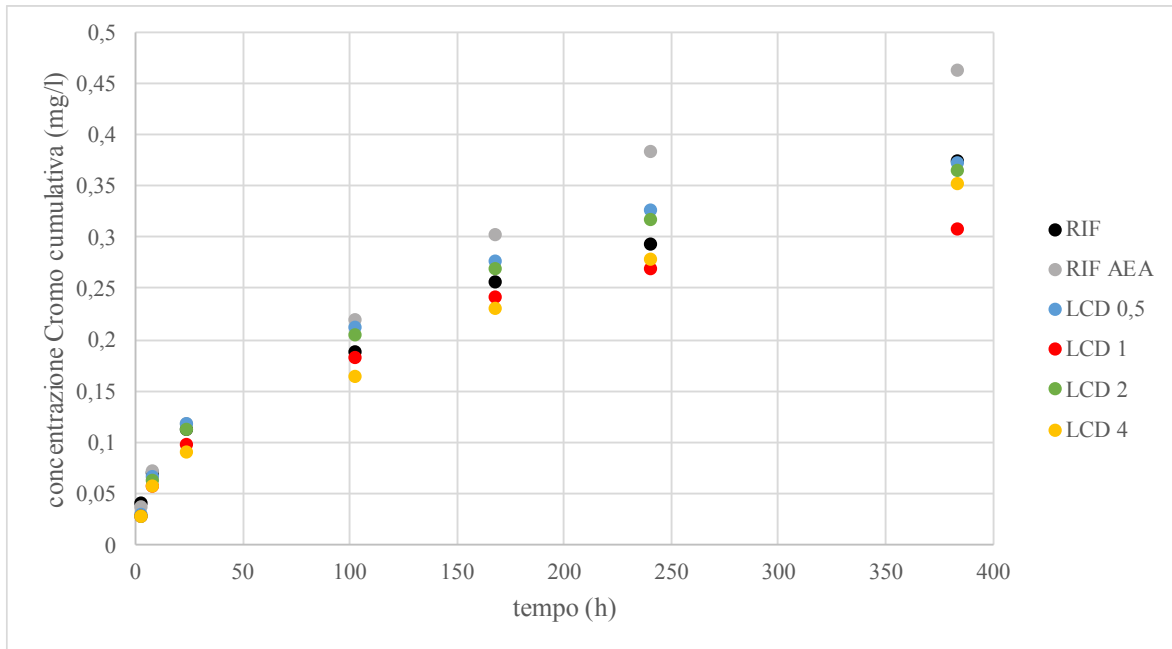


Figura n. 34 Concentrazione cumulativa del Cromo

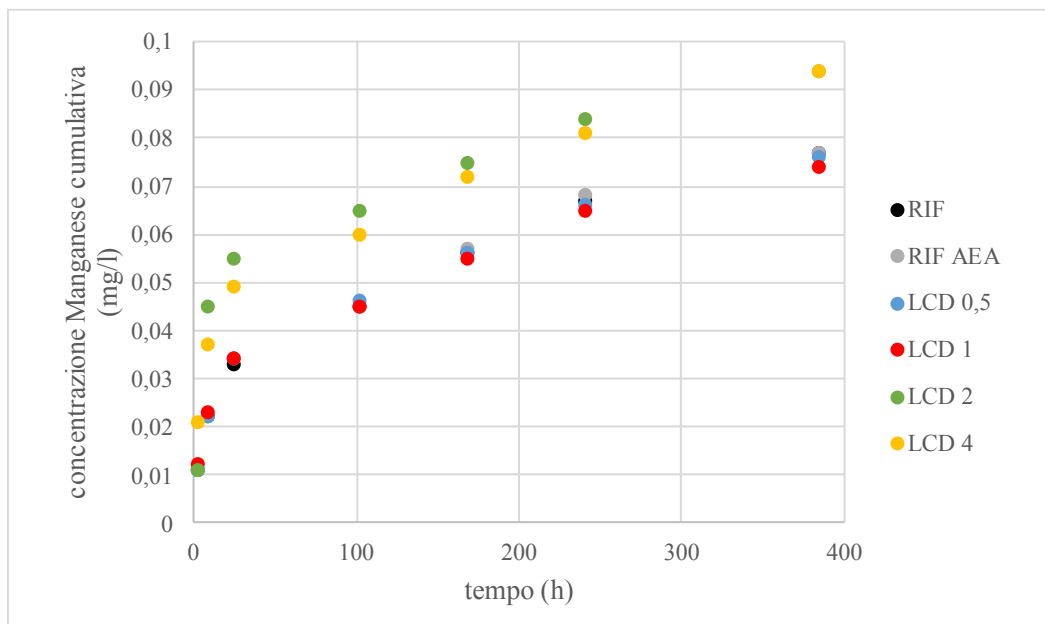


Figura n. 35 Concentrazione cumulativa del Manganese

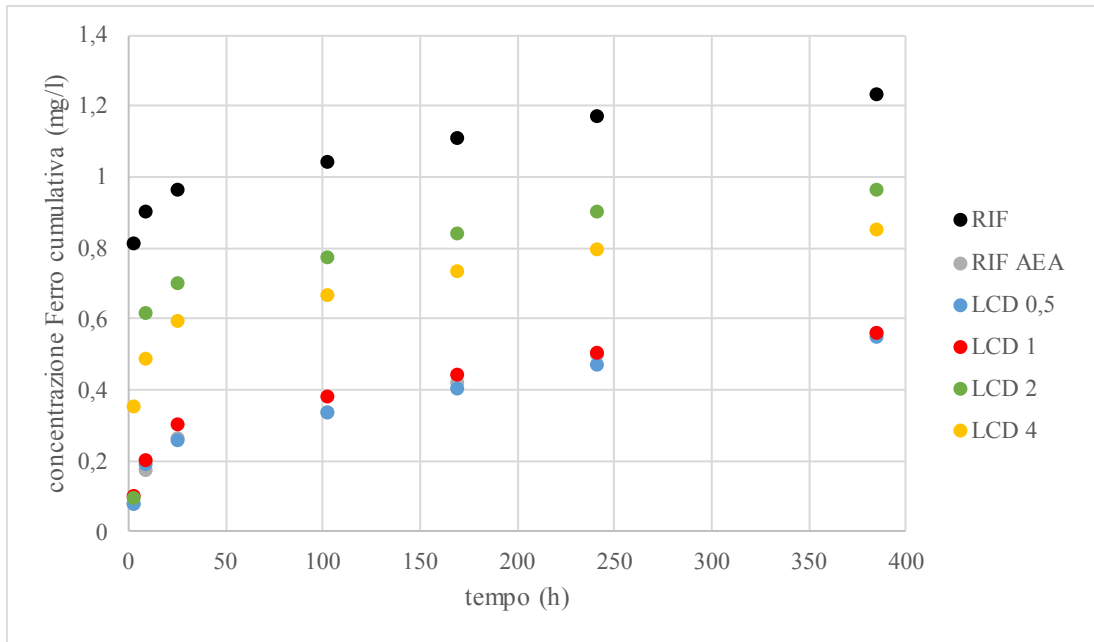


Figura n. 36 Concentrazione cumulativa del Ferro

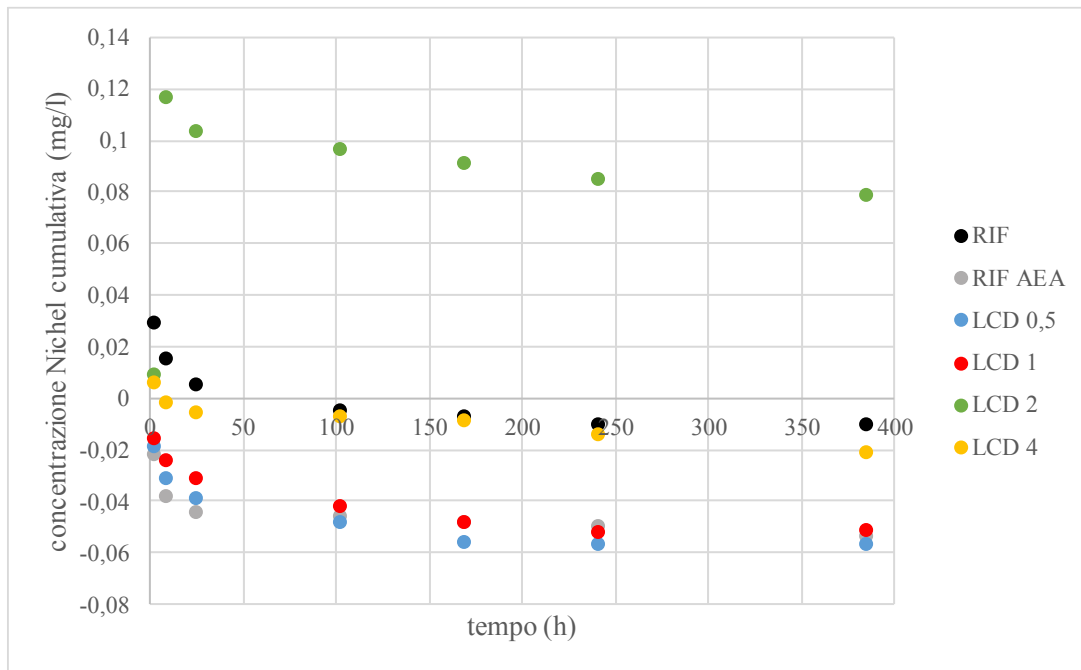


Figura n. 37 Concentrazione cumulativa del Nichel

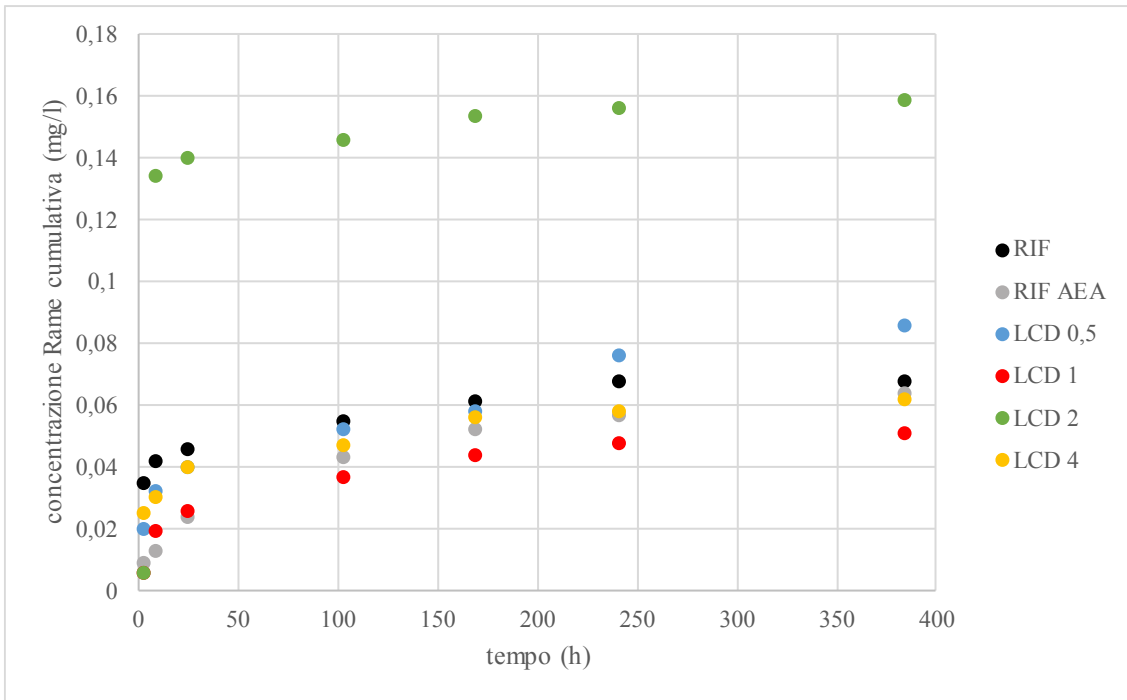


Figura n. 38 Concentrazione cumulativa del Rame

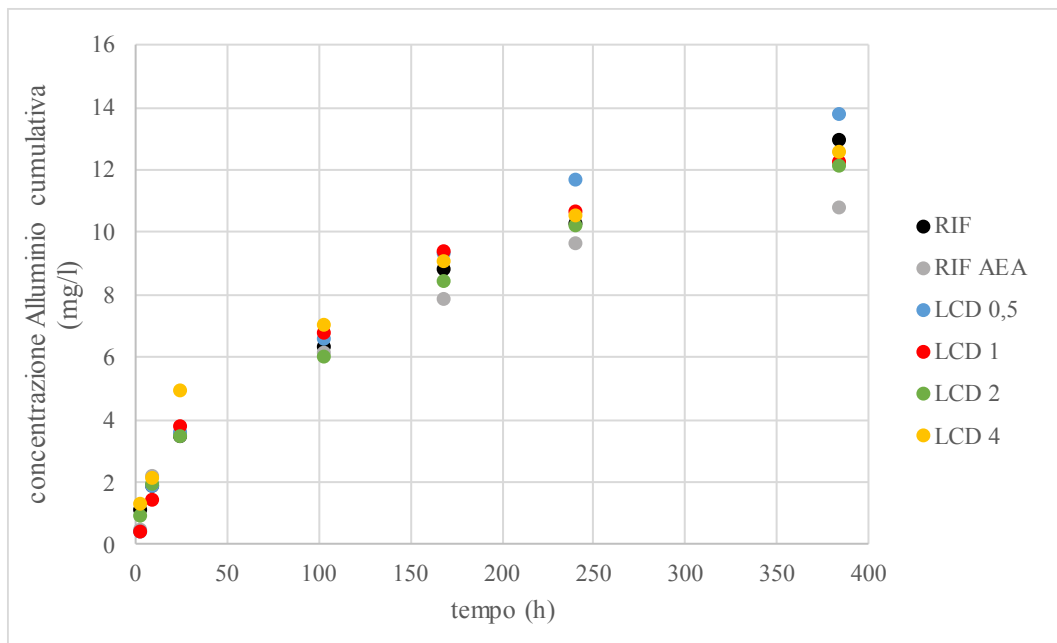


Figura n. 39 Concentrazione cumulativa dell'Alluminio

