



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea Magistrale in

RISCHIO AMBIENTALE E PROTEZIONE CIVILE

Sviluppo di processi innovativi e ambientalmente sostenibili per il recupero dei

metalli strategici dalle batterie al litio

Development of innovative and environmentally sustainable processes for

Strategic Metal recovery from lithium batteries

Tesi di Laurea Magistrale di:

Giovanni Tornati

Relatore:

Prof.ssa Alessia Amato

Correlatori:

Dott. Matteo D'Arcangelo

Dott. Alessandro Becci

Sessione Autunnale

Anno Accademico 2025/2026

*“Ce l’ho fatta. È stata dura, ma ce l’ho fatta.
Ora vi prego, non chiedetemi come.”*
– Homer Simpson

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	5
1.1 LE MINIERE URBANE (<i>URBAN MINING</i>).....	7
1.1.1 ECONOMIA CIRCOLARE	9
1.1.2 RAEE.....	11
1.1.3 <i>CRITICAL RAW MATERIALS</i>	15
1.2 BATTERIE AL LITIO	18
1.2.1 NORMATIVA BATTERIE	20
1.2.2 LE PROBLEMATICHE DELLE BATTERIE AL LITIO NELL'UE.....	23
1.2.3 TECNOLOGIE PER IL RECUPERO DELLE BATTERIE AL LITIO	26
2. SCOPO DELLA TESI	36
3. MATERIALI E METODI.....	37
3.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA <i>BLACK MASS</i>	37
3.2 IMPIANTO DI LISCIVIAZIONE CHIMICA.....	39
3.3 PIANO SPERIMENTALE	41
3.4 DETERMINAZIONI ANALITICHE	43
3.4.1 DETERMINAZIONE DEL Fe^{3+} TRAMITE SPETTROFOTOMETRIA UV/VIS.....	43
3.4.2 DETERMINAZIONE DEGLI ALTRI METALLI TRAMITE XRF	44
3.5 STUDIO DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE CON LA METODOLOGIA <i>Life Cycle Assessment</i>	45
4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	48
4.1 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DELLA <i>BLACK MASS</i>	48
4.2 RISULTATI DELLA LISCIVIAZIONE CHIMICA.....	50
4.2.1 STUDIO DEL pH	50
4.2.2 STUDIO DELLO IONE FERRICO (Fe^{3+})	52

4.2.3 STUDIO DELL'EFFICIENZA D'ESTRAZIONE DEI METALLI.....	54
4.3 ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE.....	60
5. CONCLUSIONI.....	70
6. BIBLIOGRAFIA	72
7. RINGRAZIAMENTI.....	79

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni la maggior parte degli Stati del mondo stanno cercando di costruire un'economia circolare e sostenibile. L'Unione Europea (UE) ha messo in atto il Piano Strategico *Green Deal*, varato dalla presidente Ursula von der Leyen nel 2019, composto da iniziative politiche e strategiche che hanno come obiettivo la riduzione del 50% delle emissioni europee entro il 2030 e il raggiungimento della neutralità climatica entro il 2050 (European & Deal, 2024). Il *Circular Economy Action Plan* è uno dei principali strumenti dell'UE per la transizione verso un'economia circolare efficiente dal punto di vista dello sfruttamento delle risorse, della creazione di prodotti durevoli, riparabili e riciclabili, e della diminuzione della produzione di rifiuti, rafforzando il mercato delle materie prime seconde. In questo modo si vuole garantire un futuro più sostenibile e solido alle generazioni future, su base ambientale, economica e sociale (Commissione Europea, 2020).

In Italia è stato approvato, nel 2021, il Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR) per affrontare i danni economici e sociali causati dalla pandemia, promuovendo la resilienza economica. L'anno seguente, 2022, è stato approvato il Piano per la Transizione Ecologica (PTE), in risposta al *Green Deal* europeo, con il compito di preservare la salute, la sostenibilità e l'ambiente attraverso misure sociali, ambientali, politiche ed economiche. Il suo scopo è quello di raggiungere gli obiettivi comunitari: neutralità climatica, azzeramento dell'inquinamento, adattamento ai cambiamenti climatici, transizione verso l'economia circolare e il ripristino della biodiversità e degli ecosistemi. Il PTE è soggetto a periodici aggiornamenti e le tematiche trattate sono, più precisamente: decarbonizzazione, mobilità sostenibile, miglioramento della qualità dell'aria, contrasto al consumo del suolo e al dissesto idrogeologico, miglioramento delle risorse idriche e delle relative infrastrutture, ripristino della biodiversità, tutela del mare, promozione dell'economia circolare, della bioeconomia e dell'agricoltura sostenibile (MASE, 2024).



Figura 1: Schema del Green Deal europeo (Commissione Europea, 2019).

Per poter raggiungere gli obiettivi contenuti nel *Green Deal* e nel PTE sono necessarie diverse risorse per la costruzione di infrastrutture più efficienti energeticamente e di dispositivi elettronici, quali: materiali edilizi (cemento, cartongesso, prodotti per l'isolamento termico e acustico, ecc.), materiali plastici, gomma, legno, metalli di base (ferro, alluminio, rame, piombo, ecc.), metalli preziosi (oro, argento, platino, cobalto, ecc.), terre rare (lantanio, cerio, neodimio, ecc.) (MASE, 2024).

Con l'esponentiale aumento della richiesta di queste risorse e la sempre più ridotta disponibilità nelle miniere naturali, l'UE si sta orientando verso fonti di approvvigionamento differenti. È da questa necessità che nasce il concetto di Miniera Urbana (*Urban Mining*), ovvero l'utilizzo dei rifiuti urbani per il recupero delle risorse contenute in essi.

1.1 LE MINIERE URBANE (*URBAN MINING*)

Quando tutti noi pensiamo a una miniera la prima immagine che ci viene in mente è: un'area tipicamente rurale che sta venendo scavata e perforata, e quindi distrutta, per estrarre minerali, metalli o combustibili fossili. La miniera Urbana invece concentra la sua attenzione sugli edifici, sui mezzi di trasporto e sulle apparecchiature elettroniche, batterie, presenti nelle città di tutto il mondo; infatti, tutti questi oggetti raggiunto il fine vita, concentrano al loro interno materiali recuperabili e contribuiscono a valorizzare il territorio in termini di: materia prima disponibile e opportunità di lavoro. L'obiettivo primario è il recupero dei materiali da questi rifiuti urbani per reimmetterli in altri cicli produttivi e dare loro una seconda vita, classificandoli come materie prime seconde. Questo approccio permette di diminuire lo sfruttamento delle miniere naturali e di ridurre l'impatto ambientale, inoltre, alleggerisce il carico di rifiuti destinati alla discarica (Baccini P., 2012).

Tra tali materiali troviamo quelli raccolti nella lista delle *Critical Raw Material* (che verrà discussa più nel dettaglio nel capitolo 2.3) quali ad esempio: litio, nichel, manganese, cobalto. Il primo a capire il valore delle miniere urbane fu Jane Jacobs nel 1969, nel suo libro *The Economy of Cities* prevede la futura applicazione delle città come fonte di materie prime diversificate (Jacobs Jane, 1969). Qualche decennio successivo un professore giapponese, Radolph Nanjo, mette in evidenza che la quantità di metalli accumulati nei prodotti antropogenici supera quella dei depositi minerari naturali, coniato l'espressione *Urban Mining*. Il termine fa riferimento all'estrazione mineraria naturale perché i due processi sono simili tra loro: la prima fase è la ricerca preliminare (trovare l'area adeguata), la seconda è l'esplorazione (quantificazione del materiale) e infine lo sfruttamento della risorsa. Tra i principali obiettivi dell'*urban mining* ci sono i rifiuti elettronici, per via dell'alta concentrazione di terre rare e metalli strategici (es. litio 3%, nichel 15%, rame 11%, alluminio 19%, (Fiori et al., 2024)), e i rifiuti derivanti da infrastrutture e edifici (Aldebei & Dombi, 2021).



Figura 2: rappresentazione delle miniere urbane (Holcim).

I benefici principali che si riscontrano attuando lo sfruttamento delle miniere urbane, piuttosto che delle miniere naturali, sono: la riduzione dell'estrazione di risorse non rinnovabili, la riduzione e/o l'eliminazione dei rifiuti e delle emissioni derivanti dall'estrazione mineraria tradizionale, la diminuzione degli impatti ambientali, economici e sociali. Ad esempio, la produzione di alluminio in Cina nel 2008 produceva 17 mila chilogrammi di CO₂ equivalente per tonnellata di alluminio; contro la produzione di alluminio pari a 715 kg per tonnellata (Aldebei & Dombi, 2021).

Come detto da Brunori, 2022, le città sono riserve diffuse di materie prime seconde, capaci di fornire valore economico e ambientale tramite il recupero dei materiali contenuti in edifici, infrastrutture, apparecchiature elettroniche e veicoli a fine vita. *L'urban mining*, quindi, rappresenta una strategia per transizione verso un'economia circolare, in quanto molti materiali contengono un'elevata quantità di materiali strategici. Il primo passo è quello di creare sistemi di raccolta e di tracciabilità dei prodotti derivanti da impianti capaci di massimizzare il recupero selettivo dei materiali (Brunori, 2022).

1.1.1 ECONOMIA CIRCOLARE

L'economia circolare rappresenta una sfida socio-economica che si contrappone al modello economico lineare tradizionale, basato sulla sequenza 'estrarre → produrre → consumare → scartare'. Il Piano d'azione sull'Economia Circolare, adottato dal Parlamento europeo nel febbraio 2021, costituisce il punto di partenza normativo per ridurre lo sfruttamento di nuove risorse naturali e incentivare la creazione di prodotti e processi più sostenibili (MASE, 2024). In questo quadro, l'economia circolare può essere definita come un sistema in cui materiali e prodotti non diventano mai rifiuti, ma vengono mantenuti in circolazione il più a lungo possibile attraverso processi di manutenzione, riutilizzo, rigenerazione, riciclaggio e compostaggio (Ellen Macarthur Foundation, 2023).

L'economia circolare, quindi, propone un modello produttivo e di consumo alternativo, il cui obiettivo è mantenere il valore dei prodotti, delle componenti e dei materiali all'interno del sistema economico per il maggior tempo possibile. In questo scenario, la riduzione degli scarti non dipende soltanto dal riciclo finale, ma anche da strategie a monte della catena, quali la progettazione di prodotti più durevoli, riparabili, riutilizzabili e disassemblabili, in modo da facilitare il recupero delle materie prime a fine vita. Il concetto centrale non è soltanto quello di limitare la produzione di rifiuti, ma di trasformare il rifiuto in risorsa, reinserendolo nei cicli industriali come materia prima seconda (European Environment Agency, 2024).

Questo approccio è particolarmente rilevante nel settore delle batterie e dei dispositivi elettronici, dove l'elevato contenuto di metalli strategici (litio, cobalto, nichel, manganese, rame, ecc.) rende il recupero presenta un potenziale vantaggio sia dal punto di vista economico sia ambientale. La crescente diffusione delle tecnologie di accumulo elettrochimico, in particolare delle batterie agli ioni litio (LIB) per veicoli elettrici ed elettronica di consumo, sta generando flussi di rifiuti sempre più consistenti, caratterizzati da un elevato potenziale di recupero di materiali critici (Directorate-General for Environment, 2023).

In tale contesto, l'*urban mining* si inserisce come applicazione concreta dell'economia circolare, in quanto considera i prodotti dismessi e i flussi di rifiuto come veri e propri 'giacimenti urbani' da cui estrarre materiale di valore, riducendo al contempo la pressione sull'estrazione primaria e le criticità ambientali associate alle attività minerarie tradizionali (Xavier et al., 2023). Nel caso delle batterie al litio, l'*urban mining* si occupa di sviluppo di processi di riciclo pirometallurgico, idrometallurgico e bioidrometallurgico, finalizzati al recupero selettivo di metalli strategici dalla *black mass* (Zanoletti et al., 2024). Il riciclo delle batterie, quindi, non risponde soltanto a una logica di gestione dei rifiuti, ma diventa uno strumento strategico per:

- Ridurre la dipendenza dalle importazioni di *critical raw material*, spesso concentrate in aree geografiche politicamente instabili.
- Diminuire l'impatto ambientale associato all'estrazione e alla raffinazione primaria di metalli.
- Creare catene del valore europee più resilienti e sostenibili, in linea con gli obiettivi del *Green Deal* e del Piano d'azione per l'Economia Circolare (MASE, 2024).

1.1.2 RAEE

I Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE, in inglese detti *e-waste* o *WEEE – Waste of Electric and Electronic Equipment*) comprendono un insieme estremamente eterogeneo di dispositivi giunti al termine della propria vita utile. Rientrano in questa categoria sia i piccoli apparecchi domestici e i dispositivi informatici, sia i grandi elettrodomestici, le apparecchiature industriali e i sistemi destinati alla produzione o all'accumulo di energia. In ambito normativo, sono considerate apparecchiature elettriche ed elettroniche i dispositivi progettati per funzionare mediante correnti elettriche o campi elettromagnetici, con tensione non superiore a 1000 V in corrente alternata e a 1500 V in corrente continua.

In Italia, ai fini della raccolta e della gestione, i RAEE sono comunemente classificati in cinque categorie:

- R1 – Apparecchiature refrigeranti: frigoriferi, congelatori, condizionatori d'aria e pompe di calore.
- R2 – Grandi Bianchi: lavatrici, lavastoviglie, forni elettrici.
- R3 – Televisori e Monitor.
- R4 – Piccoli elettrodomestici e apparecchiature elettroniche: frullatori, aspirapolvere, tablet, stampanti, telefoni cellulari, fax, videocamere, strumenti musicali.
- R5 – Sorgenti luminose: lampade fluorescenti, tubi al neon, lampade LED (Rae, 2024).



Figura 3: centro di raccolta RAEE (HDgreen, 2026).

Questa classificazione consente di organizzare la raccolta differenziata sulla base della tipologia di apparecchiatura e delle modalità di trattamento necessarie. La gestione dei RAEE è diventata sempre più rilevante a causa dell'aumento della quantità di apparecchiature immesse nel mercato e della loro composizione complessa. Secondo Eurostat, nel 2023 la quantità di RAEE raccolti nell'UE ha raggiunto un tasso medio di raccolta del 37,5%, valore inferiore agli obiettivi previsti dalla normativa europea. Il dato evidenzia come una parte significativa dei dispositivi giunti a fine vita non venga ancora intercettata dai sistemi ufficiali di raccolta o non venga avviata a trattamenti adeguati (European Statistical Office (Eurostat), 2025).

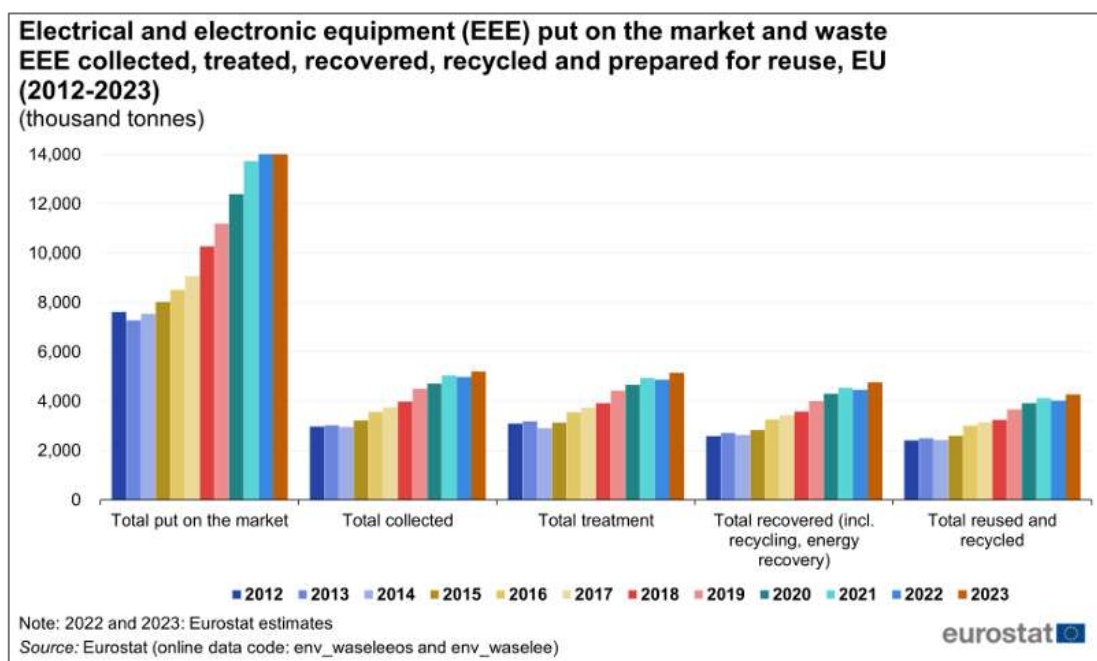


Figura 4: il grafico raffigura nel periodo dal 2012 al 2023, nell'UE, la quantità di AEE immessi nel mercato, raccolti, trattati, riciclati e riutilizzati (European Statistical Office (Eurostat), 2025).

L'aumento della produzione e del consumo di AEE (Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) è legato a diversi fattori, tra cui: l'innovazione tecnologica, la sempre più frequente sostituzione di dispositivi, la riduzione dei costi di produzione e la progressiva diffusione di apparecchiature elettroniche in diversi ambiti della vita quotidiana (European Statistical Office (Eurostat), 2025). In questo contesto viene spesso richiamato anche il fenomeno dell'obsolescenza programmata, inteso come l'insieme delle strategie e tecniche che possono limitare la durata di vita, la riparabilità o la possibilità di aggiornamento di un prodotto, incentivando i consumatori a sostituirli in tempi brevi. Tuttavia, l'aumento dei RAEE non può essere ricondotto esclusivamente a questo fenomeno, ma deve essere interpretato

considerando anche la rapida evoluzione tecnologica, i cambiamenti di abitudini di consumo e la crescente elettrificazione di numerosi settori (Valant, 2016).

Dal punto di vista della composizione, i RAEE, contengono materiali molto diversi tra loro: metalli preziosi (oro, argento, platino, palladio, cobalto, nichel, litio), terre rare (lantanio, cerio, neodimio), metalli di base (rame, ferro, alluminio), plastica, gomma e legno (Consorzio Physis, 2024). La presenza di tali materiali conferisce ai RAEE un interesse dal punto di vista ambientale, economico e industriale; infatti, la concentrazione di determinati elementi può essere comparabile a quella presente nei minerali naturali. I materiali recuperati da queste apparecchiature sono definiti materie prime seconde, per distinguerli dalle materie prime vergini ottenute direttamente dall'estrazione delle risorse naturali. Il loro recupero permette di reinserire nei cicli produttivi materiali che, in assenza di adeguati trattamenti, sarebbero destinati allo smaltimento. In questo senso, i RAEE, possono essere considerati vere e proprie miniere urbane, visto che accumulano materiali di valore in prodotti e infrastrutture (Xavier et al., 2023).

La valorizzazione di queste apparecchiature però è ostacolata dalla loro elevata complessità. I metalli possono infatti essere inglobati in circuiti stampati, leghe, rivestimenti, componenti ceramici o matrici polimeriche; inoltre, all'interno dello stesso dispositivo possono coesistere materiali con proprietà fisiche e chimiche molto differenti. Di conseguenza, il recupero selettivo degli elementi di interesse richiede spesso una preselezione, con operazioni di raccolta, disassemblaggio, triturazione, separazione fisica e trattamento metallurgico. In alcuni casi, questi processi possono richiedere consumi energetici significativi e l'impiego di reagenti chimici, rendendo necessario valutare la quantità di metallo recuperata in relazione all'impatto ambientale complessivo del trattamento (Dalla Casa, 2022). I metalli ferrosi e alcuni metalli non ferrosi (Fe, Cu, Al) possono essere separati mediante tecniche fisiche consolidate, come la separazione magnetica, la separazione per correnti indotte e la classificazione dimensionale. Il recupero dei metalli preziosi, critici o presenti in basse concentrazioni richiede invece dei processi più complessi, tra cui trattamenti pirometallurgici, idrometallurgici o bio-idrometallurgici. Per questo motivo, la ricerca scientifica è attualmente orientata allo sviluppo di processi più selettivi, efficienti e sostenibili, capaci di ridurre il consumo di energia e reagenti e di limitare la formazione di residui e reflui (Roy JJ, Cao B, 2021).

1.1.2.1 Responsabilità estesa del produttore

Un elemento fondamentale nella gestione dei RAEE e delle batterie è rappresentato dal principio della Responsabilità Estesa del Produttore (in inglese *Extended Producer Responsibility – EPR*). Tale principio prevede che il produttore non sia responsabile esclusivamente della fase di progettazione e commercializzazione dell'apparecchiatura, ma contribuisca anche alla gestione del prodotto quando questo diventa un rifiuto. La responsabilità può comprendere gli oneri organizzativi e finanziari relativi alla raccolta, al trasporto, al trattamento, al recupero e allo smaltimento corretto del prodotto a fine vita (Commissione Europea, 2025). L'obiettivo dell'EPR è trasferire una parte della responsabilità della gestione dei rifiuti dal consumatore e dalle amministrazioni pubbliche ai soggetti che immettono i prodotti sul mercato. In questo modo, il produttore è incentivato a progettare apparecchiature più durevoli, riparabili, aggiornabili, disassemblabili e riciclabili. La progettazione del prodotto assume quindi un ruolo centrale, poiché la possibilità di separare facilmente i componenti e di recuperare i materiali può ridurre i costi e gli impatti delle fasi di trattamento successive (Commissione Europea, 2025).

Nel settore delle batterie, il Regolamento europeo 2023/1542 stabilisce specifici obblighi di responsabilità estesa del produttore per i soggetti che immettono batterie sul mercato. Tali obblighi riguardano, tra gli aspetti, la raccolta e il successivo trattamento delle batterie esauste, la comunicazione delle informazioni agli utenti e la copertura dei costi connessi alla gestione del fine vita. Il regolamento collega, inoltre, la responsabilità del produttore al recupero delle materie prime seconde ottenute dal riciclo delle batterie (Commissione Europea, 2023).

La responsabilità estesa del produttore non deve essere intesa soltanto come un meccanismo finanziario per sostenere la raccolta e il trattamento dei rifiuti. Essa rappresenta anche uno strumento per favorire l'ecodesign, cioè la progettazione orientata alla riduzione degli impatti ambientali lungo l'intero ciclo di vita del prodotto. Nel caso delle batterie, ciò significa migliorare la durabilità, la sicurezza, la possibilità di sostituzione e il disassemblaggio dei componenti, oltre a facilitare il recupero dei materiali strategici al termine della vita utile (Commissione Europea, 2023).

1.1.3 CRITICAL RAW MATERIALS

Le materie prime rivestono un ruolo fondamentale nel funzionamento delle moderne economie industriali e in settori come: energia, elettronica, trasporti, telecomunicazioni e difesa. La crescente diffusione delle tecnologie a basse emissioni, digitali ed elettrificate ha aumentato l'attenzione nei confronti della disponibilità e della sicurezza dell'approvvigionamento di tali materiali. Nel contesto europeo, una materia prima viene classificata come critica quando presenta contemporaneamente una rilevante importanza economica e un importante rischio di approvvigionamento. Quest'ultimo è influenzato dalla concentrazione geografica della produzione, dalla stabilità e dalla situazione governativa dei paesi fornitori, dalla possibilità di sostituire il materiale e dal contributo del riciclo e delle fonti secondarie. La criticità deve pertanto essere interpretata come una caratteristica della catena di approvvigionamento, piuttosto che una semplice misura della scarsità fisica del materiale (European Commission, 2023).

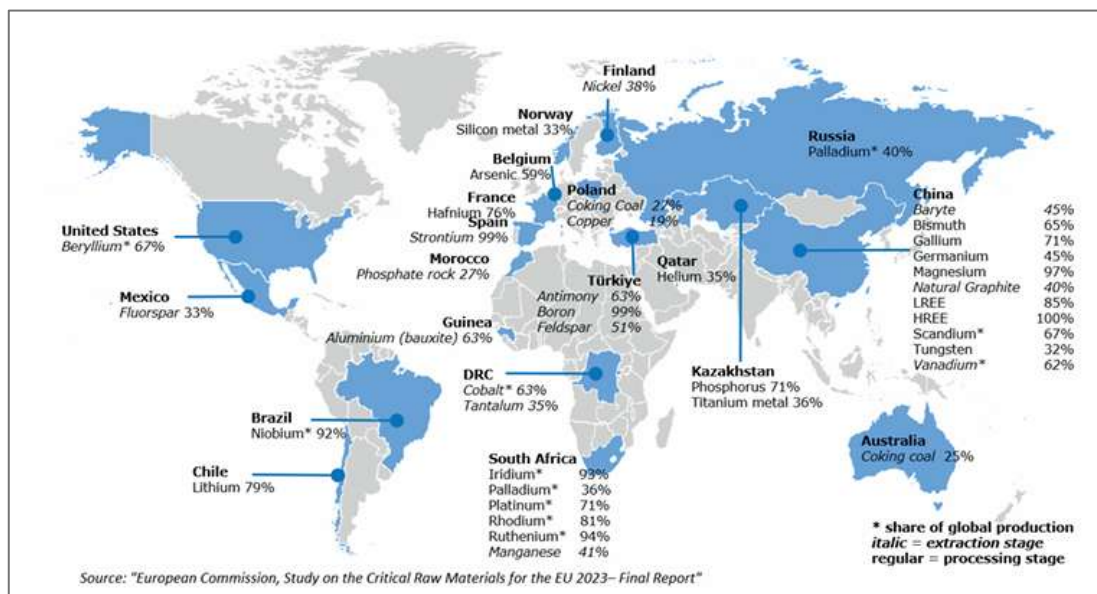


Figura 5: mappa rappresentante i principali fornitori di critical raw materials per l'UE (European Commission, 2023).

La Commissione europea aggiorna periodicamente la valutazione delle materie prime critiche, il numero di materiali classificati come critici è aumentato nel corso degli anni, passando dalla prima lista del 2011, che comprendeva 14 materie prime, a quella del 2020 con 30, ma sono ogni anno in aumento (European Commission, 2023).

Insieme alle *critical raw materials*, l'UE ha introdotto anche il concetto di materie prime strategiche. Queste rappresentano un sottoinsieme delle critiche e sono considerate particolarmente importanti per tecnologie e settori strategici, come: le tecnologie verdi,

l'industria digitale, il settore aerospaziale e la difesa. Un esempio di impiego di queste materie prime critiche e strategiche sono le tecnologie delle fonti rinnovabili: batterie, turbine eoliche, pannelli fotovoltaici, pompe di calore ed elettrolizzatori. Tutte queste tecnologie utilizzano grandi quantità di materie prime, quali: litio, nichel, cobalto, manganese, rame, grafite naturale, silicio metallico e terre rare (European Court of Auditors, 2026).

					
	Electrolysers	Wind turbines	Lithium-ion batteries for renewables	Heat pumps	Solar photovoltaics
Aluminium/bauxite	•	•	•	•	•
Copper	•	•	•	•	•
Nickel	•	•	•	•	•
Silicon	•	•		•	•
Manganese	•	•	•	•	
Boron	•	•		•	•
Heavy rare earth elements	•	•		•	
Light rare earth elements	•	•		•	
Cobalt	•		•		
Natural graphite	•		•		
Platinum group metals	•			•	
Baryte	•				
Magnesium	•				
Scandium	•				
Strontium	•				
Tantalum	•				
Tungsten	•				
Vanadium	•				
Niobium	•	•			
Antimony					•
Arsenic					•
Lithium			•		
Phosphorus			•		•
Fluorspar			•	•	•
Gallium					•
Germanium					•

Figura 6: elenco delle critical raw materials presenti all'interno di tecnologie per le fonti rinnovabili (European Court of Auditors, 2026).

Questo legame tra transizione energetica e materie prime critiche può generare una contraddizione: le tecnologie necessarie per ridurre le emissioni e diminuire la dipendenza dai combustibili fossili causano un aumento della domanda di materiali la cui disponibilità è concentrata in pochi paesi, la cui estrazione e trasformazione possono comportare rilevanti impatti ambientali e sociali. La *European Court of Auditors, 2026* evidenzia tra le 26 e le 34 materie prime critiche presenti all'interno delle principali tecnologie di energia da fonti rinnovabili.

L'UE dipende in larga misura da fornitori esterni e, in alcuni casi, l'approvvigionamento è concentrato in un numero limitato di paesi. Questo fattore aumenta il rischio di interruzioni legati a crisi geopolitiche, instabilità politica, restrizioni commerciali e problemi logistici. Secondo Vranken, 2021, nel 2020 il Cile forniva circa il 79% del litio importato dall'UE, mentre la Repubblica Democratica del Congo circa il 63% del cobalto, evidenziando la dipendenza geografica dell'industria europea. Per ridurre i rischi, l'Unione europea intende diversificare le fonti di approvvigionamento attraverso l'aumento della produzione interna e il potenziamento delle capacità di trasformazione e raffinazione e lo sviluppo del riciclo.

Proprio il riciclo rappresenta la strategia fondamentale per ottenere materie prime seconde e ridurre l'estrazione delle primarie. Nel settore delle batterie riguarda principalmente metalli come litio, cobalto, nichel e manganese. Il quadro europeo prevede entro il 2030 di coprire almeno il 25% del consumo annuo dell'UE con materie prime derivanti da riciclo. Tuttavia, l'ottimizzazione dei processi di riciclo richiede ancora tempo, tra i principali ostacoli ci sono: i costi elevati, la complessità tecnologica dei processi, la disponibilità limitata dei materiali a fine vita, gli ostacoli normativi e la redditività variabile in funzione della materia prima (European Court of Auditors, 2026).

1.2 BATTERIE AL LITIO

Il sistema energetico globale mira ad una transizione energetica priva di emissioni di carbonio in atmosfera, permettendo alle batterie di acquisire una grande importanza dal punto di vista energetico ed economico. Il processo che ha valorizzato questa tecnologia è detto elettrificazione e consiste nel processo di sostituzione delle tecnologie e dei sistemi basati su combustibili fossili con quelli alimentati da energia elettrica, proveniente per la maggior parte da fonti rinnovabili (Guillaume, 2025).

Una batteria è un dispositivo di accumulo di energia che sfrutta la trasformazione dell'energia chimica in energia elettrica, l'unità di base è detta cella. All'interno di quest'ultima sono contenuti due elettrodi (un catodo con carica elettrica positiva e un anodo con carica elettrica negativa) immersi in una soluzione contenente l'elettrolita (soluzione con ioni disciolti) e un separatore (barriera fisica tra i due elettrodi). Più celle creano un modulo batteria e più moduli creano un pacco batteria; i moduli sono formati principalmente da alluminio, acciaio e liquidi di raffreddamento, oltre a componenti elettronici. Nel caso delle batterie al litio o batterie agli ioni di litio (LIB) troviamo l'elettrodo positivo, il catodo, formato da ossido di: litio, nichel, manganese e cobalto (NMC), ma può contenere anche ossido di ferro, ossido di alluminio e fosfato di litio; mentre, per l'elettrodo negativo, l'anodo, la più utilizzata è la grafite. La creazione delle batterie al litio ha garantito agli inventori di essere insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 2019, visto che queste batterie hanno permesso di: ridurre i costi del 90% dal 2010, avere maggiore densità energetica (quantità di energia immagazzinata in rapporto alla massa, misurata in Wh/kg) e maggiore durata (Guillaume, 2025).

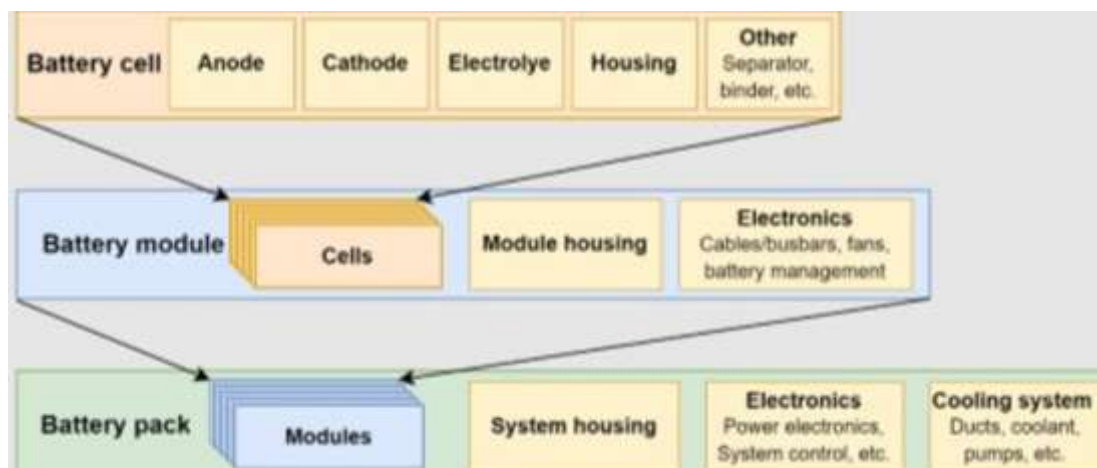


Figura 7: struttura di una normale batteria (Guillaume, 2025).

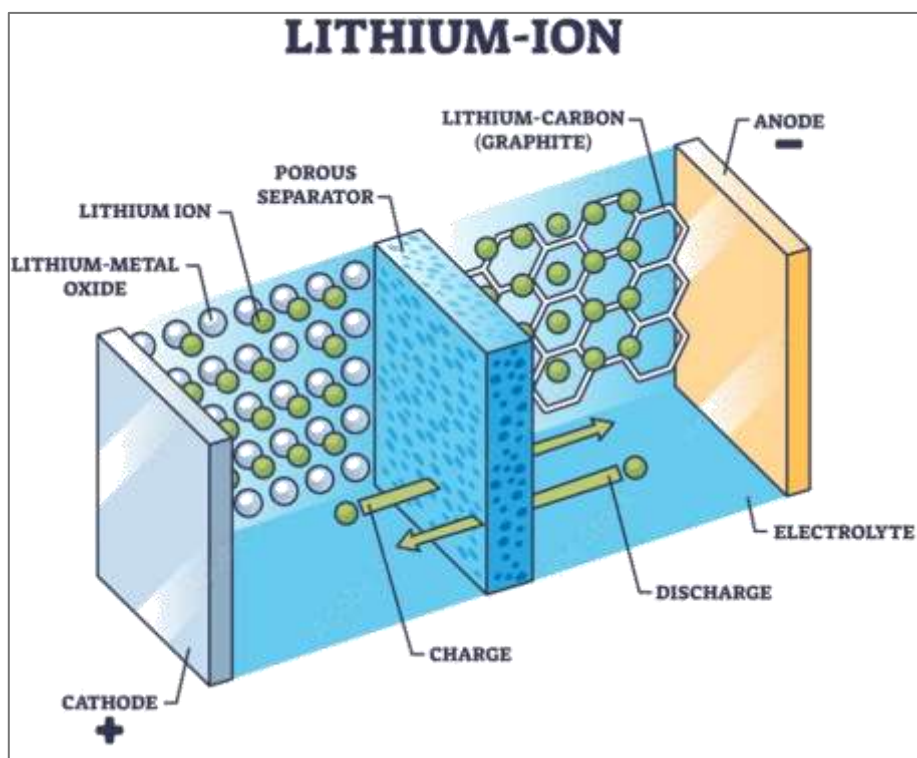


Figura 8: schema della cella di una batteria al litio (IStock, 2017).

1.2.1 NORMATIVA BATTERIE

L'Unione Europea riconosce le batterie come una tecnologia strategica indispensabile per lo sviluppo sostenibile, la mobilità verde, l'energia pulita, la neutralità climatica e la competitività nell'economia globale. L'attuale Regolamento UE 1542/2023 contiene i requisiti minimi in materia di sostenibilità, sicurezza, etichettatura, marcatura e informazione per la vendita e l'utilizzo di batterie all'interno del proprio territorio. Inoltre, stabilisce i requisiti per la responsabilità estesa del produttore, la raccolta e il trattamento dei rifiuti da batterie. Il regolamento si applica a tutte le tipologie di batterie, comprese quelle portatili, per l'avviamento, l'illuminazione e l'accensione, industriali e quelle integrate o aggiunte ad altri prodotti. Restano escluse le batterie incorporate in apparecchiature che gli Stati membri ritengono necessarie per la tutela della sicurezza, nonché quelle destinate ad armi, munizioni, materiale bellico e applicazioni spaziali (Europeo & Consiglio, 2023).

Il Regolamento UE 1542/2023 mira a garantire che le pile e le batterie immesse sul mercato dell'Unione Europea siano sostenibili, circolari, ad alte prestazioni e sicure per l'intero ciclo di vita. A tale fine, viene promossa la raccolta corretta dei rifiuti da batterie e il loro reinserimento in processi di riutilizzo, rigenerazione e riciclo. Il miglior modo per rispettare queste linee guida è quello di iniziare utilizzare materie prime sostenibili, moduli e celle derivanti da produzioni in cui si utilizza energia derivante dalle fonti rinnovabili, ridurre l'uso di sostanze pericolose, l'ottimizzazione dei consumi e la progettazione di prodotti durevoli.

Per ottenere effetti concreti, tali misure devono essere giuridicamente vincolanti e applicate a tutta l'Unione, in modo da garantire i diritti degli operatori economici e favorire gli investimenti necessari a soddisfare la crescente domanda di mercato. Il regolamento è comune a tutti gli Stati membri in modo da evitare la frammentazione del mercato interno in caso di divergenze riguardanti la sostenibilità, il contenuto riciclato, l'impronta di carbonio e l'etichettatura. Tutto ciò porta allo sviluppo di modelli di produzione e consumo più sostenibili e con minor impatto ambientale delle batterie durante tutto il loro ciclo di vita (Alliance & Deal, 2020).

Il Regolamento UE 2023/1542 (Commissione Europea, 2023) è articolato in 14 (XIV) capi, ciascuno dedicato a un profilo della disciplina delle batterie:

- Capo I. Disposizioni generali: definisce l'oggetto del regolamento, il campo di applicazione e le principali definizioni utilizzate dal testo normativo.
- Capo II. Requisiti in materia di sostenibilità e sicurezza: introduce i requisiti sostanziali relativi alla sostenibilità ambientale e alla sicurezza delle batterie lungo tutto il

ciclo di vita; riguarda aspetti come impronta di carbonio, contenuto riciclato, prestazioni, durabilità e sostanze pericolose.

- Capo III. Requisiti in materia di etichettatura, marcatura e informazione: definisce le informazioni che devono accompagnare le batterie immesse nel mercato, per garantire trasparenza agli operatori e ai consumatori, come etichette, simboli, indicazioni tecniche, informazioni ambientali e di tracciabilità.
- Capo IV. Conformità delle batterie: stabilisce le condizioni per dimostrare che le batterie rispettano i requisiti previsti dal regolamento prima della loro immissione nel mercato.
- Capo V. Notifica degli organismi di valutazione delle conformità: designa e disciplina i soggetti terzi autorizzati a svolgere attività di valutazione della conformità e il rispetto delle prescrizioni del regolamento.
- Capo VI. Obblighi degli operatori economici diversi da quelli di cui ai capi VII e VIII: definisce gli obblighi di fabbricanti, importatori, distributori e altri operatori economici coinvolti nella filiera delle batterie, garantendo che ciascun operatore rispetti le conformità.
- Capo VII. Obblighi degli operatori economici in materia di strategie relative al dovere di diligenza per le batterie: introduce il dovere di diligenza nella catena di approvvigionamento, rendendo tracciabile l'origine delle materie prime utilizzate nelle batterie, soprattutto di quelle critiche e sensibili.
- Capo VIII. Gestione dei rifiuti di batterie: disciplina la fine vita delle batterie, includendo raccolta, trattamento e riciclo, l'obiettivo è quello di ridurre l'impatto ambientale e favorire il recupero dei materiali.
- Capo IX. Passaporto digitale della batteria: introduce un codice QR per alcune categorie di batterie, migliorando la tracciabilità e la trasparenza durante tutto il ciclo di vita.
- Capo X. Vigilanza del mercato dell'Unione e procedure di salvaguardia dell'Unione: disciplina i controlli e gli interventi sul mercato europeo per garantire che le batterie immesse rispettino effettivamente il regolamento.
- Capo XI. Appalti pubblici verdi e procedura di modifica delle restrizioni relative alle sostanze: tratta il tema degli appalti pubblici sostenibili e disciplina il meccanismo di revisione delle restrizioni su determinate sostanze.
- Capo XII. Delega del potere e procedura di comitato: regola il potere attribuito alla commissione europea per integrare o aggiornare aspetti tecnici del

regolamento, è fondamentale per avere un testo normativo aggiornato rispetto all'avanzamento della tecnologia e dell'industria.

Capo XIII. Modifiche: contiene le modifiche ad altri atti europei per coordinare il regolamento con il quadro giuridico in vigore.

Capo XIV. Disposizioni finali: contiene le regole sull'entrata in vigore del regolamento e sulla sua applicazione.

1.2.2 LE PROBLEMATICHE DELLE BATTERIE AL LITIO NELL'UE

Le batterie hanno un valore sempre maggiore all'interno del mercato europeo, in quanto sono i principali strumenti per la transizione energetica. Tuttavia, gli approvvigionamenti non riescono a rispondere alla forte crescita della domanda di batterie; il rapporto del 2023 della Corte dei conti Europea evidenzia come la fornitura principale proviene da paesi extra-UE. Inoltre, i produttori interni all'unione andranno presto incontro a una penuria di materie prime a partire dal 2030, a causa dell'aumento della domanda mondiale e dei limiti dell'offerta interna. La criticità riguarda soprattutto la fornitura di materie prime, come: litio, cobalto, nichel e manganese e grafite naturale.



Figura 9: livello medio, attuale e futuro previsto, di domanda e offerta di carbonato di litio raffinato (Corte dei Conti Europea, 2023).

Secondo lo stesso rapporto, la Cina è considerata il principale produttore mondiale di batterie, con una capacità di produzione di circa 655 GWh, pari al 76% della capacità mondiale, mentre l'UE sommata agli USA e alla Corea del Sud raggiungono solo il 19%. Inoltre, occupa una posizione dominante pure nelle fasi a monte della catena del valore, con grandi forniture di litio, nichel, cobalto e grafite naturale; con percentuali medie del: 60% (Li), 35% (Ni), 65% (Co) e 75% (Gr) (Energy Agency, 2022). È chiaro che per l'UE, in questo modo, è più difficile costruire una propria filiera autonoma, sia dal punto di vista industriale sia dal punto di vista strategico.