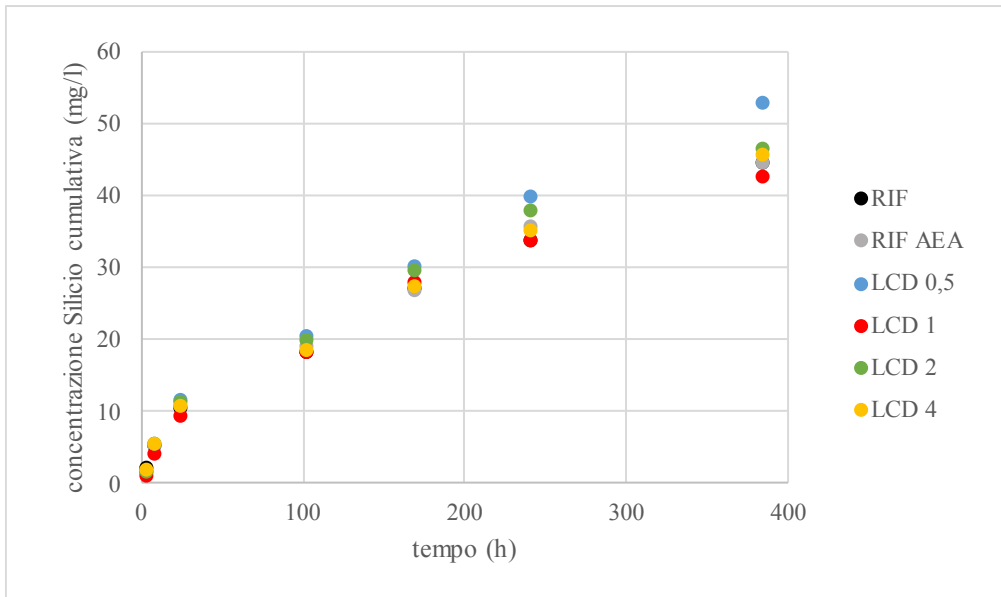


Figura n. 40 Concentrazione cumulativa del Silicio

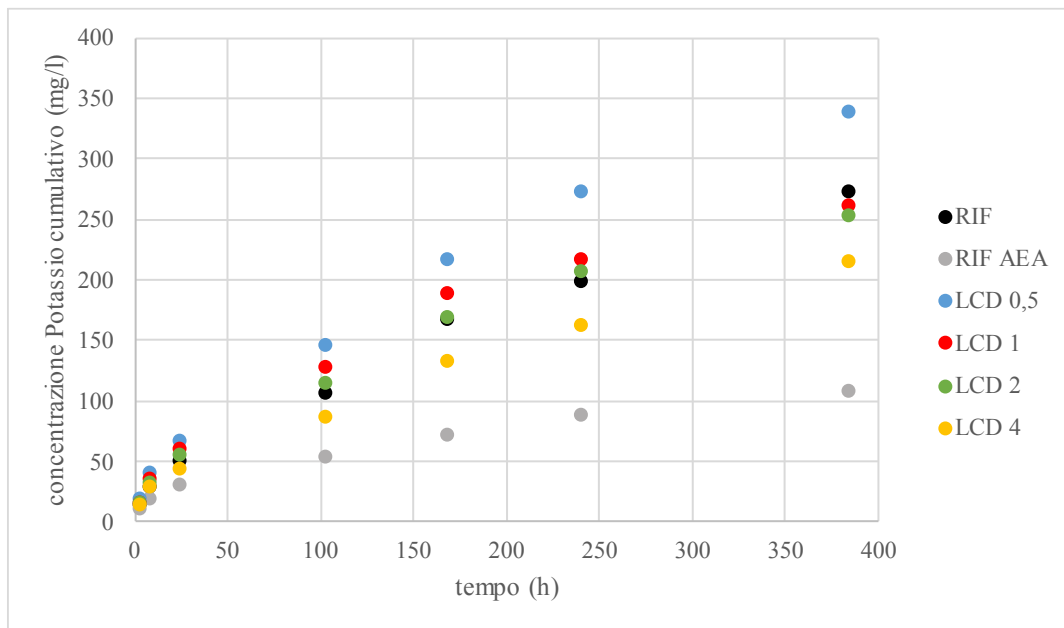


Figura n. 41 Concentrazione cumulativa del Potassio

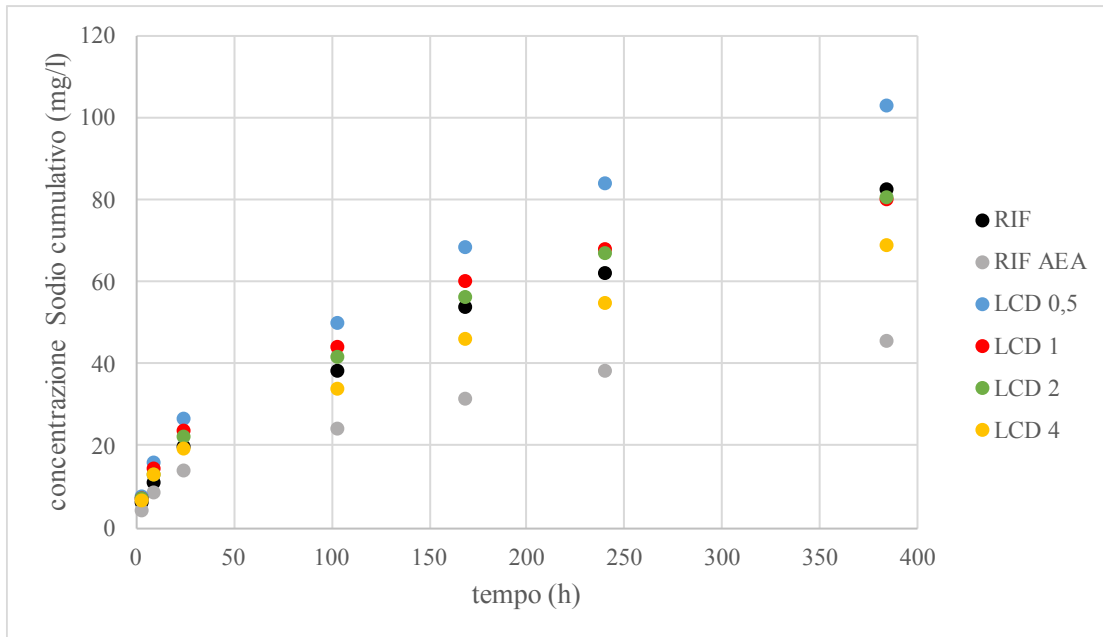


Figura n. 42 Concentrazione cumulativa del Sodio

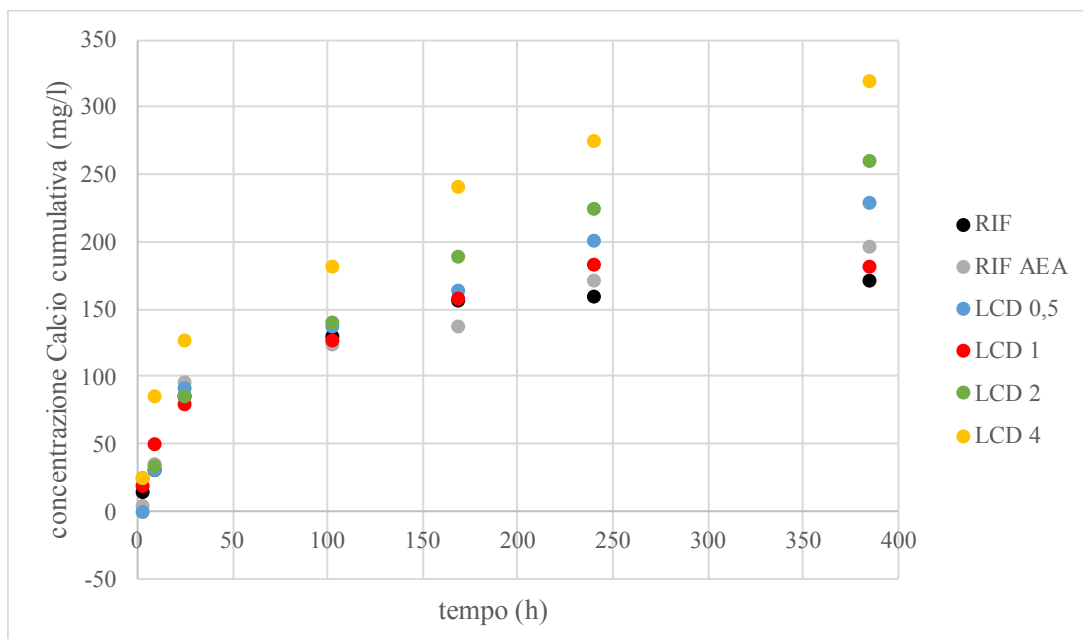


Figura n. 43 Concentrazione cumulativa del Calcio

Dai grafici e dalle tabelle riportate si possono fare varie considerazioni:

- Tra tutti i metalli l'Alluminio è quello che è stato rilasciato nelle maggiori quantità, in particolare per l'LCD 0,5 con un valore cumulativo pari a 13,756 mg/L.
- A seguire ci sono Ferro e Bario che dopo l'Alluminio sono gli elementi più rilasciati in acqua ma comunque con valori molto bassi.

- Per quanto riguarda il Manganese, il Rame e il Nichel si sono riscontrate quantità veramente esigue; il Nichel spesso ha riportato valori negativi quindi sotto il limite di rilevabilità.
- Altri due elementi chimici che hanno raggiunto quantità considerevoli sono Calcio e Potassio; per il Calcio il maggiore è stato l’LCD 4 con un valore cumulativo finale di 44,6 mg/L, mentre per il Potassio l’LCD 0,5 il valore cumulativo finale è 65,4 mg/L.
- Il Sodio e il Silicio invece sono state riscontrate quantità basse, però tra i due il minore è il Silicio.

4. CONCLUSIONI

In questa tesi sono stati sviluppati due aspetti diversi, ma strettamente correlati, dell'economia circolare.

Nella prima parte è stata descritta la problematica riguardante il recupero e la valorizzazione delle batterie a ioni di litio, o meglio, delle sue componenti, poiché a fine vita diventerà esso stesso un rifiuto RAEE. Le macchine elettriche sono il futuro dei veicoli, pertanto riuscire a trovare i giusti processi per il recupero dei materiali renderebbe questa tecnologia meno impattante e rispetterebbe i principi dell'economia circolare.

Lo stesso principio è stato applicato per la parte sperimentale della tesi. L'LCD, anch'esso rifiuto RAEE, può trovare una seconda vita nel campo dell'edilizia, sostituendolo all'additivo areante o fluidificante. Tuttavia, deve essere garantito la produzione di un materiale che sia compatibile ambientalmente quindi in questa sperimentazione è stata approfondita la parte riguardante il rilascio di sostanze dai provini tramite il test di leaching.

In generale, si è visto un aumento del pH e della salinità al passare del tempo, risultato che ci si aspettava data la maturazione dei provini.

Anche la conducibilità ha raggiunto valori abbastanza alti, specialmente a metà della sperimentazione, per poi stabilizzarsi a valori più bassi. Il che ci indica una promettente resistenza dei materiali agli agenti atmosferici.