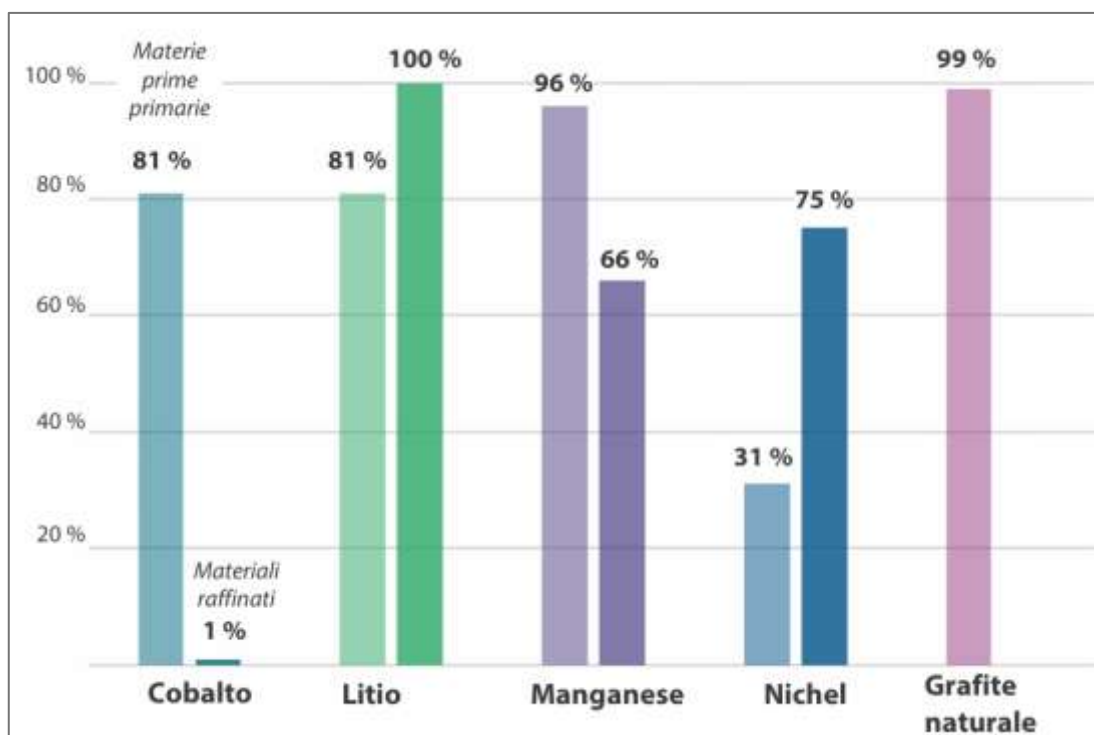


Figura 10: dipendenza dell'UE dalle importazioni di elementi e materiali per batterie al litio (Directorate-General for Internal Market, Industry, 2023).

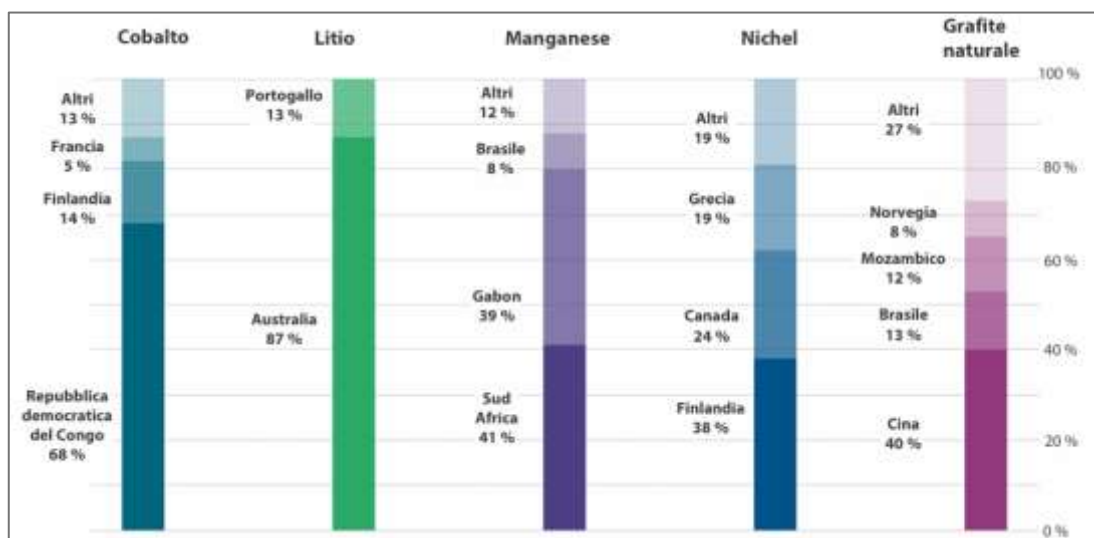


Figura 11: fonti di approvvigionamento di materie prime per le batterie nell'UE (Directorate-General for Internal Market, Industry, 2023).

L'Unione Europea potrebbe investire per l'aumento della produzione di batterie, ma i rischi economici e geopolitici sono difficili da stimare; in quanto la filiera presenta limiti nel coordinamento e monitoraggio della catena del valore. Tra questi rischi ci sono l'aumento dei prezzi dell'energia e delle materie prime e la conseguente diminuzione della sostenibilità

economica e della competitività con i produttori asiatici. Le problematiche, quindi, non sono solo tecnologiche, ma anche governative ed economiche (Corte dei Conti Europea, 2023).

Il primo passo per raggiungere l'indipendenza dell'UE è il completo sfruttamento e gestione sostenibile delle risorse presenti nel territorio, immagazzinate nelle batterie esauste; quindi, è necessario aumentare il riciclo con lo sviluppo di nuove tecniche tecnologiche e di mercato. È un aspetto fondamentale anche per il litio, in quanto è uno dei principali elementi utili alla nascita dell'indipendenza europea dai fornitori mondiali (European Court of Auditors, 2026).

1.2.3 TECNOLOGIE PER IL RECUPERO DELLE BATTERIE AL LITIO

1.2.3.1 Pretrattamento

Le batterie, prima del recupero dei metalli, sono sottoposte a pretrattamento dove vengono separate le varie componenti, il processo è composto, in genere, da cinque fasi:

1. Scarica: viene eliminata l'energia residua all'interno delle batterie esauste, tramite l'uso di soluzioni saline, per ridurre il rischio di incidenti durante la manipolazione.
2. Disassemblaggio: vengono separate le componenti principali come il materiale attivo degli elettrodi, il collettore di corrente e l'involucro esterno.
3. Frantumazione, Vagliatura, Separazione: queste tre fasi avvengono una di seguito all'altra, le componenti vengono frantumate e vagliate a seconda della dimensione, ciò permette una resa maggiore di alcuni metalli, come il cobalto, perché la riduzione delle particelle favorisce la liberazione dei materiali dalle matrici complesse. La separazione magnetica permette di separare le componenti metalliche da quelle plastiche.

In generale, il trattamento meccanico (*Figura 12*) è un processo chiave per lo sviluppo e il miglioramento dell'efficienza del riciclaggio delle batterie. Oltre ai metodi tradizionali di frantumazione, si stanno sviluppando tecnologie di disassemblaggio selettivo e di separazione per stratificazione dei componenti. Questi approcci permettono di conservare maggiormente il prodotto, aumentarne il valore e facilitare i trattamenti successivi; la qualità della separazione iniziale influenza la purezza dei materiali recuperati, oltre alla sostenibilità economico-ambientale di tutto il processo di riciclo (Duan et al., 2022).

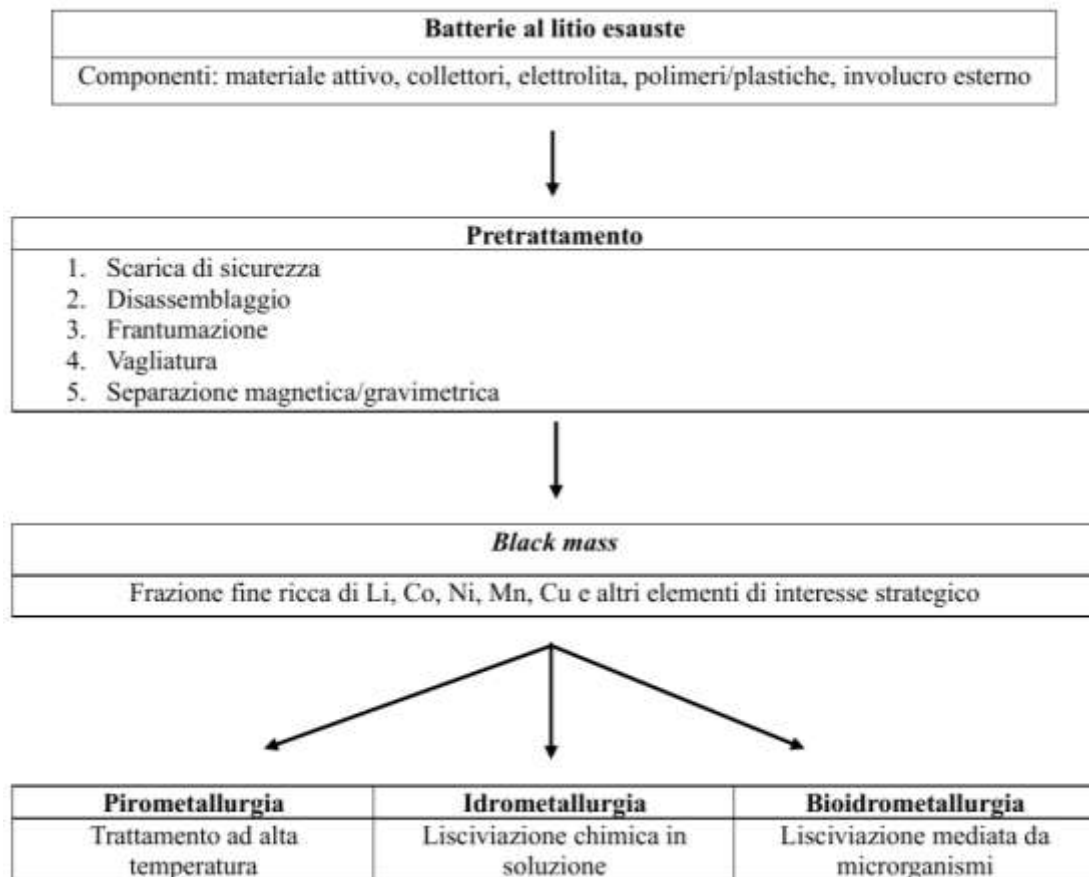


Figura 12: schema a blocchi dei principali passaggi di riciclo delle batterie al litio.

1.2.3.2 Caratterizzazione della Black Mass

La *Black Mass* rappresenta il prodotto finale ottenuto dopo le principali operazioni di pretrattamento delle batterie al litio esauste ed è costituita da una polvere fine derivante soprattutto dai materiali attivi degli elettrodi, a cui si associano residui di grafite, frammenti di collettori di corrente, componenti polimeriche e altre impurità derivanti dalle fasi di separazione meccanica (Zou et al., 2024). La sua composizione è fortemente eterogenea e dipende dalla chimica delle batterie di partenza, dal grado di disassemblaggio ottenuto e dall'efficacia delle operazioni di frantumazione, vagliatura e separazione, fattori che influenzano in modo diretto sia la purezza del materiale sia la successiva recuperabilità dei metalli (Zou et al., 2024). Dal punto di vista granulometrico, la *black mass* non si presenta come una polvere omogenea, ma come una miscela di frazioni con distribuzioni dimensionali differenti, nelle quali possono coesistere particelle fini di grafite provenienti dall'anodo, particelle intermedie costituite da materiale attivo catodico e frazioni più grossolane contenenti residui di fogli d'alluminio e rame, separatori e altri frammenti non completamente liberati (Wilke et al., 2024).

Per quanto riguarda la composizione chimica, la *black mass* contiene tipicamente quantità variabili di Li, Co, Ni, Mn, Cu e altri metalli di interesse strategico, ma anche frazioni significative di carbonio, ossidi misti, composti minerali e residui organici (van de Ven et al., 2024). La letteratura, riassunta nella *Tabella 1*, mostra che il contenuto metallico varia sensibilmente a seconda del tipo di batteria trattata, con differenze evidenti tra *black mass* derivanti da celle NMC, LCO o altre chimiche, e con quota metallica complessiva che può rappresentare solo una parte del peso totale del materiale, mentre la restante frazione è costituita da grafita, leganti, materiali inerti e impurità (van de Ven et al., 2024). Questa variabilità rende indispensabile una caratterizzazione preliminare accurata della *black mass*, sia per definire il valore potenziale del materiale sia per scegliere il processo di recupero più adatto, che può essere di tipo pirometallurgico, idrometallurgico o bioidrometallurgico (Farooq & Bandyopadhyay, 2025).

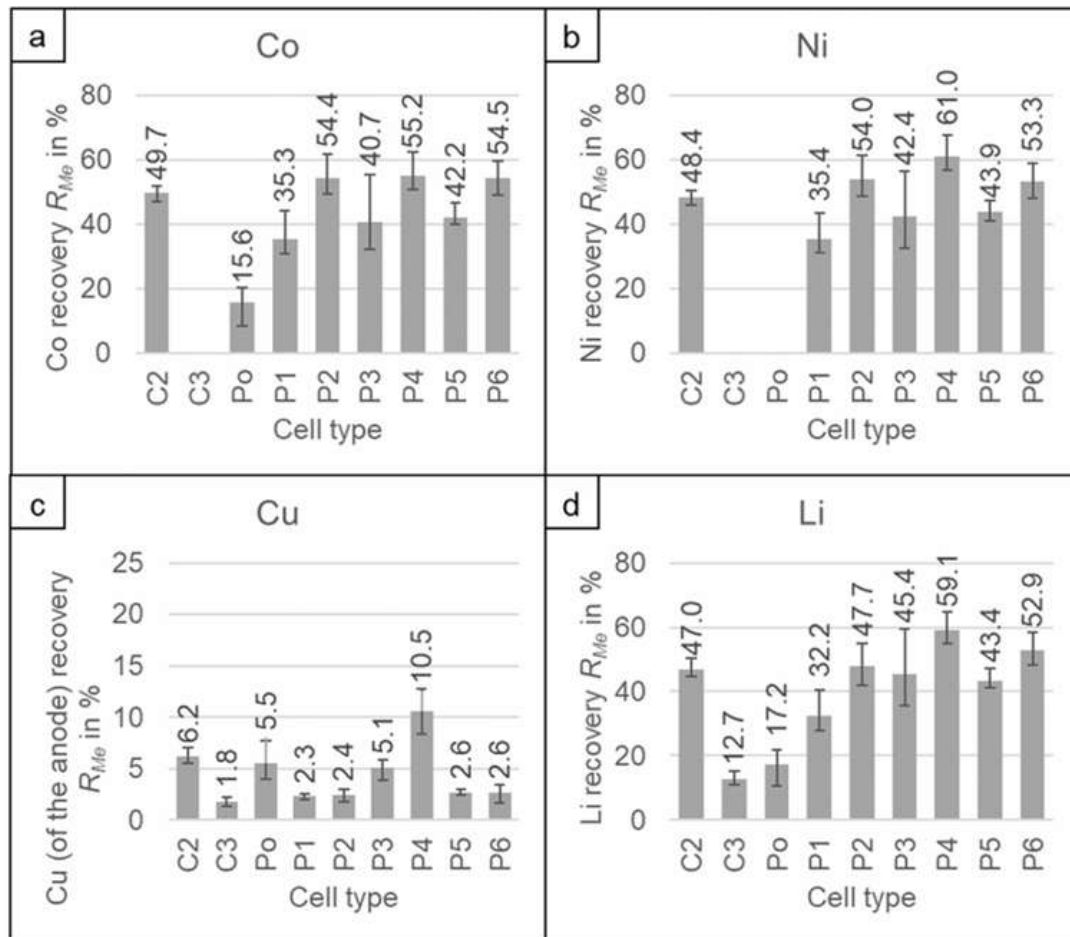


Figura 13: estrazione di cobalto (a), nichel (b), rame (c) e litio (d) all'interno della *black mass* di differenti tipi di batterie. I risultati sono la media di tre esperimenti, le barre di errore indicano i valori minimi e massimi misurati (Wilke et al., 2024).

Tabella 1: composizione della Black Mass in diversi casi studio.

Caso studio	Metalli principali		Percentuale totale dei metalli	Componenti non metalliche (grafite, ossidi, PVDF, elettroliti, plastiche)	Referenza
Caratterizzazione della <i>black mass</i> da NMC	Campione BM1	Co = 5% Li = 3% Ni = 16% Mn = 5%	Tot = 35%	Tot = 65%	(Farooq & Bandyopadhyay, 2025)
	Campione BM2	Co = 9% Li = 2% Ni = 9% Mn = 5%	Tot = 27%	Tot = 73%	
	Campione BM3	Co = 3% Li = 2% Ni = 23% Mn = 1%	Tot = 30%	Tot = 70%	
<i>Black mass</i> industriale di recupero		Co = 17,8% Li = 2,8% Ni = 5,8% Mn = 4,1% Al = 2,1% Cu = 1,3% Fe = 0,4%	Tot = 34,4%	Tot = 65,6%	(Bosello, 2024)
Caratterizzazione della <i>black mass</i> di recupero	BM1	Co = 18% Li = 3,4% Ni = 4,7% Mn = 5,5% Al = 5,4% Cu = 4%	Tot ~ 41%	Non viene riportata una percentuale unica data l'elevata eterogeneità della miscela	(Dadé et al., 2022)
	BM2	Co = 7,3% Li = 9,8% Ni = 21,4%	Tot ~ 56%		

		Mn = 7,5% Al = 8% Cu = 2%			
	BM3	Co = 8,3% Li = 4,3% Ni = 16,4% Mn = 9,3% Al = 1,1% Cu = 2,1%	Tot ~ 40,5%		
<i>Black mass</i> per il trattamento termico	BM1	Co = 17,5% Li = 3,9% Ni = 5,1% Mn = 3% Al = 1,6% Cu = 3,9% Fe = 1,6%	Tot ~ 36,6%	Tot ~ 63,4%	(Mousa et al., 2023)
	BM2	Co = 5,4% Li = 2,6% Ni = 12,5% Mn = 11% Al = 4,8% Cu = 3,1% Fe = 2,3%	Tot ~ 41,7%	Tot ~ 58,3%	

1.2.3.3 Stato dell'arte

Il trattamento delle batterie al litio a fine vita è complesso a causa della notevole eterogeneità dei materiali attivi e inattivi di cui sono composte. La composizione differisce a seconda della batteria e dell'ambito a cui è destinata, ciò impedisce l'adozione di un unico processo di riciclo. La letteratura riporta che le batterie esauste contengono tipicamente percentuali significative di: Cobalto (5-20%), Nichel (5-10%), Litio (5-7%) e altri metalli come rame, alluminio e ferro (5-10%); inoltre, una quota rilevante di composti organici (15%) e materiali plastici (7%) (Neumann et al., 2022).

Il recupero e il riciclo dei metalli contenuti sono di grande importanza, i metodi di recupero più utilizzati sono termici e/o chimici, in particolare sono processi pirometallurgici e

idrometallurgici. I primi sono trattamenti che lavorando ad alte temperature e permettono il recupero dei metalli di interesse, ma, per le batterie al litio, questa tecnologia non è ottimale per ogni elemento; infatti, favorisce il recupero del cobalto, del nichel e del rame, il litio, invece, viene spesso perso nelle scorie oppure recuperato in forme poco vantaggiose. L'elevato fabbisogno energetico e la necessità di trattare i gas e i residui lo rendono un processo poco competitivo dal punto di vista ambientale ed economico. I processi idrometallurgici, invece, utilizzano soluzioni acquose contenenti reagenti chimici in grado di dissolvere selettivamente i metalli contenuti nelle batterie, permettendo un recupero mirato e con maggiore purezza finale degli elementi. Questo processo produce rifiuti liquidi difficili, può comportare consumo eccessivo di reagenti e di acqua, richiede di numerose fasi di pretrattamento: raccolta e selezione, scarica in sicurezza, smontaggio e/o frantumazione (Zanoletti et al., 2024). Considerando l'elevato contenuto di *Critical Raw Material* all'interno delle batterie, la letteratura scientifica si è mossa verso lo sviluppo di processi di recupero innovativi. In tal senso, stanno emergendo soluzioni più ecosostenibili, dette *high-quality recycling*, in grado di recuperare efficacemente i metalli di interesse prioritario e di avere un minor impatto ambientale rispetto alla tradizionale idrometallurgia che prevede l'impiego di agenti chimici ad alto impatto sull'ambiente e sulla salute. I metodi principali sono la bioidrometallurgia e l'utilizzo di solventi eutettici profondi. Questi ultimi sono miscele di due o più sostanze in grado di formare un liquido stabile a temperatura ambiente, con basso punto di fusione e caratteristiche ecocompatibili, come: bassa tossicità, biodegradabilità, basso costo, stabilità in acqua, bassa volatilità (Ferrara et al., 2021).

La bioidrometallurgia rappresenta una tecnica innovativa per il recupero dei metalli da batterie e, più in generale, da matrici di rifiuto, basata sull'impiego di microrganismi in grado di favorire la solubilizzazione dei metalli mediante processi di biolisciviazione. Quest'ultima consiste in una tecnologia applicata al trattamento di minerali e rifiuti con l'obiettivo di solubilizzare e recuperare i metalli di interesse. L'efficacia del processo dipende in modo significativo dall'attività dei microrganismi coinvolti e dalle caratteristiche chimiche e mineralogiche del materiale trattato; per questo motivo, è necessario individuare con precisione le condizioni operative ottimali per ciascun metallo e per ciascuna matrice (Bosecker, 1997).

La bioidrometallurgia è nata per aggirare i problemi dei trattamenti convenzionali (pirometallurgia e idrometallurgia) in quanto non richiede temperature elevate, quindi abbassa i costi di lavorazione, e non produce residui pericolosi. Tuttavia, l'applicazione industriale è

molto limitata a causa dei lunghi tempi di lavorazione e delle rese relativamente basse (Manivannan Sethurajan, 2021).

Tabella 2: stato dell'arte dei principali processi di recupero dei metalli contenuti nelle batterie agli ioni litio.

Tecnica utilizzata	Principio di funzionamento	Condizioni operative	Metalli target	Efficienza	Referenza
Processo pirometallurgico con solfato di ammonio fuso	Calcinazione con solfatazione $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ per il recupero e la rigenerazione di LiCoO_2	- Rapporto di massa tra solfato di ammonio e materiali catodici = 4:1 - $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ - tempo = 2 h	Cobalto (Co), Litio (Li)	Co = 98%, Li = 98%	(Tang et al., 2020)
Processo di lisciviazione idrometallurgica con acido citrico e acqua ossigenata	Dissoluzione acida e formazione di citrati di cobalto e litio	- $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 1,25\text{ M}$ - $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\% \text{ vol.}$ - rapporto S/L = 20 g/L - agitazione = 300 rpm - $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ - tempo = 30 min	Cobalto (Co), Litio (Li)	Co > 90%, Li ~ 100%	(L. Li et al., 2010)
Processo idrometallurgico con acido solforico	Dissoluzione acida	- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 6\% \text{ vol.}$ - rapporto S/L = 1/30 g/mL - $T = 20\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ - tempo = 1h	Cobalto (Co), Litio (Li), Alluminio (Al)	Co = 80%, Li = 95%, Al = 55%	(Dorella & Mansur, 2007)
Processo idrometallurgico con acido solforoso / cloridrico	Dissoluzione acida	- $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 2\text{ M}$ - $[\text{HCl}] = 4\text{ M}$ - rapporto S/L = 1:100 - $T = 60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ - tempo = 30 min	Cobalto (Co), Litio (Li)	Co = 92%, Li = 92%	(P. Zhang et al., 1998)

Processo idrometallurgico con acido ascorbico	- Dissoluzione acida - Riduzione del Co^{3+} a Co^{2+}	- $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 1,25 \text{ M}$ - rapporto S/L = 25 g/L - $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ - tempo = 20 min	Cobalto (Co), Litio (Li)	Co = 95%, Li = 99%	(L. Li et al., 2012)
Processo idrometallurgico con acido solforico, acqua ossigenata e dimetilgliosima (dmgH_2)	Dissoluzione acida e precipitazione selettiva del Ni con dmgH_2 , Co, Li e Mn con carbonati	- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$ - $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\% \text{ vol.}$ - rapporto S/L = 20 g/mL - tempo = 1h - acido DEHPA = 95% - acido TBP = 97%	Cobalto (Co), Litio (Li), Nichel (Ni), Manganese (Mn)	Co = 98%, Li = 81%, Ni = 99%, Mn = 97%	(Chen et al., 2015)
Processo bioidrometallurgico: Biolisciviazione con coltura mista di batteri ossidanti lo zolfo e il ferro	- Dissoluzione acida del Litio. - Riduzione del Co^{3+} a Co^{2+} mediante il Fe^{2+} e successiva dissoluzione acida	- Fonte energetica = zolfo elementare, pirite (FeS_2) e Fe^{2+} - pH = compreso tra 1,54 e 1,69 - $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ - tempo = 10-12 giorni - agitazione = 120 rpm	Cobalto (Co), Litio (Li)	Co = 90%, Li = 80%	(Xin et al., 2009)
Processo bioidrometallurgico: Biolisciviazione con batterio autotrofo: <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Dissoluzione acida tramite l'uso di H_2SO_4 e Fe^{3+}	- Contenuto del solido = 100 g/L - tempo = 72 h	Cobalto (Co), Litio (Li), Nichel (Ni), Manganese (Mn)	Co = 82%, Li = 89%, Ni = 90%, Mn = 92%	(Jegan Roy et al., 2021)

La Tabella 2 raccoglie alcune delle principali strategie di recupero dei metalli dalle batterie al litio esauste, evidenziando come le soluzioni idrometallurgiche e bioidrometallurgiche risultino particolarmente promettenti quando l'obiettivo è ottenere elevate rese di recupero in tempi relativamente contenuti e con una buona selettività verso i metalli d'interesse. In

particolare, tra i lavori riportati emergono tre approcci che rappresentano bene l'evoluzione delle tecniche di trattamento: la lisciviazione idrometallurgica con acido solforico, acqua ossigenata e dimetilgliossima (dmgH₂), la lisciviazione con acido citrico e acqua ossigenata, la biolisciviazione con *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Nel lavoro di Chen et al. (2015), il processo parte da una soluzione di lisciviazione ottenuta dal processo di lisciviazione con acido solforico e prevede una sequenza di separazioni selettive basata su precipitazione, estrazione con solvente e recupero finale dei metalli. Questo approccio è interessante perché consente di trattare contemporaneamente più elementi, in particolare Ni, Mn, Co e Li, raggiungendo rese elevate e mostrando una buona efficacia nella separazione delle diverse specie metalliche presenti nella soluzione. Il punto di forza dello studio è quindi la capacità di combinare efficienza di recupero e selettività, aspetto essenziale quando si lavora con soluzioni multicomponente derivante da batterie esauste.

L'approccio idrometallurgico basato su acido citrico e acqua ossigenata, quindi su un sistema senza l'utilizzo di acidi forti, il principio di funzionamento si fonda sulla dissoluzione del materiale catodico e sulla successiva formazione di complessi citrati di Co e Li, con rese molto elevate per entrambi i metalli. Lo studio di Li et al. (2010) è particolarmente rilevante perché evidenzia come anche reagenti organici possano garantire ottime prestazioni di lisciviazione, riducendo potenzialmente l'impatto ambientale rispetto ai processi più aggressivi, pur mantenendo una buona efficienza di recupero.

Infine, il lavoro di Jegan Roy et al. (2021) rappresenta il riferimento bioidrometallurgico, poiché impiega una coltura autotrofa di *Acidithiobacillus ferrooxidans* per la biolisciviazione di batterie NMC a elevata densità di polpa. Il processo sfrutta l'attività metabolica dei microorganismi per favorire la solubilizzazione dei metalli in ambiente acido, ottenendo buone rese per Ni, Li, Co e Mn, anche in condizioni operative più gravose rispetto agli altri studi. Questo lavoro è quindi particolarmente importante perché dimostra che la biolisciviazione non è soltanto una tecnologia teoricamente sostenibile, ma può raggiungere risultati interessanti anche in sistemi ad alta concentrazione di solido, rendendola una tecnologia promettente per il riciclo futuro delle batterie al litio. rimangono ancora diversi aspetti da approfondire, quali l'aumento delle concentrazioni di solido trattabili, la riduzione dei tempi di processo, il contenimento del consumo dei reagenti e la massimizzazione delle rese di dissoluzione e recupero dei metalli. È necessario quindi sviluppare e ottimizzare processi che permettono di coniugare efficienza di recupero, selettività dei metalli e sostenibilità ambientale, limitando i consumi energetici, la produzione di reflui e il ricorso a condizioni operative severe. In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi, finalizzato allo studio di un processo di

lisciviazione della *black mass* in condizioni operative moderate e al miglioramento del recupero dei metalli d'interesse.

2. SCOPO DELLA TESI

Data la crescente attenzione verso le strategie sostenibili di gestione delle batterie al litio a fine vita e alla necessità di individuare nuove fonti di approvvigionamento per le *critical raw materials*, questo lavoro di tesi si pone come obiettivo lo sviluppo di un processo idrometallurgico sostenibile per il recupero di metalli strategici, quali litio, cobalto, manganese e nichel, dalla *black mass* ottenuta dal pretrattamento delle batterie al litio esauste.

A partire dai meccanismi di reazione, viene definito un piano sperimentale per individuare le migliori condizioni operative in termini di efficienza di estrazione, riduzione dei consumi energetici e minimizzazione dell'impatto ambientale. Attraverso lo studio dei parametri di processo (composizione della soluzione lisciviante, tempi di contatto e velocità di flusso), il lavoro mira a caratterizzare le rese e le efficienze di estrazione, consentendo di definire le strategie più efficaci per l'ottimizzazione del sistema.

Al fine di rispondere agli obiettivi di sostenibilità ambientale, le condizioni operative ottimali vengono valutate mediante un'analisi di *Life Cycle Assessment* (LCA). Tale metodologia permette di quantificare il profilo d'impatto ambientale del processo, evidenziandone i punti di forza e di criticità rispetto all'estrazione primaria dei medesimi metalli, che rappresenta tuttora la via convenzionale prevalente.

I risultati attesi da questo lavoro intendono offrire un contributo fondamentale per la definizione di nuove strategie di economia circolare nel settore dello stoccaggio energetico, trasformando i rifiuti in risorse, il recupero dei metalli consente di ridurre la dipendenza dalle materie prime vergini e di attenuare gli impatti ambientali associati alla loro produzione.

3. MATERIALI E METODI

3.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA *BLACK MASS*

La *black mass* impiegata in questo studio è stata fornita da due aziende produttrici del materiale già in forma idonea per essere sottoposta alle successive analisi sperimentali. Al fine di caratterizzarne la composizione elementare e valutare la distribuzione dei metalli al variare della dimensione delle particelle, il campione è stato preventivamente frazionato mediante setacci con aperture di 500, 300 e 200 μm . Questo passaggio ha consentito di ottenere diverse categorie granulometriche, utili per verificare e individuare eventuali differenze nella distribuzione dei metalli all'interno della polvere.

La determinazione della composizione chimica è stata effettuata tramite Fluorescenza a Raggi X (XRF), una tecnica analitica non distruttiva che consente l'identificazione e la quantificazione degli elementi presenti in un campione attraverso l'emissione di radiazioni a determinate lunghezza d'onda generate dall'interazione con i raggi X incidenti sugli elementi stessi. Lo strumento risulta efficace per l'analisi di elementi medio-pesanti, come Ni, Co, Mn; mentre, presenta dei limiti nella rilevazione di elementi leggeri come il Li, che non possono essere determinati con elevata precisione mediante questa tecnica. Tuttavia, esso è incluso nei *LE Concentration (Light Elements Concentration)*, relativa alla frazione degli elementi leggeri non individuabili singolarmente, per questo motivo, il Li è stato valutato in base all'andamento del Co. La preparazione del campione è un passaggio fondamentale per avere una polvere omogenea, con la corretta suddivisione granulometrica, per avere risultati affidabili e rappresentativi del campione analitico (Ren et al., 2026). La risoluzione e la qualità dello spettro XRF dipendono inoltre da diversi fattori, tra cui l'intensità del segnale di fluorescenza, il tempo di misura e la matrice del campione, che può influenzare l'intensità e la forma dei picchi spettrali. In questo contesto, il parametro FWHM (Full Width at Half Maximum) rappresenta la larghezza del picco a metà della sua altezza massima ed è comunemente utilizzato come indicatore della risoluzione spettrale dello strumento. Tale parametro risente della configurazione del sistema di rivelazione, dell'energia della radiazione incidente e delle condizioni operative adottate durante l'analisi. Inoltre, la presenza di effetti matrice può alterare la risposta analitica, rendendo necessaria una preparazione accurata del campione al fine di ottenere spettri più stabili, omogenei e rappresentativi della composizione reale del materiale (Bowers, 2019).

I campioni prelevati nel corso delle prove di lisciviazione sono stati invece conservati e successivamente sottoposti ad analisi ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass*

Spectrometry) presso un laboratorio esterno, al fine di determinare la concentrazione degli elementi in soluzione.



Figura 14: foto della suddivisione granulometrica dei tre campioni (A, B, C) di Black Mass delle batterie al litio.



Figura 15: Foto dello strumento per l'analisi XRF.

3.2 IMPIANTO DI LISCIVIAZIONE CHIMICA

Gli esperimenti di lisciviazione chimica condotti in laboratorio sono stati eseguiti utilizzando una colonna appositamente realizzata per questo tipo di prova. La colonna è costituita da un tubo di vetro cilindrico componibile in tre sezioni, ciascuna dotata di aperture laterali e di ingressi posti nell'estremità superiore e inferiore. Il sistema è stato riempito, nelle prime due sezioni, con *black mass* non setacciata, in modo da operare sul materiale così come ricevuto, senza una preventiva selezione granulometrica. In questo modo si evita una possibile dispersione e perdita di materiali ultrafine che potrebbe contenere elementi di valore.



Figura 16: foto della colonna utilizzata negli esperimenti di lisciviazione chimica insieme al sistema di filtraggio con imbuto Buchner.

Il flusso del liquido lisciviante è stato impostato in direzione ascendente: la soluzione entra dalla parte inferiore della colonna, entra in contatto con il materiale solido e risale fino alla sezione superiore, dove fuoriesce lentamente trasportando in soluzione gli elementi disciolti. L'apertura superiore consente inoltre lo sfogo dell'aria, mantenendo il sistema a pressione

atmosferica. Le aperture laterali presenti nei diversi blocchi della colonna svolgono funzioni specifiche: quella del blocco inferiore è impiegata per l'ingresso dell'aria, favorendo lo scorrimento e la reazione del liquido con il materiale; quella del blocco centrale è destinata all'aggiunta dell'acido, al fine di mantenere costante il pH della soluzione durante il processo. La soluzione uscente dalla colonna viene quindi convogliata, tramite un tubo, verso un sistema di filtrazione composto da un imbuto e un filtro Buchner, collegato a una pompa da vuoto mediante una beuta codata. Il filtro consente di trattenere eventuali solidi non solubilizzati, separandoli dalla frazione liquida contenente i metalli disciolti. Il circuito viene infine chiuso mediante il reinserimento della soluzione nella colonna, così da realizzare un sistema a ciclo continuo in grado di favorire la massimizzazione della dissoluzione della maggiore quantità possibile di metalli.

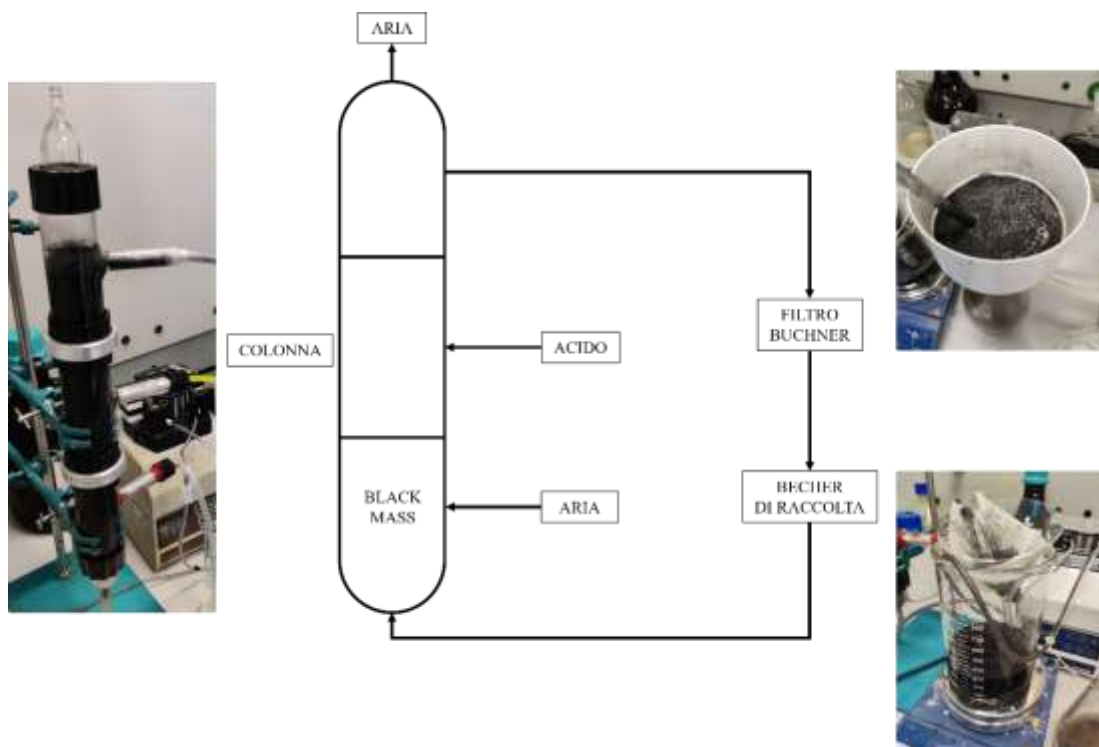


Figura 17: raffigurazione schematica dell'impianto di lisciviazione.

3.3 PIANO SPERIMENTALE

Il piano sperimentale è stato costruito al fine di rispondere a domande scientifiche, in particolare:

1. Le condizioni operative moderate, in assenza di elevate pressioni e temperature, sono sufficienti a favorire una buona estrazione dei metalli strategici dalla *black mass*?
2. In che misura la velocità del flusso del liquido lisciviante influenza la dissoluzione dei metalli?
3. La presenza di Fe^{2+} nella soluzione lisciviante, in qualità di agente riducente, favorisce la dissoluzione dei metalli presenti nella *black mass*?

Le condizioni operative sono rappresentate dal piano fattoriale riportato in *Tabella 3*, nel quale vengono identificati: fattori, livelli, parametri fissi e parametri variabili. Tra i parametri fissi rientrano il tempo, la temperatura, la concentrazione del solido, il pH e il volume iniziale della soluzione; tra i parametri variabili, invece, sono state considerate la concentrazione del Fe^{2+} e la velocità del flusso. La durata totale della prova è stata di 10 ore, durante le quali sono stati effettuati prelievi di campioni e misurazioni del pH secondo intervalli prestabiliti: ogni 30 minuti per le prime 5 ore e, successivamente ogni ora per il restante periodo. La temperatura degli esperimenti è stata mantenuta a condizioni ambientali, mentre la concentrazione del solido è stata fissata al 20 % (g/100 mL). Il volume iniziale della soluzione è stato pari a 500 mL. Il pH iniziale è stato impostato a 1,5 in quanto emerge che il range ottimale per la solubilizzazione dei metalli è compreso tra 1,5 e 2 (Zou et al., 2024). La reazione di dissoluzione acida è la seguente (*Eq. 1*):

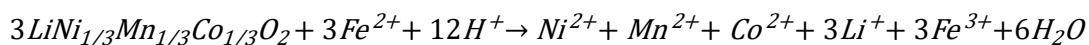


Tabella 3: piano fattoriale degli esperimenti.

Condizioni Fisse		Condizioni Variabili				Prova	A	B
Tempo (h)	10			Livello		1	–	–
Temperatura (°C)	Ambiente	Fattore		–	+	2	+	–
Concentrazione del solido (g/100 ml)	20 %	A	Concentrazione Fe^{2+} (g/L)	0	1	3	–	+
pH	1,5	B	Velocità del flusso (ml/min)	2,5	5	4	+	+

La soluzione utilizzata per l'estrazione in assenza di Fe^{2+} è preparata usando acido solforico concentrato al 98%. Prelevando 136 ml di acido concentrato e diluendolo in 1 L di acqua deionizzata si ottiene una soluzione di acido solforico 2,5 M (mol/L). La soluzione contenente il ferro, invece, è stata preparata sciogliendo 2,49 g di solfato ferroso eptaidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in 500 ml di acqua deionizzata e portato a pH 1,5 usando lo stesso acido solforico. In questo modo si ottiene una soluzione di Fe^{2+} di 1 g/L.

3.4 DETERMINAZIONI ANALITICHE

I campioni prelevati nel corso dell'esperimento sono stati diluiti di un fattore 5 e conservati per le successive analisi da parte di un laboratorio esterno all'università. Tuttavia, al fine di valutare preliminarmente l'andamento della prova, sono state effettuate anche due determinazioni in laboratorio. A seconda dell'elemento da analizzare sono state adottate due specifiche metodiche: il Fe^{3+} è stato determinato tramite spettrofotometria UV/VIS, mentre gli altri metalli sono stati analizzati tramite lo strumento XRF.

3.4.1 DETERMINAZIONE DEL Fe^{3+} TRAMITE SPETTROFOTOMETRIA UV/VIS

La spettrofotometria UV/VIS è una tecnica analitica basata sull'interazione tra radiazione elettromagnetica nel campo dell'ultravioletto e del visibile e la materia. Uno spettrofotometro è costituito da una sorgente di luce, un sistema di selezione della lunghezza d'onda (monocromatore), un comparto per il campione (cuvetta in vetro o quarzo) e un rivelatore che misura l'intensità della radiazione trasmessa. Durante l'analisi, il campione assorbe una frazione della radiazione incidente a specifiche lunghezze d'onda, in funzione della sua composizione chimica e della concentrazione delle specie assorbenti. La misura dell'assorbanza, correlata alla concentrazione tramite la legge di Lambert-Beer, consente di determinare quantitativamente la concentrazione di uno ione o di un composto in soluzione (Shravani S. More et al., 2025).

Prima di eseguire l'analisi del ferro è necessario tarare lo spettrofotometro mediante la costruzione di una retta di taratura a 480 nm. La retta è stata ottenuta utilizzando sei soluzioni standard di Fe^{3+} a concentrazioni pari a 1, 3, 5, 7, 10 e 12 mg/L, preparate a partire da una soluzione madre di cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) con concentrazione di 1 mg/mL. Il bianco è costituito dal solvente (acqua acidula, pH = 2) e dal reagente (tiocianato di potassio, KSCN 20 g/L). Una volta completata la taratura, le analisi sono state effettuate sui campioni precedentemente prelevati dalla colonna e diluiti ulteriormente di un fattore 50, per ottenere una diluizione totale di 250. A partire dall'assorbanza misurata e dall'equazione della retta di taratura (Eq. 2) è stato possibile determinare la concentrazione dello ione ferrico.

$$y = 0,0896x - 0,0781$$



Figura 18: spettrofotometro UV/VIS per l'analisi del Fe^{3+} .

3.4.2 DETERMINAZIONE DEGLI ALTRI METALLI TRAMITE XRF

L'analisi elementare delle soluzioni prelevate dalla colonna di lisciviazione è stata effettuata mediante fluorescenza a raggi X (XRF, *Figura 15*), tecnica già descritta in precedenza. In questa fase, lo strumento è stato utilizzato per determinare le concentrazioni dei metalli medio-pesanti e di altri elementi presenti in soluzione. Gli elementi rilevati sono stati: alluminio (Al), silicio (Si), fosforo (P), zolfo (S), calcio (Ca), manganese (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co) e nichel (Ni). Data la natura liquida dei campioni, l'analisi XRF ha fornito una valutazione semi-quantitativa della composizione elementare, utile per seguire l'andamento della dissoluzione dei metalli nel tempo.

3.5 STUDIO DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE CON LA METODOLOGIA *Life Cycle Assessment*

Lo studio del ciclo di vita (LCA, in inglese *Life Cycle Assessment*) è una metodologia utilizzata per analizzare gli impatti ambientali associati a un prodotto, a un processo o a un'attività. Secondo la definizione riportata dalla norma ISO 14040, lo studio LCA consiste nella raccolta e nella valutazione degli input, degli output e dei potenziali impatti ambientali di un prodotto durante il suo ciclo di vita (ISO, 2006), ed è un ottimo strumento per la quantificazione oggettiva della sostenibilità ambientale. Lo studio adotta un approccio sistemico, poiché non considera esclusivamente la fase di produzione, ma include tutte le fasi associate al ciclo di vita del sistema analizzato. In funzione dell'obiettivo e dei confini del sistema, possono essere considerate: l'estrazione delle materie prime, la produzione, il trasporto, la trasformazione, la distribuzione, l'utilizzo, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale. Questo approccio consente di valutare il carico ambientale complessivo di un sistema e di individuare eventuali trasferimenti d'impatto tra le fasi differenti del processo (ISO, 2006). Considerate le sue peculiarità si presta perfettamente per identificare i punti critici (e di forza) di un processo o per effettuare studi comparativi tra diversi scenari.