Analizzando il rilascio di metalli nell'eluato lisciviante si è notato come l'alluminio è stato quello con valori di rilascio più elevati. Il campione con maggior rilascio cumulativo finale (LCD 0,5) ha un valore paragonabile a quello del campione di riferimento senza areante (RIF), e pari a 13,8 e 12,9 mg/L rispettivamente. Ferro e Bario hanno avuto un basso rilascio, le minori concentrazioni sono state registrate in Nichel, Manganese e Rame che nella maggior parte dei casi non arrivano neanche a 0,1 mg/L.

Per quanto riguarda Calcio e Potassio, rilasciati in quantità considerevoli, si sono misurati valori superiori al riferimento per il primo ma inferiori per il secondo, mentre per Sodio e Silicio le quantità sono poco rilevanti e in genere pari o inferiori al riferimento.

Detto ciò, si può arrivare alla conclusione che i provini confezionati con scarto di LCD come aerante non rilasciano quantità potenzialmente dannose di sostanze impattanti nell'ambiente e non compromettono la durabilità del materiale. Per questo possono essere utilizzati in sostituzione di additivi tradizionali.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] sito: www.enea.it
- [2] Hannan, M. A., Hoque, M. M., Hussain, A., Yusof, Y., & Ker, P. J. (2018). State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations. *Ieee Access*, 6, 19362-19378.
- [3] Akinlabi, A. H., & Solyali, D. (2020). Configuration, design, and optimization of air-cooled battery thermal management system for electric vehicles: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 125, 109815.
- [4] Logan, E. R., Gering, K. L., Ma, X., & Dahn, J. (2019). Electrolyte Development for High-Performance Li-Ion Cells: Additives, Solvents, and Agreement with a Generalized Molecular Model. *Electrochemical Society Interface*, 28(2), 49.
- [5] Lee, J., & Chung, E. (2020). Lithium recovery by solvent extraction from simulated shale gas produced water–Impact of organic compounds. *Applied Geochemistry*, 104571.
- [6] Zhao, X., Feng, M., Jiao, Y., Zhang, Y., Wang, Y., & Sha, Z. (2020). Lithium extraction from brine in an ionic selective desalination battery. *Desalination*, 481, 114360.
- [7] Baspineiro, C. F., Franco, J., & Flexer, V. (2020). Potential water recovery during lithium mining from high salinity brines. *Science of The Total Environment*, 720, 137523.
- [8] Mancini, M. R., & Frangini, S. (2015). Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo. *Report RdS/2014/184. Settembre*.
- [9] Winslow, K. M., Laux, S. J., & Townsend, T. G. (2018). A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 263-277.
- [10] Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 1504-1521.
- [11] Assefi, M., Maroufi, S., Yamauchi, Y., & Sahajwalla, V. (2020). Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 24, 26-31.
- [12] Zhong, X., Liu, W., Han, J., Jiao, F., Qin, W., & Liu, T. (2020). Pretreatment for the recovery of spent lithium ion batteries: Theoretical and practical aspects. *Journal of Cleaner Production*, 121439.
- [13] Shi, H., Zhang, Y., Dong, P., Huang, X., He, J., Duan, J. & Zhang, Y. (2020). A facile strategy for recovering spent LiFePO₄ and LiMn₂O₄ cathode materials to produce high performance LiMnxFe_{1-x}PO₄/C cathode materials. *Ceramics International*.