La metodologia LCA è regolata principalmente dalle seguenti norme: UNI EN ISO 14040:2021 definisce i principi generali, la valutazione del ciclo di vita, i principi e il quadro di riferimento; mentre, UNI EN ISO 14044:2021 specifica i requisiti e le linee guida per: la definizione dell'obiettivo, il campo d'applicazione, la raccolta dei dati, la valutazione degli impatti e l'interpretazione dei risultati.

La struttura principale di un LCA, come descritta da ISO, 2006 (poi aggiornata al 2021), prevede diverse fasi:

- Definizione dell'obiettivo: tipologia di studio realizzato.
- Definizione dello scopo: descrizione dei diversi fattori chiave: unità funzionale, confini del sistema, procedure di allocazione, metodologie scelte per l'analisi e tipologie d'impatto, eventuali assunzioni.
- Analisi dell'inventario (LCI): raccolta dei dati.
- Valutazione degli impatti (LCIA): valutazione degli impatti sull'ambiente e sull'uomo.

I confini del sistema stabiliscono quali flussi di materia, energia, emissioni e rifiuti devono essere considerati, la scelta dei confini dipende dall'obiettivo dello studio, dalla disponibilità dei dati e dal livello di dettaglio richiesto. Si distinguono diversi approcci per la definizione dei confini del sistema (ISO, 2006):

- *From cradle to grave* (dalla culla alla tomba): include tutte le fasi del ciclo di vita, dall'estrazione delle materie prime fino allo smaltimento finale del prodotto, incluso trasporto e consumi energetici.
- *From cradle to gate* (dalla culla al cancello): comprende l'approvvigionamento delle materie prime, la produzione dell'energia e la produzione. Esclude l'utilizzo e lo smaltimento.
- *From gate to gate* (dal cancello al cancello): include solo le fasi di produzione.
- *From cradle to cradle* (dalla culla alla culla): comprende il recupero e il riciclo del materiale a fine vita che viene utilizzato per creare nuove materie prime o energia, evitando la produzione del rifiuto.

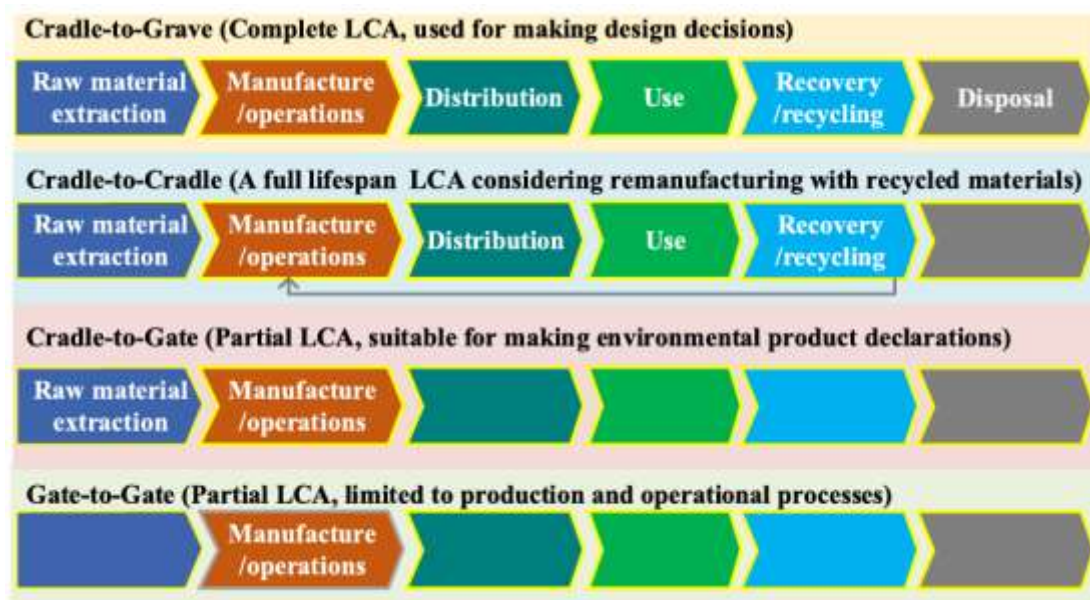


Figura 19: tipologie di studio LCA in base ai confini del sistema (Lai et al., 2022).

La seconda fase di uno studio LCA è l'analisi dell'inventario (LCI), comprende la raccolta e la quantificazione dei flussi di materia ed energia in ingresso e in uscita (input e output) associati a tutte le unità di processo incluse nei confini del sistema. I dati possono essere primari, se derivanti da misurazioni effettive, secondari, se ricavati dalla letteratura, o terziari, se stimati (ISO, 2006).

La terza fase è la valutazione degli impatti (LCIA), consiste nella valutazione della portata degli impatti sull'ambiente e sull'uomo. comprende 4 fasi: classificazione e caratterizzazione (obbligatorie), normalizzazione e pesatura (facoltative). Sulla base del metodo selezionato per l'analisi, le categorie d'impatto, ovvero la classe ambientale, possono riguardare tematiche ambientali specifiche:

- Cambiamento climatico e ambiente (*Climate Change, Ozone Depletion, Particulate Matter, Photochemical Ozone Formation, Acidification, Eutrofication, Freshwater Ecotoxicity*).
- Uso delle risorse (*Resource use fossils, Resource use minerals and metals, water use, Landa use*).
- Salute umana (*Human Toxicity Cancer/Non-Cancer, Ionising Radiation, Photochemical Ozone Formation*).

L'ultima fase dello studio LCA, eseguita in parallelo ai vari step descritti, prevede l'analisi critica dei risultati dell'inventario e della valutazione degli impatti, in relazione all'obiettivo.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DELLA *BLACK MASS*

La *black mass* di questo studio è stata inizialmente sottoposta a una separazione granulometrica tramite setacciatura, ottenendo quattro frazioni dimensionali: $> 500 \mu\text{m}$, compresa tra 300 e $500 \mu\text{m}$, compresa tra 200 e $300 \mu\text{m}$, $< 200 \mu\text{m}$. Tale scelta è stata effettuata per valutare l'eventuale distribuzione preferenziale di alcuni metalli nelle frazioni più grossolane, a causa dell'associazione con frammenti di collettori e altre componenti, e in quelle più fini, in cui sono presenti più materiali catodici. Per ciascuna frazione granulometrica sono state effettuate tre repliche analitiche, al fine di valutare la variabilità dei dati e garantire una sufficiente affidabilità.

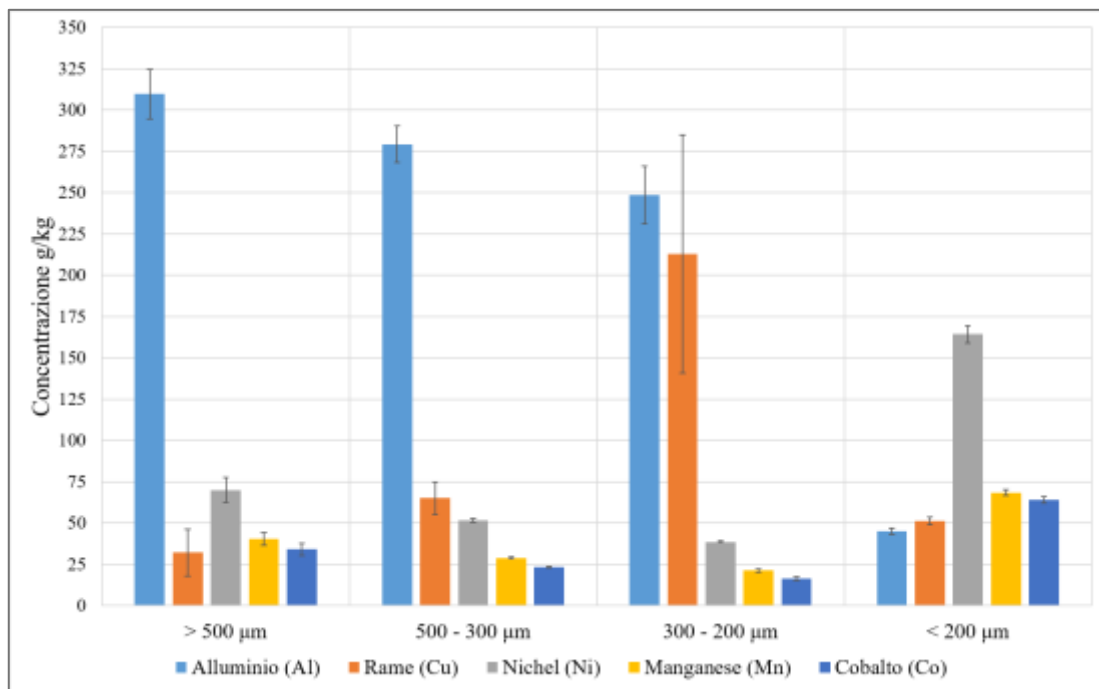


Figura 20: concentrazioni medie di Al, Cu, Ni, Mn e Co nelle quattro frazioni granulometriche della black mass. Le colonne indicano i valori medi delle tre repliche analitiche; le barre la deviazione standard.

La *Figura 20* evidenzia la distribuzione differenziata degli elementi in funzione della granulometria, riportando per ciascun valore la relativa barra di errore definita dalla deviazione standard. L'alluminio presenta la concentrazione più elevata tra gli elementi analizzati nelle tre frazioni di dimensioni maggiori, con un valore massimo in quella $> 500 \mu\text{m}$. I risultati sono coerenti con la presenza di frammenti di collettori di corrente, che tendono a rimanere più grossolani dal pretrattamento. Il rame mostra una maggiore concentrazione nella frazione a

300 μm , tuttavia, essa presenta un'elevata variabilità, spiegata probabilmente dall'eterogeneità dei campioni.

Per i restanti tre metalli (Ni, Mn, Co), il profilo di concentrazione mostra un andamento opposto rispetto a quello osservato per l'alluminio e per il rame, con un accumulo prevalente all'interno della frazione granulometrica inferiore a 200 μm . Per tutti e tre gli elementi, il valore minimo di concentrazione si attesta invece nella frazione compresa nella classe dimensionale di 300 μm .

Nel complesso, il confronto tra le differenti frazioni evidenzia una separazione granulometrica coerente tra le principali costituenti della *black mass*. Le frazioni più grossolane mostrano un arricchimento prevalente in Al e Cu, attribuite alla presenza di collettori di corrente. Diversamente, la frazione più fine registra una concentrazione superiore di Ni, Mn e Co, riconducibili ai materiali attivi catodici. Tali evidenze confermano come la granulometria rappresenti un parametro critico per la caratterizzazione della *black mass*, in grado di orientare e ottimizzare la selezione delle successive operazioni di recupero idrometallurgico.

La selezione dei cinque elementi illustrati nel grafico è stata effettuata per esigenze di chiarezza e rappresentatività. I restanti elementi individuati presentano concentrazioni inferiori al 10% che, nello stesso grafico, risulterebbero di difficile visualizzazione. Nel loro insieme, mercurio, zinco, gallio, fosforo, ferro, zolfo, antimonio, rubidio, molibdeno, arsenico, niobio, zirconio e selenio costituiscono il 7,95% in peso della *black mass*.

4.2 RISULTATI DELLA LISCIVIAZIONE CHIMICA

4.2.1 STUDIO DEL pH

La *black mass*, non setacciata, è stata poi utilizzata per le quattro prove di lisciviazione in colonna. Nelle prime 6 ore dall'avvio dell'esperimento si è osservato un progressivo aumento del pH, con valori che hanno superato il range ottimale (compreso tra 1 e 3,5). Per questo motivo è stato necessario aggiungere l'acido più volte, per riportare la soluzione a un pH prossimo a 1,8. Questo comportamento si è verificato nonostante, durante queste prime ore, una certa quantità di acido solforico fosse costantemente immessa nella soluzione, con lo scopo di compensare l'aumento del pH. Superate le prime 6 ore, l'andamento del pH ha una tendenza opposta: dopo una fase di stabilità, i valori diminuiscono gradualmente.

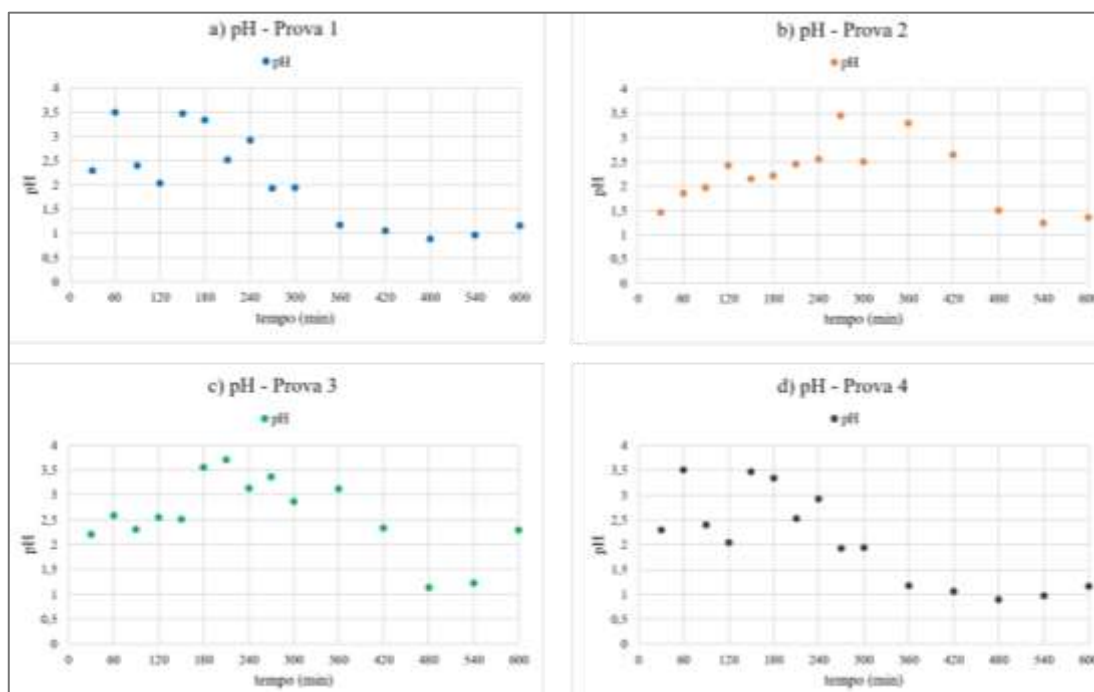


Figura 21: andamenti del pH durante le 4 prove.

La Figura 21 illustra l'evoluzione del pH nel corso delle quattro prove di lisciviazione condotte in colonna. Seppur in condizioni operative differenti, l'andamento è analogo, suddiviso in due fasi distinte. Nelle prime sei ore dall'avvio di ciascuna prova si registra un incremento del pH, con valori che tendono a superare l'intervallo operativo ottimale identificato per il processo (compreso tra 1 e 3,5). Per mantenere la soluzione attorno a valori prossimi a 1,8, è stato necessario effettuare aggiunte di acido solforico. Questo fenomeno si è verificato nonostante l'immissione continua di acido, pensata proprio per compensare l'aumento del pH nelle prime fasi del trattamento. Ciò dimostra come la *black mass* e i

composti al suo interno richiedano elevate quantità di acido: le reazioni di dissoluzione e neutralizzazione tendono infatti a far salire il pH, sebbene con un'intensità diversa tra le quattro prove.

Dopo circa sei ore, il comportamento del sistema cambia e i valori iniziano a scendere progressivamente. In questa seconda fase si raggiunge una condizione più stabile, in cui l'aggiunta continua di acido solforico è sufficiente a mantenere il pH entro i limiti desiderati o a farlo diminuire leggermente. Dopo poco tempo, si rende persino necessario sospendere l'immissione di acido per evitare che la soluzione abbia un pH troppo basso. Questo cambio di tendenza è legato al progressivo esaurimento dei composti più reattivi presenti nel solido. Nel complesso, questo andamento conferma quanto sia importante monitorare e controllare il pH durante tutta la durata della lisciviazione. Mantenere l'acidità a livelli corretti è infatti fondamentale per favorire la dissoluzione dei metalli e garantire la confrontabilità tra i diversi esperimenti. Gli aggiustamenti effettuati con l'acido solforico hanno permesso di contenere le variazioni rispetto ai valori previsti, bilanciando il forte consumo iniziale di acido comune a tutti i test.

4.2.2 STUDIO DELLO IONE FERRICO (Fe^{3+})

L'analisi dello ione ferrico è stata effettuata sui campioni prelevati durante le quattro prove. Essi sono di due tipologie: prelievi dal becher e prelievi dal tubo. I campioni prelevati dal becher provengono dalla soluzione contenuta nel recipiente di raccolta, da cui viene prelevato il liquido per le analisi; essi rappresentano quindi una concentrazione complessiva degli elementi presenti nella soluzione. I campioni prelevati dal tubo, invece, sono stati raccolti direttamente all'uscita della colonna e successivamente filtrati, per cui le concentrazioni misurate fanno riferimento alla soluzione in un preciso minutaggio della prova. Tale distinzione è stata fatta al fine di confrontare l'andamento istantaneo della concentrazione di Fe^{3+} nella soluzione della colonna con la concentrazione complessiva della soluzione raccolta nel becher. Quindi, i campioni prelevati dal tubo consentono di osservare le variazioni temporali della concentrazione in corrispondenza di specifici intervalli della prova, mentre quelli prelevati dal becher permettono di valutare la composizione media. Inoltre, è così possibile valutare l'effetto del mescolamento e dell'accumulo del liquido raccolto sull'andamento delle concentrazioni misurate.

L'analisi allo spettrofotometro ha fornito le assorbanze di ogni campione, dalle quali è stato possibile calcolare la concentrazione dello ione ferrico e creare un grafico.

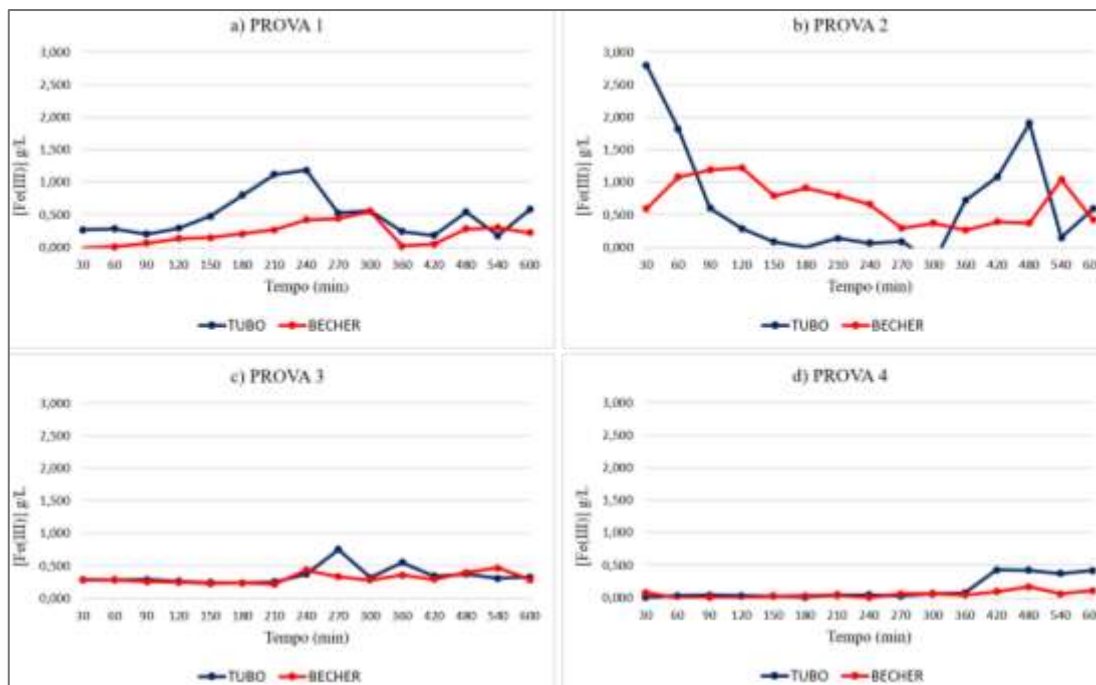


Figura 22: andamento del Fe^{3+} nelle quattro prove di lisciviazione.

Nei grafici relativi alla prima prova (Figura 22a, $\text{Fe}^{2+} = 0$ g/L, flusso = 2,5 ml/min) e alla terza prova (Figura 22c, $\text{Fe}^{2+} = 0$ g/L, flusso = 5 ml/min), condotte in assenza di ione ferroso in

soluzione, si osserva che la concentrazione massima di Fe^{3+} , derivante esclusivamente dalla *black mass*, viene raggiunta approssimativamente a metà della prova, per poi stabilizzarsi o diminuire come mostrato nei grafici. Questo andamento indica che la solubilizzazione del ferro presente nel solido è inizialmente favorita dall'ambiente acido, ma con il proseguire della lisciviazione, la frazione di ferro facilmente solubilizzabile diminuisce, per cui la concentrazione di Fe^{3+} ha un picco in corrispondenza della quarta ora e poi smette di crescere. Bisogna comunque considerare che il valore misurato è l'esito combinato di diversi fattori: la dissoluzione della *black mass*, le reazioni di ossidoriduzione e la diluizione del sistema.

Al contrario, nella seconda prova (*Figura 22b*, $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$, flusso = 2,5 ml/min) e alla quarta prova (*Figura 22d*, $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$, flusso = 5 ml/min), dove è stato aggiunto ione ferroso sin dall'inizio, il valore massimo di Fe^{3+} si osserva nelle ultime tre ore. Tale comportamento si spiega con la progressiva ossidazione dello ione ferroso in ione ferrico, che va a sommarsi con il ferro estratto dalla *black mass*.

L'andamento descritto per le prove vale sia per i campioni prelevati dal tubo sia in quelli del becher, anche se i due metodi di prelievo presentano valori simili. I campioni del tubo rappresentano la composizione istantanea della soluzione in uscita dalla colonna in un momento ben preciso, permettendo di cogliere chiaramente le variazioni di Fe^{3+} nel tempo. I campioni del becher, invece, mostrano la concentrazione media della soluzione accumulata nel contenitore, influenzata dal continuo mescolamento dei volumi raccolti. Di conseguenza, nei campioni del becher le variazioni di concentrazione risultano più attenuate rispetto a quelle puntuali registrate all'uscita della colonna. Il confronto tra le due modalità di campionamento permette quindi di distinguere tra l'evoluzione istantanea del processo e la composizione media della soluzione finale.

4.2.3 STUDIO DELL'EFFICIENZA D'ESTRAZIONE DEI METALLI

I campioni prelevati durante le quattro prove di lisciviazione sono stati analizzati presso un laboratorio esterno, al fine di determinare le concentrazioni degli elementi con maggiore importanza strategica ed abbondanza. I risultati sono stati distinti in base al punto di prelievo, tubo e becher, e rappresentati graficamente in funzione del tempo. Queste operazioni hanno permesso di valutare il trasferimento dei metalli dalla *black mass* alla soluzione lisciviante e di confrontare i diversi comportamenti a seconda della tipologia della prova. Esse si distinguono per la velocità del flusso e per la presenza di Fe^{2+} .

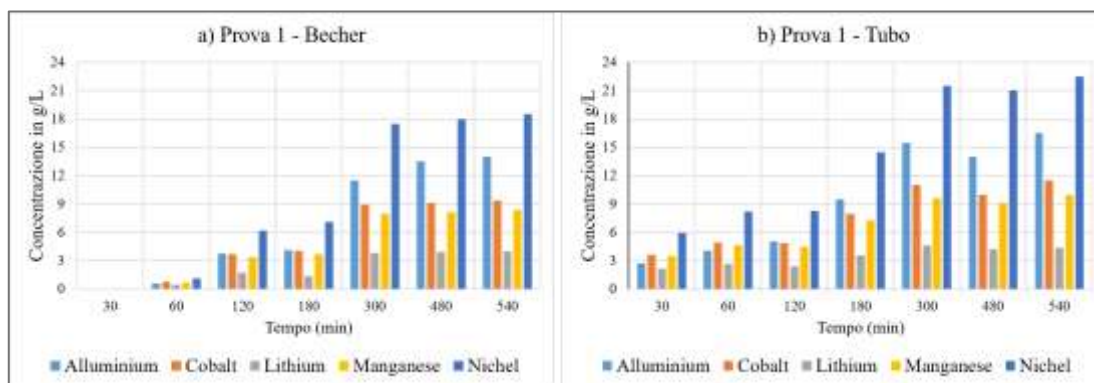


Figura 23: grafici della prova 1 ($\text{Fe}^{2+} = 0 \text{ g/L}$, flusso = 2,5 ml/min).

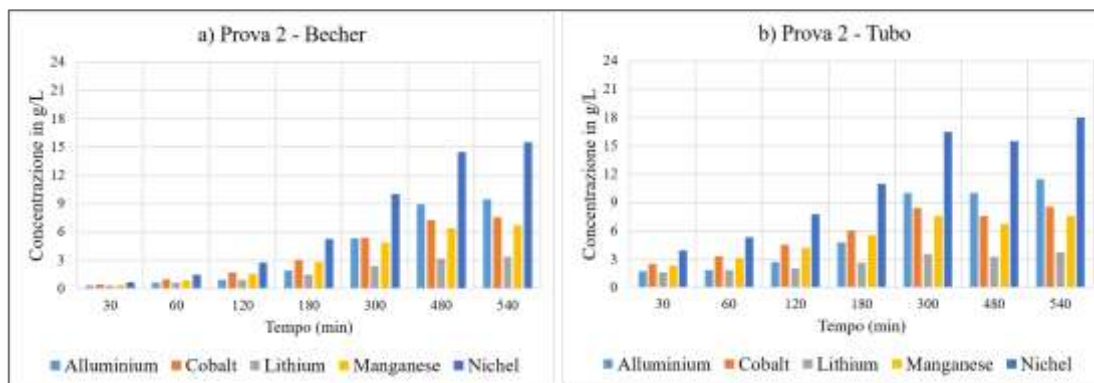


Figura 24: grafici della prova 2 ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$, flusso = 2,5 ml/min).

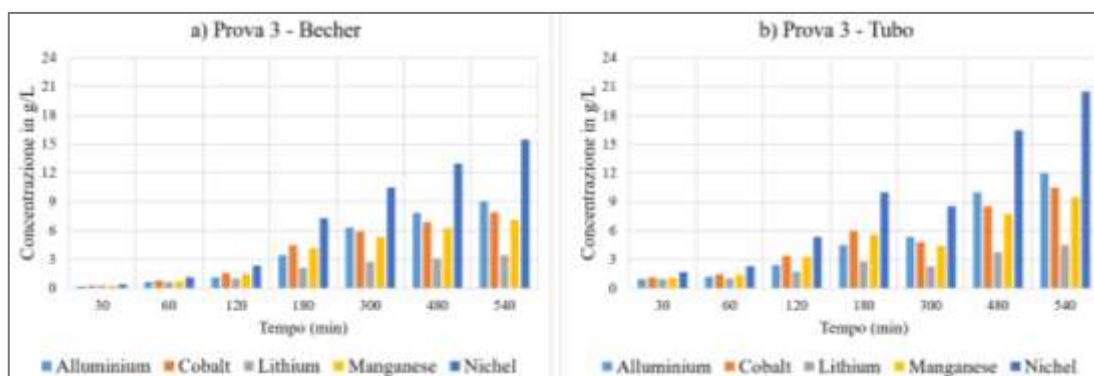


Figura 25: grafici della prova 3 ($Fe^{2+} = 0 \text{ g/L}$, flusso = 5 ml/min).

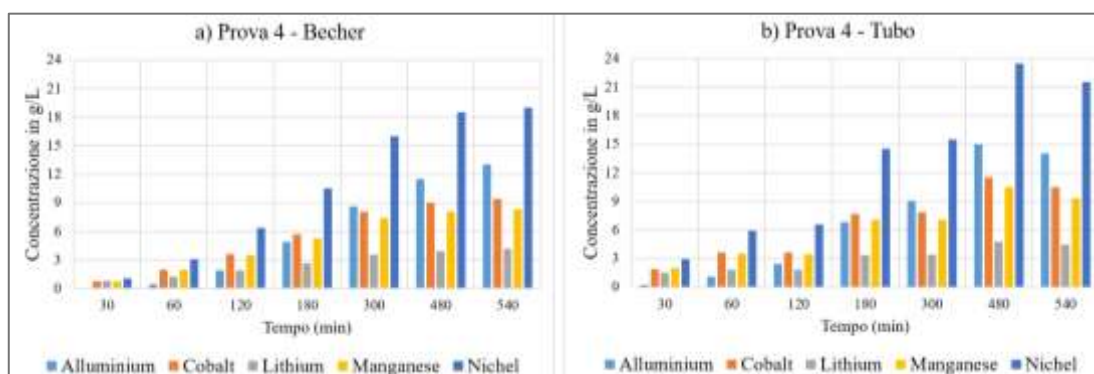


Figura 26: grafici della prova 4 ($Fe^{2+} = 1 \text{ g/L}$, flusso = 5 ml/min).

Per tutte le prove e per tutti gli elementi, le concentrazioni misurate nei campioni prelevati dal tubo risultano maggiori rispetto quelle dal becher. Questa differenza può essere attribuita all'assenza di diluizione della soluzione in corrispondenza del punto di prelievo. Al contrario, il campione del becher può risultare diluito in seguito all'aggiunta dell'acido solforico. Nonostante questa differenza, l'andamento dei metalli tra tubo e becher è simile, quindi confrontabile.

Per i singoli elementi possiamo trarre queste considerazioni:

- Litio: in tutte le prove mostra un incremento graduale e costante per tutta la durata del processo. A differenza degli altri metalli, la sua concentrazione cresce più lentamente, senza mostrare picchi pronunciati o variazioni improvvise.
- Cobalto: presenta un comportamento simile per tutte le prove. Nella prima ora risulta tra le specie più abbondanti, pur venendo poi superato a causa di un andamento di crescita regolare. Tuttavia, il rilascio del cobalto inizia in anticipo rispetto agli altri elementi, dimostrando un'elevata mobilità fin dalle prime fasi del trattamento.
- Alluminio: il suo aumento si concentra principalmente a partire da metà prova in tutti e quattro gli esperimenti. Pur mantenendo valori inferiori rispetto agli altri metalli, la sua presenza risulta uniforme tra i diversi test. Essendo l'alluminio associato ai

collettori di corrente, il suo incremento tardivo suggerisce una dissoluzione più lenta e progressiva delle particelle. La relativa uniformità delle concentrazioni di alluminio tra le diverse prove suggerisce inoltre che la variazione della velocità del flusso e la presenza di Fe^{2+} (prova 2 e 4, *Figura 24 e 26*) abbiano avuto un effetto meno evidente sulla sua dissoluzione rispetto a quanto osservato per Li, Co, Mn e Ni.

- Nichel: è l'elemento più abbondante fin dalle fasi iniziali. La sua concentrazione aumenta in modo significativo fino a circa metà della prova, dove raggiunge un picco. Successivamente, la crescita rallenta stabilizzandosi su un valore di plateau che indica la riduzione della velocità di dissoluzione. Nella prova 4 (*Figura 26*) si hanno le concentrazioni maggiori sia nei campioni prelevati al becher sia al tubo. Tale differenza rispetto alle altre prove suggerisce che una maggiore velocità di flusso e il conseguente incremento del ricircolo favoriscano il trasferimento in soluzione del nichel.
- Manganese: in tutte le prove mostra un andamento costante e graduale durante tutto l'esperimento. Si nota un aumento di dissoluzione durante la prova 4 (*Figura 26*) proprio come il nichel.

La presenza dello ione ferroso (Fe^{2+}) modifica la cinetica di lisciviazione dei metalli e il suo effetto varia in funzione della velocità di flusso adottata.

Nella prova 2 (*Figura 24*), la presenza del ferro determina un incremento più rapido delle concentrazioni in soluzione durante la prima ora; successivamente, la dissoluzione subisce un rallentamento rispetto alla prova 1 in assenza di ferro (*Figura 23*). Ciò indica che, a velocità di flusso contenute, l'azione di Fe^{2+} sulla velocità iniziale di dissoluzione risulta più evidente nelle prime fasi del trattamento.

Nella prova 4 (*Figura 26*), la presenza dello ione ferroso mantiene una cinetica di dissoluzione più favorevole durante tutto l'esperimento. Il maggiore ricircolo della soluzione migliora infatti il contatto tra la *black mass* e l'agente riducente, mantenendo nel tempo le condizioni ideali per la dissoluzione dei materiali attivi.

L'andamento delle concentrazioni nel tempo consente di descrivere la cinetica di lisciviazione, ma non è sufficiente, da solo, a stabilire quale condizione operativa abbia determinato la maggiore quantità complessiva di metalli trasferita in soluzione. A tale scopo è stata quindi calcolata l'efficienza di estrazione al termine delle prove.

L'efficienza di estrazione è stata calcolata per il litio, l'alluminio, il cobalto, il manganese e il nichel, con l'obiettivo di quantificare la frazione di ciascun elemento trasferita dalla *black mass* alla soluzione, durante l'esperimento di lisciviazione.

Il calcolo è stato effettuato considerando la concentrazione dell'elemento presente nella soluzione finale e quella residua nella *black mass* al termine dell'esperimento. L'efficienza d'estrazione (η_x) è stata determinata con la seguente equazione (Eq. 3):

$$\eta_x = \frac{C_{fx} * V_f}{C_{fx} * V_f + C_{fmx} * m_f} * 100$$

dove:

- η_x è l'efficienza d'estrazione dell'elemento (x) espressa in percentuale.
- C_{fx} è la concentrazione finale dell'elemento nella soluzione, espressa in g/L.
- V_f è il volume finale della soluzione, espresso in L.
- C_{fmx} è la concentrazione dell'elemento nella *black mass* residua, espressa in g/kg.
- m_f è la massa finale delle *black mass* residua, espressa in kg.

Al numeratore troviamo la quantità dell'elemento trasferita nella soluzione, mentre al denominatore la somma tra quest'ultima e la quantità dello stesso elemento rimasta nella massa residua. Il rapporto tra massa presente in soluzione e quella complessiva permette di determinare la percentuale d'estrazione dell'elemento.

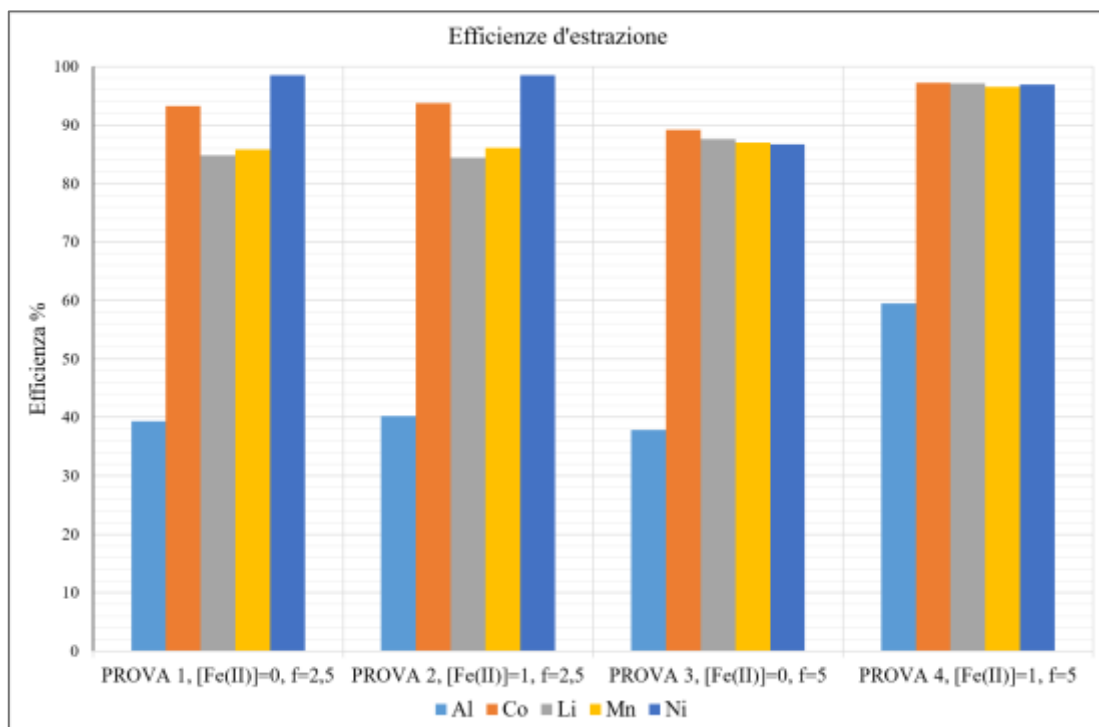


Figura 27: grafico raffigurante le efficienze dei cinque elementi nelle quattro prove.

Le considerazioni che possiamo trarre dai dati del grafico (*Figura 27*) sono le seguenti:

- Alluminio: presenta le efficienze più basse tra gli elementi analizzati. Le prime tre prove sono simili (39,3%, 40,3%, 37,8%) mentre l'efficienza maggiore si ha nella prova 4 ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min, 59,5%).
- Cobalto: mostra un'elevata efficienza di estrazione, dalla prova 1 alla 4 rispettivamente di: 93,3%, 93,8%, 89,1 % e 97,2%. Il valore minimo si ha nella prova 3 ($\text{Fe}^{2+} = 0 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min), mentre il massimo è raggiunto nella prova 4 ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min).
- Litio: presenta delle efficienze simili per le prime tre prove (84,5%, 84,8% e 87,6%), mentre nella quarta ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min) si osserva un aumento di circa il 10%, raggiunge il 97,1%.
- Manganese: presenta un'efficienza simile in tutte le prime tre prove (85,8%, 86,1%, 87%). Per questo metallo il valore minimo si ha nella prova 1 ($\text{Fe}^{2+} = 0 \text{ g/L}$ e flusso = 2,5 ml/min), mentre il massimo nella 4 ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min).
- Nichel: è il metallo con i valori maggiori, rispetto agli altri, in tutte le quattro prove (98,5%, 98,5%, 86,7%, 97%). L'efficienza minore si ha nella prova 3 ($\text{Fe}^{2+} = 0 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min), mentre la maggiore nella prova 1 e 2 (rispettivamente: $\text{Fe}^{2+} = 0 \text{ g/L}$ e flusso = 2,5 ml/min e $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e flusso = 2,5 ml/min).

Il confronto tra le quattro prove evidenzia che, al termine della lisciviazione, le efficienze di estrazione di cobalto, litio, manganese e nichel risultano generalmente elevate in tutte le condizioni sperimentali considerate. In particolare, questi quattro metalli, mostrano valori finali compresi approssimativamente tra l'84,5% e il 98,5%, mentre l'alluminio presenta efficienze più contenute.

Sebbene la prova 4 ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e flusso = 5 ml/min) presenti i valori più elevati per diversi elementi (Al, Co, Li, Mn), le differenze osservate rispetto alle altre prove non possono essere considerate significative in assenza di ulteriori repliche sperimentali. Stesso concetto vale per la prova 3, che mostra i valori più bassi per alcuni metalli (Al, Co, Ni), ma tali differenze devono essere interpretate come variazioni descrittive tra le condizioni sperimentali e non come prova conclusiva.

Il confronto è comunque importante per evidenziare come la presenza dello ione ferroso (Fe^{2+}) e la velocità di flusso influenzino la cinetica di lisciviazione. Nelle prove in cui è presente lo ione (prova 2 e 4) l'aumento di concentrazione in soluzione risulta più rapido nella fase iniziale; nella condizione che include anche un flusso maggiore (prova 4), l'incremento della concentrazione rimane più elevato durante tutto l'esperimento.

Questo risultato indica che le condizioni operative analizzate possono modificare il tempo necessario per raggiungere un determinato livello di dissoluzione, senza determinare necessariamente differenze rilevanti nella quantità finale del metallo estratto. Il miglioramento della cinetica di reazione, da un punto di vista applicativo, indica comunque un vantaggio nella quantità di tempo necessaria a raggiungere elevate efficienze d'estrazione.

Considerando la media tra le quattro prove, il nichel è l'elemento estratto con più efficienza, circa il 95,2%, seguito dal cobalto con 93,3%, dal manganese con 88,9% e dal litio con 88,5%. L'alluminio presenta invece un'efficienza media inferiore pari a 44,2%.

4.3 ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE

L'obiettivo dello studio di sostenibilità ambientale è confrontare il processo di recupero dei metalli strategici contenuti nella *black mass* da batterie agli ioni litio con la produzione primaria degli stessi metalli a partire da risorse minerarie vergini. In particolare, lo studio valuta il potenziale impatto climatico associato al recupero di litio, cobalto, manganese e nichel mediante un processo idrometallurgico di lisciviazione chimica.

Lo studio LCA è stato condotto mediante il *software LCA for Expert*, utilizzando il *database Life Cycle Engineering*. La valutazione è stata condotta secondo i principi e i requisiti indicati dalle norme UNI EN ISO 14040 e UNI EN ISO 14044, che definiscono rispettivamente il quadro generale, i principi, la metodologia e i requisiti applicabili agli studi di valutazione del ciclo di vita. Per la quantificazione degli impatti ambientali è stato adottato il metodo *Environmental Footprint 3.1* ("*Product and Organisation Environmental Footprint*"), sviluppato nell'ambito dell'iniziativa della Commissione europea per la valutazione dell'impronta ambientale di prodotti e organizzazioni. Tra le categorie d'impatto previste dal metodo è stata selezionata la *Climate Change*, che utilizza come indicatore la *Carbon Footprint*. Quest'ultimo è espresso in chilogrammi di anidride carbonica equivalente (kg CO₂ eq.) e consente di confrontare il potenziale di riscaldamento globale di ciascun gas serra con quello dell'anidride carbonica, mediante opportuni fattori di caratterizzazione.

L'unità funzionale scelta per lo studio è pari a 1 kg di *black mass* prodotta dal processo di pretrattamento delle batterie al litio esauste. Tutti i flussi di materie ed energia e tutti gli impatti ambientali sono stati quindi riferiti a tale quantità.

La *Figura 28* mostra i confini del sistema e i due scenari considerati nell'analisi. Lo Scenario 1 descrive il processo di recupero di Li, Co, Mn e Ni sviluppato in questo studio, confrontato con la produzione convenzionale degli stessi a partire da materia prima vergine:

- **Pretrattamento:** comprende le operazioni necessarie per trasformare le batterie al litio esauste in *black mass* idonea al recupero idrometallurgico. In generale, comprende: messa in sicurezza, scarica delle batterie, smontaggio, frantumazione, macinazione e separazione delle frazioni grossolane contenenti involucri e plastiche. In questo studio il consumo di energia elettrica è associato alle operazioni di lavaggio e separazione della frazione fine derivante dal trattamento meccanico (Zackrisson & Schellenberger, 2023).
- **Lisciviazione chimica:** la *black mass* è trattata con una soluzione acida contenente acido solforico e solfato ferroso. Il primo favorisce la dissoluzione dei metalli, mentre lo ione ferroso agisce da riducente, facilitandone la solubilizzazione. Le condizioni

operative adottate sono quelle identificate come le più favorevoli nel Piano Sperimentale (*Tabella 3 - prova 4*, $[Fe^{2+}] = 1 \text{ g/L}$, *flusso* = 5 ml/min). Al termine dell'operazione si ottiene una soluzione (*leaching liquor*) ricca di ioni metallici.