- [14] Sa, Q.; Gratz, E.; He, M.; Lu, W.; Apelian, D.; Wang, Y. Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium ion battery recovery stream. *J. Power Sources* 2015, 282, 140–145.
- [15] Yao, L.; Yao, H.; Xi, G.; Feng, Y. Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using L-malic acid. *RSC Adv.* 2016, 6 (22), 17947–17954.
- [16] Zou, H.; Gratz, E.; Apelian, D.; Wang, Y. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chem.* 2013, 15 (5), 1183–1191.
- [17] Yao, L.; Xi, Y.; Xi, G.; Feng, Y. Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol–gel–hydrothermal route using spent Li-ion battery. *J. Alloys Compd.* 2016, 680, 73–79.
- [18] “Additivi sostenibili per materiali da costruzione: aeranti, superfluidificanti e polimeri superassorbenti per matrici cementizie ricavati da rifiuti speciali” di Riccardo Petrini.
- [19] A Amato, F Beolchini, I Birloaga, I De Michelis, V Innocenzi, F Vegliò. A Successful Case Study of Critical and Rare Earth Elements Recovery from Secondary Resources: The HydroWEEE Technology. *Critical and Rare Earth Elements: Recovery from Secondary Resources*, 275.
- [20] A. Becci, A. Amato, JM. Rodríguez Maroto, F. Beolchini. Prediction Model for Cu Chemical Leaching from Printed Circuit Boards. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58 (45), 20585-20591.
- [21] A. Amato, A. Becci, F. Beolchini. “Sustainable recovery of Cu, Fe and Zn from end-of-life printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling* 158, 104792.
- [22] A. Amato, F. Beolchini. End-of-life CIGS photovoltaic panel: A source of secondary indium and gallium. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*.
- [23] L. Rocchetti, A. Amato, F. Beolchini. Recovery of indium from liquid crystal displays. *Journal of Cleaner Production* 116, 299-305.
- [24] A. Amato, F. Beolchini. End of life liquid crystal displays recycling: A patent review. *Journal of environmental management* 225, 1-9.
- [25] L. Rocchetti, A. Amato, V. Fonti, F. Vegliò, F. Beolchini. Innovative Method to Extract Indium from LCD Panels. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS* 43.
- [26] A. Amato, F. Beolchini. Spent liquid crystal display panel processing by hydrometallurgical methods. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*, 161-173.
- [27] ML. Ruello, A. Amato, F. Beolchini, S. Monosi. Valorizing end-of-life LCD scraps after indium recovery. *Physica status solidi (c)* 13 (10-12), 1011-1016.
- [28] A. Amato, A. Becci, P. Mariani, F. Carducci, ML. Ruello, S. Monosi, C. Giosuè et al. End-of-Life Liquid Crystal Display Recovery: Toward a Zero-Waste Approach. *Applied Sciences* 9 (15), 2985 -32019.

[29] A Amato, L Rocchetti, V Fonti, TA Atia, P Altimari, E Moscardini, L Toro et al. Recovery of critical metals from LCDs and Li-ion batteries. 2016 Electronics Goes Green 2016+(EGG), 1-5.

[30] F Beolchini, A Amato, P Mariani, F Carducci, ML Ruello, S Monosi. Valorizzazione di schermi LCD a fine vita. IT Patent 102,018,000,008,207.

Ringraziamenti

Sono stati tre anni intensi, duri, emozionanti e stressanti al tempo stesso. Ad oggi, guardando indietro, posso dire di essere soddisfatta di ogni singolo giorno.

Devo ringraziare l'Università Politecnica delle Marche, o meglio ogni professore che ho incontrato, per avermi messa alla prova e costretto a superare ogni difficoltà, siete stati in grado di formarmi e di farmi credere in me stessa. Nello specifico ringrazio le professoresse Chiara Giosuè e Maria Letizia Ruello che mi hanno supportata e sono state in grado di farmi appassionare delle tematiche sopra descritte e non solo. Grazie anche al correlatore Pierluigi Stipa.

Vorrei ringraziare tutti coloro che, in un modo o nell'altro, mi sono stati accanto in questa esperienza:

A Vale, la mia collega di fiducia, senza la nostra stretta collaborazione e soprattutto la nostra amicizia tutto sarebbe stato più difficile del previsto.

Ai miei amici del paesello che sono stati sempre pronti a farmi divertire e distogliermi dalle ansie universitarie.

Agli amici del liceo che hanno allietato questo percorso riportandomi spesso indietro tra i banchi di scuola.

A Lisa, Andrea e Lucrezia, i coinquilini migliori che potessi incontrare, con cui ho condiviso negli ultimi tre anni paure e gioie, risate e lacrime e sono stati un punto di riferimento.

Alle mie amiche Marianna, Angela, Fabiola, Sara e Diletta che hanno sempre trovato tempo per ascoltare le mie ansie e farmi star meglio.

A Bruno che mi è stato accanto ogni giorno e che è stato in grado, con il suo amore e la sua simpatia, di rendere tutto più bello.

A te, Azz, che hai creduto in me fin dal primo momento, quando ancora non ci credevo io, mi hai dato la forza per affrontare tutto. Semplicemente grazie perché sei rimasta fino alla fine. Una parte di me la devo a te.

A mia sorella: nonostante la lontananza, riusciva a rassicurarmi con una semplice chiacchierata e, a volte, anche a rimettermi in riga. E' stata un esempio per me.

A mia madre, da cui ho ripreso la forza di volontà e lo spirito di sacrificio, senza i suoi insegnamenti e il suo supporto tutto questo non sarebbe stato possibile; ti dedico tutto.