- Elettrodialisi: tale processo costituisce un'operazione di purificazione e trattamento della soluzione, finalizzata alla separazione dei metalli prima del recupero finale. L'elettrodialisi è una tecnologia basata sull'applicazione di un campo elettrico per indurre la migrazione degli ioni attraverso membrane selettive a scambio ionico. In funzione della configurazione del sistema e delle proprietà delle membrane, gli ioni monovalenti (come Li^+) e multivalenti (come Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}) possono essere trasferiti o trattenuti in modo differenziale, permettendo l'arricchimento o la separazione selettiva delle specie metalliche (T. Zhang et al., 2024). In questo studio, il processo è finalizzato all'ottenimento di una soluzione purificata destinata al recupero dei metalli.
- Recupero dei metalli: la soluzione purificata è trattata con carbonato di sodio (Na_2CO_3), impiegato come reagente precipitante, allo scopo di recuperare litio, cobalto, manganese e nichel sottoforma di composti solidi. L'energia elettrica necessaria per le operazioni, quali agitazione, separazione e trattamento del prodotto, è inclusa nell'inventario.

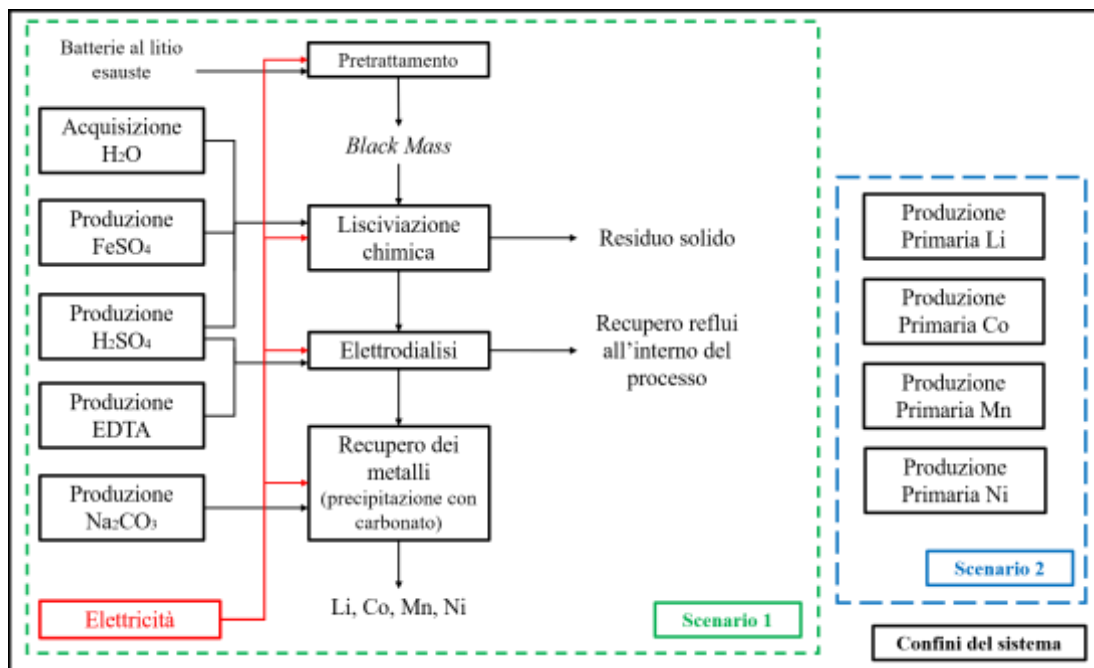


Figura 28: confini del sistema.

Lo Scenario 2 rappresenta la produzione primaria dei metalli in esame a partire da materie prime vergini. Per ciascun metallo sono state considerate le principali fasi di estrazione, trattamento, raffinazione e purificazione necessarie per ottenere prodotti equivalenti, sia in qualità che quantità, a quelli recuperati nel primo scenario. I processi sono stati selezionati dal *database LCA for Expert* e adattati alla quantità di metallo effettivamente ottenuta in laboratorio. Nello specifico, i quattro elementi sono stati selezionati nel database LCA facendo riferimento alle differenti specie chimiche disponibili: per il litio è stato considerato il carbonato di litio, per il cobalto e il nichel la forma metallica, mentre per il manganese è stato adottato come riferimento il ferromanganese ad alto carbonio al 78%.

L'obiettivo dell'analisi è valutare se il processo di recupero studiato presenti dei vantaggi ambientali rispetto alla produzione primaria, quali siano ed eventuali *hotspot* e punti di forza e se l'impiego dello ione ferroso nel processo di lisciviazione comporti un miglioramento dell'efficienza di estrazione tale da compensare gli impatti ambientali associati al suo utilizzo.

Tabella 4: analisi dell'inventario, Scenario 1.

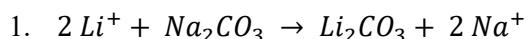
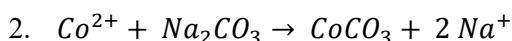
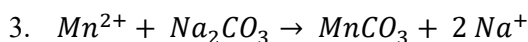
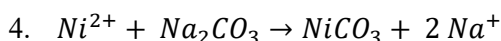
	INPUT		OUTPUT	
PRETRATTAMENTO	Energia	0,17 kWh	<i>Black mass</i>	1,00 kg
LISCIVIAZIONE	<i>Black mass</i>	1,00 kg	<i>Leaching liquor</i>	6,28 kg
	H ₂ SO ₄	1,28 kg		
	FeSO ₄	0,013 kg		
	H ₂ O	4,30 kg	Residuo solido	0,31 kg
	Energia	0,57 kWh		
ELETTRODIALISI	<i>Leaching liquor</i>	6,28 kg	Soluzione purificata	0,48 kg
	H ₂ SO ₄	0,10 kg		
	EDTA	0,07 kg	Refluo	5,98 kg
	Energia	0,75 kWh		
RECUPERO METALLI	Soluzione purificata	0,48 kg	Li ₂ CO ₃	0,110 kg
			Co	0,047 kg
	Na ₂ CO ₃	0,49 kg	FeMn 78%	0,54 kg
	Energia	0,5 kWh	Ni	0,095 kg

Nella Tabella 4 è riportata l'analisi dell'inventario relativa allo Scenario 1, riferita all'unità funzionale di 1 kg di *black mass*. Per lo Scenario 2 i processi sono quelli relativi alla produzione primaria di litio, cobalto, manganese e nichel nei quantitativi riportati in tabella. Per ciascun processo sono indicati i flussi di materia ed energia in ingresso e in uscita, tra cui i reagenti impiegati, i prodotti ottenuti, i reflui e il residuo solido.

Assunzioni per il processo di lisciviazione:

- Consumi energetici: la stima dell'energia consumata durante il processo di lisciviazione (della durata di 10 h) è stata effettuata basandosi sui dati operativi dell'agitatore (0,53 kW) (ArgoLab, 2026) e della pompa a vuoto (0,04 kW) (VACUUBRAND, 2026). Il valore così ottenuto è stato ridotto di un fattore pari a 10; tale riduzione si giustifica ipotizzando un'ottimizzazione dell'efficienza energetica tipica del passaggio su scala industriale, dove l'aumento dei volumi trattati determina una concentrazione dei consumi specifici.

- Residuo solido: la frazione solida residua è stata esclusa dai bilanci di materia in quanto, in virtù del suo significativo contenuto di elementi d'interesse (quali grafite e residui metallici), è destinata a successive fasi di lavorazione e trattamento.
- Refluo: il reflu generated dal processo non è stato compreso nell'analisi, ipotizzandone il completo ricircolo per l'esecuzione di nuove prove di lisciviazione.
- Dati terziari: al fine di quantificare i prodotti finali della precipitazione di Li, Co, Mn e Ni in forma di carbonato utili alla costruzione dello Scenario 2, è stata utilizzata la stechiometria della reazione (Reazioni 1 – 4). Il manganese recuperato sperimentalmente è stato ottenuto sotto forma di carbonato di manganese; poiché nel *database* LCA non era disponibile un *dataset* specifico per tale composto, è stato utilizzato come riferimento il ferromanganese ad alto carbonio al 78% (HC FeMn 78%). Per rendere i dati compatibili ai fini dell'analisi, la massa di Mn recuperata è stata divisa per 0,78.



Analogamente al manganese, anche per il cobalto e il nichel non era disponibile un *dataset* specifico per i rispettivi carbonati; si è scelto pertanto di utilizzare come riferimento le corrispondenti forme metalliche.

Analizzando la *Tabella 4* emerge che i flussi in ingresso più rilevanti in termini quantitativi sono rappresentati dall'acido solforico, dall'acqua di processo e dall'energia elettrica, associata alle operazioni di agitazione, pompaggio e controllo delle condizioni operative. La *black mass* costituisce l'unica materia prima seconda in ingresso, mentre tutti gli altri flussi corrispondono a reagenti chimici e servizi di processo.

In uscita dal processo, oltre ai metalli recuperati, si ottengono il residuo solido, derivante dalla frazione di *black mass* non lisciviata in colonna, e un flusso di acque reflue contenente ioni metallici residui e sali solubili. Per quanto riguarda il reflu liquido, questo può essere ricircolato direttamente all'interno del processo; tuttavia, si renderanno necessari ulteriori test sperimentali in fase di ottimizzazione per determinare il numero massimo di cicli di riutilizzo effettivi. Il residuo solido, invece, è caratterizzato da un'elevata presenza di grafite e può quindi essere inviato a successive fasi di valorizzazione, volte a valutarne la qualità e le potenziali applicazioni industriali.

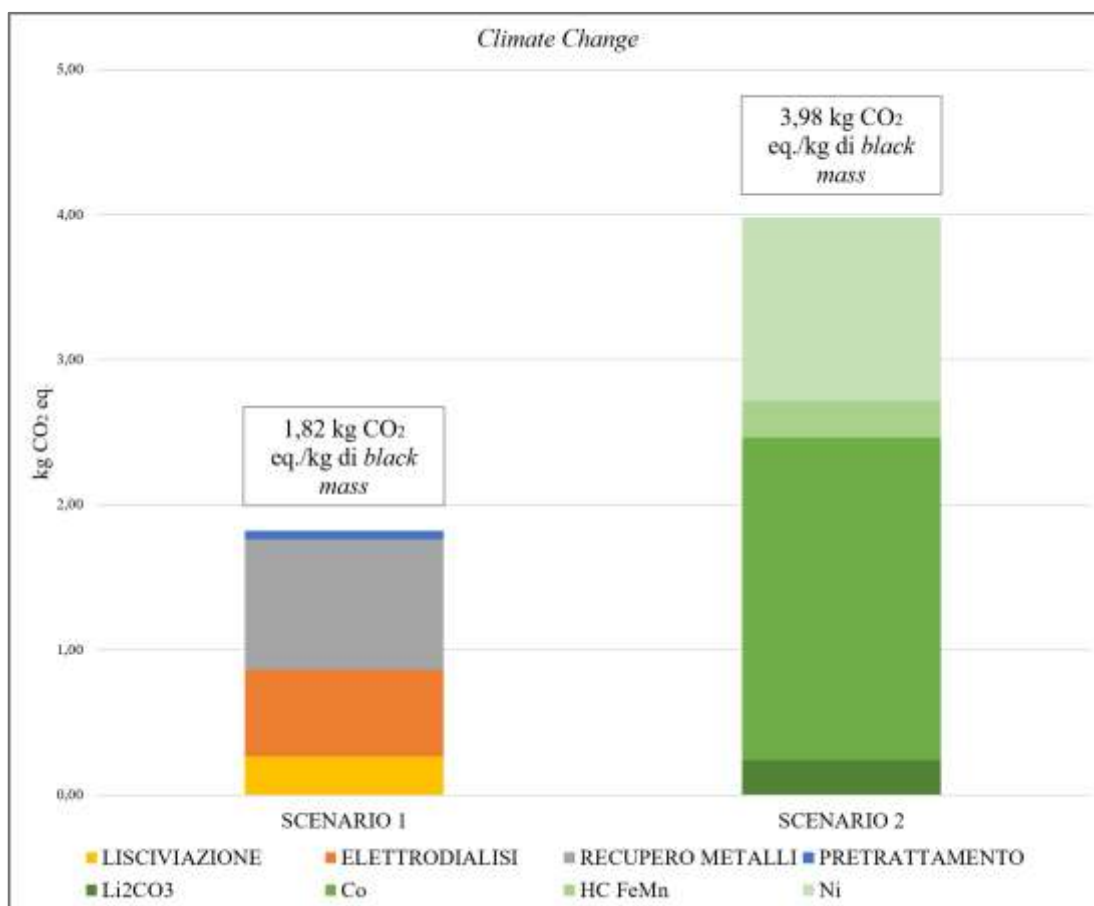


Figura 29: effetti dello Scenario 1 e dello Scenario 2 sul Climate Change

Le fasi di classificazione e caratterizzazione, condotte sulla categoria d'impatto *Climate change* del metodo *Environmental footprint 3.1*, hanno permesso di stimare gli impatti dei due processi (Figura 29). L'obiettivo di tale analisi è duplice:

- Confrontare l'impatto ambientale dello Scenario 1 in laboratorio per il recupero di Li, Co, Mn e Ni dalla *black mass*, con quello associato alla produzione primaria (scenario 2) degli stessi metalli, al fine di verificarne la sostenibilità ambientale.
- Confrontare, all'interno del processo di riciclo, le fasi e i flussi con il maggior contributo alla *carbon footprint*, in modo da individuare possibili miglioramenti.

Dal grafico si osserva che il processo di riciclo sviluppato in laboratorio (scenario 1) genera un impatto inferiore rispetto alla produzione primaria (scenario 2) con un potenziale risparmio del 55%. Complessivamente, il primo ha prodotto un impatto di 1,82 kg CO₂ eq., mentre il secondo di 3,98 kg CO₂ eq.

Questa differenza di 2,16 kg CO₂ eq. è un risultato che non era scontato, poiché il processo di riciclo richiede comunque energia elettrica e reagenti chimici (acido solforico, solfato ferroso, EDTA, carbonato di sodio), oltre alle operazioni di pretrattamento e gestione dei residui.

L'analisi dei contributi relativi alla produzione primaria evidenzia che il cobalto metallico è il principale responsabile dell'impatto climatico dello Scenario 2, pur essendo in quantità inferiore (0,047 kg) rispetto al carbonato di litio e al ferromanganese. La sua produzione impatta per circa il 56% del totale, con un valore di circa 2,22 kg CO₂ eq.; tale risultato indica che il peso ambientale del cobalto non dipende principalmente dalla quantità prodotta, bensì dall'elevato impatto unitario della sua produzione primaria. Al contrario il manganese, che è il più abbondante in termini di quantità (0,54 kg), non contribuisce in modo significativo all'impatto, ma rappresenta solo il 6,3% del totale (0,25 kg CO₂ eq.). La stessa cosa vale per il carbonato di litio che vale circa il 6,1% (0,24 kg CO₂ eq.). Il nichel metallico, invece, è il secondo fattore più impattante, con un valore del 31,8% e una quantità di 1,27 kg CO₂ eq. Il principale vantaggio del processo dello Scenario 1 è evitare la produzione di cobalto, che è il processo più impattante sul *Climate change*.

L'analisi dello Scenario 1 evidenzia il contributo specifico di ciascuna fase del processo: pretrattamento, lisciviazione, elettrodialisi e recupero metalli. L'impatto ambientale complessivo risulta non equamente distribuito, il valore maggiore si riscontra nel recupero dei metalli, che genera circa 0,90 kg CO₂ eq., pari al 49,4% del totale. A seguire troviamo l'elettrodialisi con 0,6 kg CO₂ eq. (32,9%), mentre la lisciviazione incide in misura minore con un valore di circa 0,27 kg CO₂ eq. (14,6%). Infine, il pretrattamento mostra il contributo più contenuto con 0,06 kg CO₂ eq. (3,1%).

Il contributo dei singoli processi che compongono lo Scenario 1 è rappresentato nella *Figura 30* mediante grafici a torta, che mostrano la ripartizione dell'impatto sulla categoria *Climate change* tra i principali flussi in ingresso. La fase di pretrattamento non è riportata poiché il suo impatto deriva esclusivamente dal consumo di energia elettrica, che risulta pari a circa 0,06 kg CO₂ eq.

La *Figura 30a* rappresenta la fase di lisciviazione, dove si vede che il consumo di energia elettrica costituisce la principale fonte d'impatto (72,4%); seguito dall'impiego di acido solforico (25,1%). Al contrario, l'acqua di processo e il solfato ferroso presentano un'incidenza limitata (2,5% in totale). Tale risultato evidenzia che l'impatto della lisciviazione dipende principalmente dalle condizioni operative che determinano il fabbisogno energetico e dalla quantità di acido utilizzata.

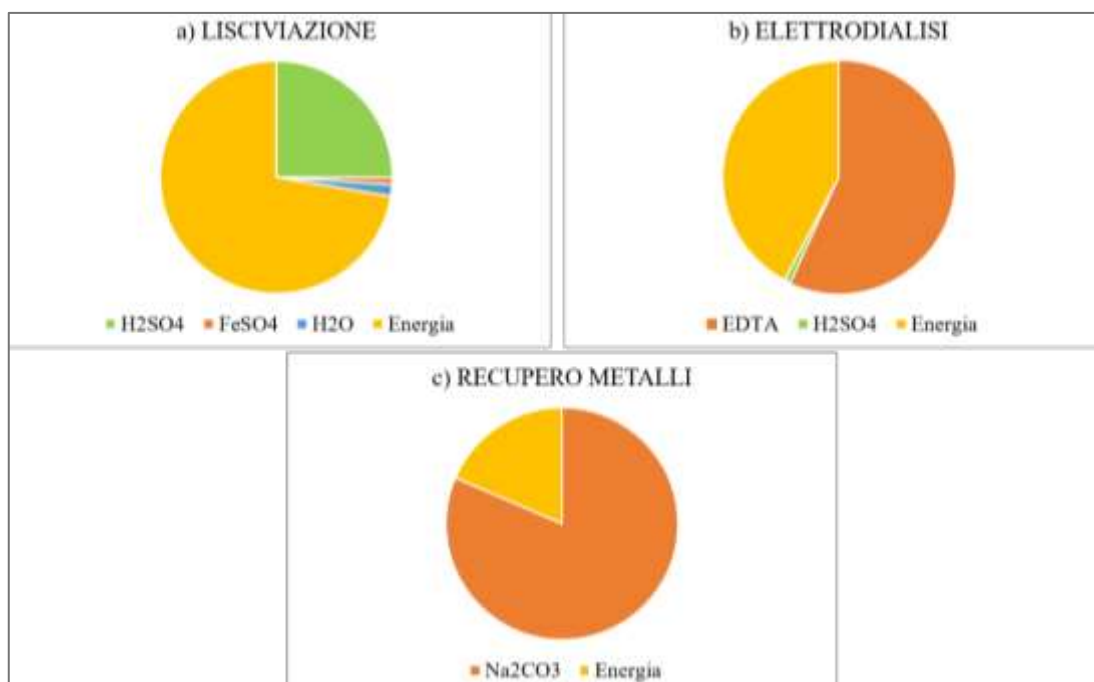


Figura 30: contributo dei fattori di ogni processo al Climate change.

Per l'elettrodialisi (Figura 30b), il contributo principale della categoria *Climate change* deriva dall'impiego di EDTA (56,9%), seguito dal consumo di energia elettrica (42,3%); l'acido solforico invece incide in piccola parte (0,8%), anche in ragione delle quantità ridotte. L'EDTA e l'energia elettrica risultano pertanto i principali *target* su cui intervenire per ridurre l'impatto di questo processo. Il primo è impiegato per la complessazione e la gestione della speciazione dei metalli, ma il suo contributo ambientale potrebbe essere ridotto mediante l'ottimizzazione del dosaggio e, in una configurazione industriale, attraverso il recupero e il riutilizzo. Il recupero dell'EDTA non è stato sperimentato in queste prove; tuttavia, la letteratura (J. Li et al., 2021) evidenzia che i sistemi elettrochimici e quelli a membrana applicati a correnti acquose contenenti complessi metallo-EDTA possono favorire la decomplessazione delle specie presenti e il recupero dei metalli dalla soluzione. Tali risultati suggeriscono la potenziale applicabilità di strategie di rigenerazione o ricircolo del composto, da verificare sperimentalmente.

Al fine di valutare le possibili strategie di ottimizzazione della fase di elettrodialisi, sono stati pertanto considerati il riciclo di EDTA (dividendo il valore sperimentale di un fattore 10, quindi 0,034 kg CO₂ eq.) e l'impiego di elettricità da fonti rinnovabili. Per la parte dell'energia è stato adottato un fattore di emissione pari a 0,011 kg CO₂ eq./kWh per l'elettricità eolica *onshore* (United Nation Economic Commission for Europe, 2021).

L'analisi di sostenibilità mostra che la sostituzione del mix energetico convenzionale con l'energia rinnovabile ridurrebbe il contributo associato all'energia da 0,25 a 0,11 kg CO₂ eq.,

pari a una diminuzione del 39%. Nel caso combinato di recupero dell'EDTA pari all'82% e all'utilizzo di energia rinnovabile, l'impatto risultante del processo di elettrodialisi non sarebbe più 0,6 kg CO₂ eq., ma 0,15 kg CO₂ eq.

Per la fase di recupero dei metalli (*Figura 30c*) i fattori che contribuiscono all'impatto nella categoria *Climate change* sono: il consumo di energia elettrica (0,17 kg CO₂ eq.), per il 18,7%, e l'utilizzo di carbonato di sodio (0,73 kg CO₂ eq.), per l'81,3%. L'elevato contributo di Na₂CO₃ deriva principalmente dal suo processo di produzione convenzionale, basato sul processo Solvay. Questo processo prevede, tra le altre fasi, la calcinazione ad alta temperatura del carbonato di calcio, che richiede energia termica e aumenta le emissioni dirette di CO₂ derivante dalla decomposizione del CaCO₃ (Wenzel et al., 2026). Il processo Solvay presenta un potenziale di riscaldamento globale pari a circa 1,26 kg CO₂ eq. per kg di carbonato di sodio, dove il principale contributo è dato dalla combustione del gas naturale, seguito dalla fornitura di NaCl e dal calore necessario al processo (Wenzel et al., 2026).

Dato che la quantità di carbonato di sodio presa in considerazione nei calcoli è stata ricavata tramite calcoli stechiometrici, una possibile strategia di riduzione degli impatti riguarda la scelta di una via alternativa per la produzione della stessa sostanza. Nello studio di Wenzel et al., 2026, viene messo a confronto il processo classico (Solvay) con nuove vie produttive elettrochimiche basate sull'impiego di NaCl e CO₂ antropogenico; in particolare, il processo basato sull'elettrolisi cloro-alcalina può raggiungere valori prossimi allo zero o leggermente negativi in condizioni favorevoli.

Questi risultati indicano che, pur mantenendo invariata la massa stechiometrica del carbonato di sodio, l'utilizzo di tecnologie alternative a minor impatto possono ridurre significativamente il contributo della fase di recupero dei metalli nella categoria *Climate change*. È tuttavia necessario considerare che i risultati relativi ai processi elettrochimici sono basati su scenari prospettici e che il processo Solvay rimane la tecnologia industriale consolidata.

Il *Climate change* è stato approfondito in modo specifico in quanto rappresenta un *hot topic* nelle attuali politiche ambientali e nella transizione energetica. Tuttavia, per avere una visione più completa della sostenibilità ambientale dei processi presi in considerazione, è stata condotta una valutazione complessiva dell'impatto ambientale mediante normalizzazione e pesatura dei risultati ottenuti in tutte le categorie previste dalla metodologia EF 3.1.

L'*Environmental Footprint*, calcolata come somma delle categorie d'impatto normalizzate e pesate e quantificata in termini di persone equivalenti (ovvero l'impatto ambientale medio di un cittadino europeo nell'arco di un anno), mostra un andamento complessivo coerente con quello osservato per la categoria *Climate change*. In particolare, il confronto tra l'impronta

ambientale ottenuta per i due scenari (*Figura 31*) evidenzia un potenziale beneficio per l'ambiente di circa 90% ottenuto grazie al processo innovativo sviluppato nel presente lavoro di tesi. Ciò dimostra che il processo di recupero studiato è nettamente più vantaggioso in termini d'impatto ambientale rispetto alla produzione primaria.

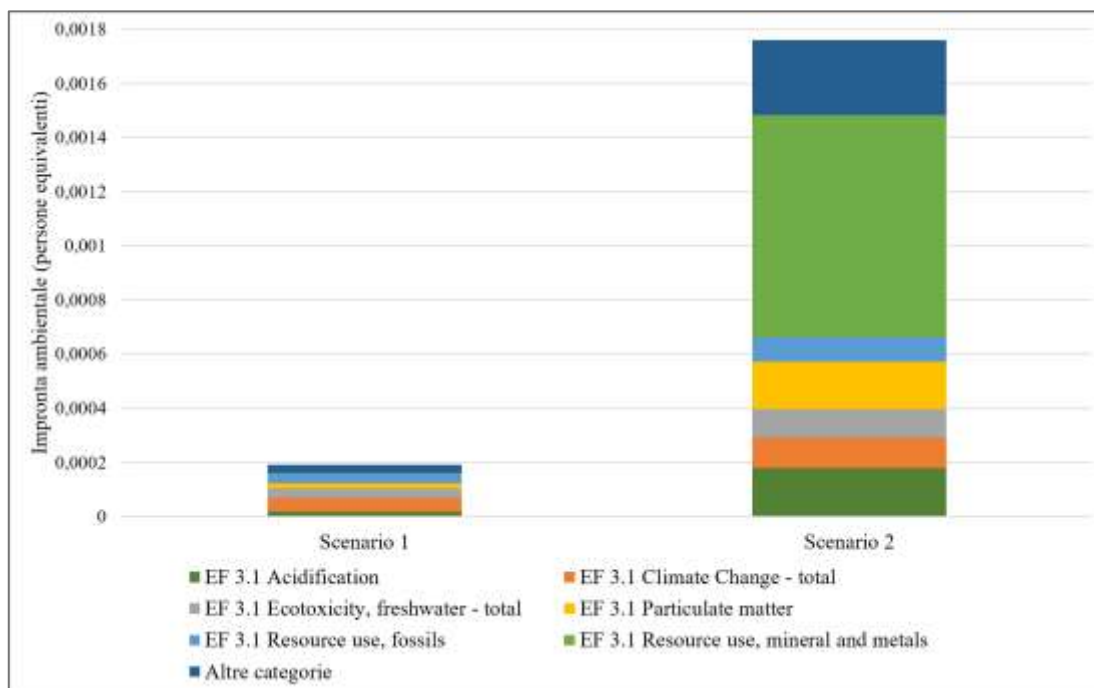


Figura 31: principali categorie d'impatto dopo normalizzazione e pesatura.

Le categorie d'impatto rappresentate nel grafico (*Figura 31*) sono quelle con valori maggiori: *Acidification*, *Climate change*, *Ecotoxicity freshwater*, *Particulate matter*, *Resource use fossils*, che contribuiscono, nello Scenario 1, rispettivamente per circa il: 9,3%, 26,6%, 18,5%, 10,3% e 18,4% al punteggio totale pesato. Queste categorie sono le più impattanti, principalmente a causa dell'utilizzo di energia elettrica, prodotta in larga parte da fonti fossili (*Climate change*, *Resource use fossils*, *Particulate matter*), e dall'impiego di reagenti chimici e di acque di processo (*Freshwater ecotoxicity*, *Acidification*). Nello Scenario 2, l'impatto sulla categoria *Resource use mineral and metals*, risulta predominante raggiungendo il 46,7%. Tutte le restanti categorie (*Eutrophication freshwater*, *Eutrophication marine*, *Eutrophication terrestrial*, *Human toxicity cancer*, *Human toxicity non-cancer*, *Ionising radiation human health*, *Land use*, *Ozone depletion*, *Photochemical ozone formation human health*, *Water use*) sono state raggruppate sotto la voce "altre categorie", in quanto nel loro complesso rappresentano circa il 15% del totale, per entrambi gli scenari.

5. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha affrontato la tematica del recupero dei metalli strategici dalle batterie al litio esauste, guardando al futuro dell'*urban mining*, dell'economia circolare e delle *critical raw materials*. Attraverso la sperimentazione di un processo idrometallurgico e la valutazione della sostenibilità ambientale (mediante LCA), è stato sviluppato e caratterizzato un processo per il recupero di litio, cobalto, manganese e nichel dalla *black mass* derivante dal pretrattamento delle batterie al litio esauste.

I risultati del lavoro dimostrano che il processo idrometallurgico sviluppato consente di recuperare efficacemente i metalli target dalla *black mass*, raggiungendo efficienze d'estrazione elevate, comprese tra l'84,5% e il 98,5%. In particolare, le rese più elevate sono state ottenute nelle condizioni operative della Prova 4, caratterizzata dalla presenza dello ione ferroso nella soluzione lisciviante e da una maggiore portata di flusso ($\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$ e $f = 5 \text{ ml/min}$). L'analisi dell'andamento della concentrazione dei metalli durante le prove ha inoltre confermato che l'aggiunta dello ione ferroso favorisce la cinetica di reazione del processo.

La valutazione d'impatto ambientale evidenzia come il processo di recupero presenti, con particolare riferimento alla categoria *Climate Change*, un profilo nettamente più favorevole rispetto alla produzione primaria dei medesimi metalli, con una riduzione delle emissioni di gas serra pari a circa il 55%, e dell'impatto complessivo di circa il 90% considerando tutte le categorie della metodologia EF 3.1, per unità funzionale considerata (1 kg di *black mass* pretrattata). L'analisi degli hotspot ha individuato le maggiori criticità nel consumo di energia elettrica e nell'impiego di specifici reagenti chimici, quali EDTA e carbonato di sodio (Na_2CO_3).

I risultati ottenuti forniscono una solida base per futuri esperimenti di ottimizzazione, volti a migliorare ulteriormente le efficienze di estrazione, ridurre il consumo di reagenti e affinare le condizioni operative delle singole fasi. Nel passaggio a scala industriale, tali criticità potranno essere ampiamente attenuate grazie al ricircolo dei reflui, al recupero e al riutilizzo dell'EDTA, all'adozione di un processo di produzione tecnologicamente più avanzato per il carbonato di sodio e alle efficienze derivanti dal funzionamento in continuo, che garantisce minori consumi energetici e la valorizzazione del residuo solido.

Nel complesso, il processo studiato dimostra un elevato potenziale per lo sviluppo di tecnologie sostenibili, contribuendo a ridurre la dipendenza da materie prime vergini e promuovendo concretamente i principi dell'economia circolare.

In un contesto europeo, caratterizzato da una forte dipendenza dalle importazioni di metalli critici e da obiettivi sempre più stringenti in termini di decarbonizzazione e autonomia

strategica, soluzione di recupero come quella analizzata in questa tesi possono rappresentare un tassello importante per la costruzione di filiere europee del riciclo delle batterie al litio, in linea con le priorità del *Green Deal* europeo e con la strategia sulle materie prime.

6. BIBLIOGRAFIA

- Aldebei, F., & Dombi, M. (2021). Mining the built environment: Telling the story of urban mining. *Buildings*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/buildings11090388>
- Alliance, E. B., & Deal, G. (2020). *Domande e risposte sul regolamento sulle batterie sostenibili*.
- ArgoLab. (2026). *Agitatori magnetici*. https://www.nuovatecnogalenica.it/wp-content/uploads/2024/06/Agitatori_Magnetici_ARGOLAB.pdf
- Baccini P., P. H. B. (2012). *Baccini P., P.H. Brunner (2012) Metabolism of the Anthroposphere - Analysis, Evaluation, Design. The MIT Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge ISBN 978-0-262-01665-0*.
- Bosecker, K. (1997). Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3–4), 591–604. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(97\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(97)00036-3)
- Bosello, V. (2024). *Sustainable processing of industrial black mass*. <https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/230744>
- Bowers, C. (2019). Matrix Effect Corrections in X-ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Chemical Education*, 96(11), 2597–2599. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00630>
- Brunori, C. (2022). Urban mining e materie prime critiche. *Focus Enea*, 56–59. <https://doi.org/10.12910/EAI2022-057>
- Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., & Fan, S. (2015). Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 38, 349–356. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>
- Commissione Europea. (2019). *Il Green Deal Europeo*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/HTML/?uri=CELEX:52019DC0640>
- Commissione Europea. (2020). *Un nuovo piano d'azione per l'economia circolare: per un'Europa più pulita e più competitiva*.

- Commissione Europea. (2023). Regolamento 2023/1542 del Parlamento Europeo e del Consiglio. *Gazzetta Ufficiale Dell'Unione Europea*, 117.
- Commissione Europea. (2025). *Valutazione della direttiva 2012/19/UE sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE)*.
- Consorzio Physis. (2024). *Miniere urbane: cosa si intende per urban mining?*
<https://consorziophysis.eu/miniere-urbane-urban-mining/>
- Corte dei Conti Europea. (2023). *Relazione speciale La politica industriale dell'UE in materia di batterie*.
- Dadé, M., Wallmach, T., & Laugier, O. (2022). Detailed Microparticle Analyses Providing Process Relevant Chemical and Microtextural Insights into the Black Mass. *Minerals*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/min12020119>
- Dalla Casa, S. (2022). Cosa sono le miniere urbane. *Zanichelli*.
- Directorate-General for Environment. (2023). *Circular economy: New law on more sustainable, circular and safe batteries enters into force*. European Commission.
https://environment.ec.europa.eu/news/new-law-more-sustainable-circular-and-safe-batteries-enters-force-2023-08-17_en
- Directorate-General for Internal Market, Industry, E. and Sme. (2023). *European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Grohol, M. and Veeh, C., Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report, Publications Office of the European Union, 2023*.
<https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- Dorella, G., & Mansur, M. B. (2007). A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of Power Sources*, 170(1), 210–215.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>
- Duan, X., Zhu, W., Ruan, Z., Xie, M., Chen, J., Ren, X., Duan, X., Zhu, W., Ruan, Z., Xie, M., Chen, J., & Ren, X. (2022). Recycling of Lithium Batteries — A Review. *Energies*.
- Ellen Macarthur Foundation. (2023). *The Circular Economy explained*.
<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy->

introduction/overview

- Energy Agency, I. (2022). *Global Supply Chains of EV Batteries*. www.iea.org/t&c/
- European Commission. (2023). *Study on the Critical Raw Material for the UE 2023 - Final Report*.
- European Court of Auditors. (2026). Critical raw materials for the energy transition - Not a rock-solid policy. *Publications Office of the European Union*.
- European Environment Agency. (2024). *Accelerating the circular economy in Europe*.
<https://doi.org/10.2800/055236>
- European Statistical Office (Eurostat). (2025). Waste statistics - electrical and electronic equipment - Statistics Explained - Eurostat. *Eurostat, 2023*(October 2025), 1–8.
https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment#Context
- European, T., & Deal, G. (2024). The von der Leyen Commission. *The von Der Leyen Commission*, (November), 1–8. <https://doi.org/10.5771/9783748918882>
- Europeo, D. E. L. P., & Consiglio, D. E. L. (2023). 28.7.2023. *2023*(2), 1–117.
- Farooq, H., & Bandyopadhyay, S. (2025). Material characterization of NMC black mass from end-of-life lithium-ion batteries for enhanced recycling strategies. *Materials Advances*, 6(21), 7866–7883. <https://doi.org/10.1039/d5ma00545k>
- Ferrara, C., Ruffo, R., Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2021). Circular Economy and the Fate of Lithium Batteries: Second Life and Recycling. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(10). <https://doi.org/10.1002/aesr.202100047>
- Fiori, E., Ventura, G., Sfridi, D., & Produzione, D. I. (2024). *STRATEGICI E CRITICI DAI DI BATTERIE E DAGLI SCARTI*. 67–70.
- Guillaume, R. (2025). Powering the EU's Future: Strengthening the EU Battery Industry. *European Parliament*, (January), 6–12.
- HDgreen. (2026). *RAEE*. <https://www.hdblog.it/green/articoli/n652915/raee-raccolta-rifiuti-elettronici-italia-2025/>

- Holcim. (n.d.). *No Title*. What Is Urban Mining. Retrieved <https://www.holcim.com/who-we-are/our-stories/what-is-urban-mining>
- ISO, I. (2006). *ISO 14040. Environmental management–Life cycle assessment–Principles and framework (ISO 14040: 2006)*.
- IStock. (2017). *Diagramma Della Batteria Degli Ioni Di Litio*.
<https://www.istockphoto.com/it/vettoriale/diagramma-della-batteria-degli-ioni-di-litio-gm825367482-133778173>
- Jacobs Jane. (1969). *The Economy of Cities*. (Random House, Ed.).
- Jegan Roy, J., Srinivasan, M., & Cao, B. (2021). Bioleaching as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(8), 3060–3069.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06573>
- Lai, X., Chen, Q., Tang, X., Zhou, Y., Gao, F., Guo, Y., Bhagat, R., & Zheng, Y. (2022). Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective. *ETransportation*, 12, 100169.
<https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100169>
- Li, J., Ma, J., Dai, R., Wang, X., Chen, M., Waite, T. D., & Wang, Z. (2021). Self-Enhanced Decomplexation of Cu-Organic Complexes and Cu Recovery from Wastewaters Using an Electrochemical Membrane Filtration System. *Environmental Science & Technology*, 55(1), 655–664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05554>
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1), 288–293.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- Li, L., Lu, J., Ren, Y., Zhang, X. X., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2012). Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 21–27.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068>
- Manivannan Sethurajan, S. G. (2021). Bioprocessing of spent lithium ion batteries for

- critical metals recovery – A review,. *Resources, Conservation and Recycling*, 165.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344920305413>
- MASE. (2024). Piano per la Transizione Ecologica. *Nase.Gov.It*.
<https://www.mase.gov.it/portale/piano-per-la-transizione-ecologica-pte->
- Mousa, E., Hu, X., Ånnhagen, L., Ye, G., Cornelio, A., Fahimi, A., Bontempi, E., Frontera, P., Badenhorst, C., Santos, A. C., Moreira, K., Guedes, A., & Valentim, B. (2023). Characterization and Thermal Treatment of the Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. *Sustainability (Switzerland)*, 15(1). <https://doi.org/10.3390/su15010015>
- Neumann, J., Petranikova, M., Meeus, M., Gamarra, J. D., Younesi, R., Winter, M., & Nowak, S. (2022). Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Advanced Energy Materials*, 12(17). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>
- Raee, C. (2024). *INDICAZIONI SULLA CLASSIFICAZIONE DEI RAEE DOMESTICI*. 0–19.
- Ren, F., Vidal, V., Campos, A., Vacandio, F., Angeletti, B., Giffard, I., Chaurand, P., Borschneck, D., Syahputra, S., Rose, J., Saadoun, I., & Levard, C. (2026). X-ray fluorescence spectroscopy for rapid identification of cathode chemistry in lithium-ion battery recycling. *Communications Engineering*, 5(1), 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s44172-026-00618-3>
- Roy JJ, Cao B, M. S. (2021). A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach. *Chemosphere*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521014168?via%3Dihub>
- Shravani S. More, S. S. M., Sandhya P. Kadam, S. P. K., & Dr. Vivekkumar K.Redasani, D. V. K. R. (2025). A Comprehensive Review of UV-visible spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutical Research and Applications*, 10(3), 114–134.
<https://doi.org/10.35629/4494-1003114134>
- Tang, Y., Zhang, B., Xie, H., Qu, X., Xing, P., & Yin, H. (2020). Recovery and regeneration of lithium cobalt oxide from spent lithium-ion batteries through a low-temperature

- ammonium sulfate roasting approach. *Journal of Power Sources*, 474.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228596>
- United Nation Economic Commission for Europe. (2021). *Life Cycle Assessment of Electricity Generation Options*. https://unece.org/sites/default/files/2021-11/LCA_final.pdf
- VACUUBRAND. (2026). *Chemistry diaphragm pump ME 1C*.
<https://shop.vacuubrand.com/en/chemistry-diaphragm-pump-me-1c-vp-3461.html>
- Valant, J. (2016). *Planned obsolescence : Exploring the issue*. (May), 7.
[http://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document.html?reference=EPRS_BRI\(2016\)581999](http://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document.html?reference=EPRS_BRI(2016)581999)
- van de Ven, J. J. M. M., Yang, Y., & Abrahams, S. T. (2024). A closer look at lithium-ion batteries in E-waste and the potential for a universal hydrometallurgical recycling process. *Scientific Reports*, 14(1), 16661. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-67507-7>
- Vranken, T. (2021). Critical raw materials in Li-ion batteries. *European Institute of Innovation and Technology - EIT InnoEnergy*, 1–5.
<https://www.innoenergy.com/media/5817/critical-raw-materials-in-li-ion-batteries.pdf?fbclid=IwAR0rPPmqfxhmapTE8vy7pW1ef-EDdn9qSWxMp0P9tjo7jBkoBPh6jaZtiwg>
- Wenzel, T., Kryk, H., Felix, S., Hampel, U., & Fogel, S. (2026). *Comparative life cycle assessment of electrochemical sodium carbonate production processes*. 365(June).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2026.121737>
- Wilke, C., Kaas, A., & Peuker, U. A. (2024). Influence of the cell type on yield and composition of black mass deriving from a mechanical recycling process of automotive Lithium-ion batteries. *Next Sustainability*, 4(February), 100050.
<https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100050>
- Xavier, L. H., Ottoni, M., & Abreu, L. P. P. (2023). A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 190, 106840. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106840>
- Xin, B., Zhang, D., Zhang, X., Xia, Y., Wu, F., Chen, S., & Li, L. (2009). Bioleaching

- mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 100, 6163–6169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.086>
- Zackrisson, M., & Schellenberger, S. (2023). *Life Cycle Assessment of Lithium-Ion Battery Recycling – The Scope-lib Process*.
- Zanoletti, A., Carena, E., Ferrara, C., & Bontempi, E. (2024). A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues. *Batteries*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/batteries10010038>
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 47(2), 259–271. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9)
- Zhang, T., Qian, Y., Zhang, C., Qian, T., & Yan, C. (2024). Critical metal recovery from spent lithium-ion batteries' leaching solution using electrodialysis technologies: strategies and challenges. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 11(22), 7775–7792. <https://doi.org/10.1039/d4qi01978d>
- Zou, Y., Chernyaev, A., Ossama, M., Seisko, S., & Lundström, M. (2024). Leaching of NMC industrial black mass in the presence of LFP. *Scientific Reports*, 14(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61569-3>

7. RINGRAZIAMENTI

A coloro che mi sono stati accanto in questo percorso lungo e articolato, fatto di grandi difficoltà e ostacoli che sembravano invalicabili, di inciampi e cadute dolorose, ma che mi hanno aiutato a rimanere sulla giusta strada, a non arrendermi e a farmi vivere tutto questo in modo più leggero.

Quelle persone sono in primis i miei genitori, che credono sempre in me, non mi giudicano mai per gli errori che faccio e sono sempre in prima linea, disponibili per qualsiasi cosa.

Ringrazio mia sorella, che mi dimostra ogni giorno come i propri obiettivi vadano raggiunti con determinazione, senza fare tante manfrine.

Ad Otto, che con i suoi bacini mi lava sempre la faccia due volte ogni mattina.

Alla mia compagna di vita e di viaggio, Marti, che con pazienza in questi tre anni ha saputo starmi accanto anche nei momenti peggiori e apparentemente senza uscita, ricordandomi, a modo suo, di muovere il culo e di non fermarmi.

A mia zia e ai miei nonni, che mi sono sempre vicini e che mi pensano ogni giorno, assicurandosi che io stia bene.

Ai miei amici più cari – loro sanno chi sono – che mi stanno accanto da anni ed anni ormai, con i quali ho condiviso tanti momenti difficili e altrettanti super divertenti, e che mi danno la certezza di esserci sempre, proprio come fratelli.

Infine, un ringraziamento anche a me stesso e un augurio al me del futuro: *“Hai fatto anche questa, che per la maggior parte del tempo sembrava impossibile. Un passo alla volta puoi fare tutto, ricordatelo”*.